

ISSN 0028-2421

Том 63, Номер 4

Июль - Август 2023



НЕФТЕХИМИЯ

www.sciencejournals.ru



СОДЕРЖАНИЕ

Том 63, номер 4, 2023

Обзор применения различных методов молекулярно-динамического моделирования для изучения свойств поверхностно-активных веществ <i>А. А. Иванова, И. Н. Кольцов, А. А. Громан, А. Н. Черемисин</i>	449
Параметр растворимости гильдебранда и его значение в научно-техническом сценарии операций по обеспечению потока <i>Gabriela Zalameña, Toni J. Lopes, Elizabete F. Lucas, Antônio C. S. Ramos</i>	471
Сравнительная характеристика распределения углеводородов в продуктах термоллиза асфальтенов, смол и кислот, выделенных из слабопреобразованной нефти месторождения Анастасиевско-Троицкое (IV горизонт) <i>Г. Н. Гордадзе, А. В. Васильева, Д. С. Вылекжанина, Г. А. Гаджиев, О. А. Стоколос</i>	485
Исследование реологических характеристик бурового раствора на водной основе в присутствии биополимеров, синтетического полимера и модифицированного природного полимера <i>Shaine Mohammadali Lalji, Syed Imran Ali, Muhammad Arqam Khan</i>	494
Нефти доманикового генотипа из отложений среднего девона Тимано-Печорской нефтегазоносной провинции <i>Д. А. Бушнев, О. В. Валяева</i>	507
Влияние старения деэмульгатора на его характеристики в синтетических эмульсиях тяжелой нефти <i>Rita de Cassia P. Nunes, Carla Michele F. Silva, Paulo Cristiano S. Rocha, Elizabete F. Lucas</i>	516
Сульфидные СоРМoV-катализаторы на основе природных нанотрубок галлуазита в гидропревращении дибензотиофена и нафталина <i>Н. А. Виноградов, В. В. Тимошкина, Е. А. Цилимбаева, Г. О. Засыпалов, А. А. Пимерзин, А. П. Глотов</i>	524
Влияние добавки хинолина на активность сформированных <i>in situ</i> NiWS-катализаторов <i>А. Ф. Зиниатуллина, Т. С. Кучинская, М. И. Князева, А. Л. Максимов</i>	534
<i>трет</i> -Бутиловые эфиры возобновляемых диолов как оксигенатные добавки к автомобильным бензинам. Часть II: Эфиры этиленгликоля и бутандиола-2,3 <i>В. О. Самойлов, Т. И. Столоногова, Д. Н. Рамазанов, Е. В. Тюрина, М. У. Султанова, В. А. Лаврентьев, С. С. Красноштанова, Е. А. Чернышева, В. М. Капустин</i>	545
Кинетическая модель и механизм жидкофазного гетерогенного гидрирования дициклопентадиена <i>В. В. Замалютин, Е. А. Кацман, О. Ю. Ткаченко, В. Р. Флид</i>	556
Влияние условий синтеза на активность палладий-медных катализаторов конверсии этанола в бутанол <i>С. А. Николаев, Д. И. Эзжелекко, А. В. Чистяков, П. А. Чистякова, М. В. Цодиков</i>	566
Гидрирование ацетилена на катализаторе Pd-Ag/сибунит: влияние последовательности нанесения предшественников активного компонента <i>Д. В. Юрпалова, Т. Н. Афонасенко, М. В. Тренихин, Н. Н. Леонтьева, А. Б. Арбузов, В. Л. Темерев, Д. А. Шляпин</i>	582
Беспламенное каталитическое горение этанола на оксидах меди, хрома и никеля <i>С. Д. Арсентьев, Р. Р. Григорян, Г. Г. Кочарян, С. Х. Степанян, Л. А. Тавадян</i>	595
Воздействие тропического климата Вьетнама на свойства синтетических пластичных смазок с уреатными загустителями <i>А. С. Лядов, А. А. Кочубеев, Ю. В. Костина, Ле Ань Туан (Le Anh Tuan), Фам Дай Зыонг (Pham Dai Duong)</i>	606
Оценка эффективности полиалкиленсульфонон в качестве компонента беззольной антистатической присадки <i>О. В. Ретина, С. В. Таразанов, П. А. Никульшин</i>	614

ОБЗОР ПРИМЕНЕНИЯ РАЗЛИЧНЫХ МЕТОДОВ МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

© 2023 г. А. А. Иванова^{1,*}, И. Н. Кольцов², А. А. Громан², А. Н. Черемисин¹

¹ Сколковский институт науки и технологий, Москва, 121205 Россия

² Газпромнефть-Технологические партнерства, Москва, 190000 Россия

*E-mail: Anastasia.ivanova@skoltech.ru

Поступила в редакцию 31 января 2023 г.

После доработки 29 июня 2023 г.

Принята к публикации 15 сентября 2023 г.

В настоящем обзоре обсуждаются теоретические основы и примеры практической реализации различных подходов и методов молекулярного моделирования в целях изучения свойств поверхностно-активных веществ (ПАВ), таких как способность уменьшать межфазное натяжение (МФН), изменять смачиваемость и вязкость растворов, для задач химического заводнения нефтяных коллекторов. Приводится сравнительный анализ достоинств и недостатков методов молекулярно-динамического моделирования. Показано, что использование методов молекулярного моделирования может в значительной степени упростить подбор ПАВ под условия месторождения и может служить потенциальной альтернативой экспериментам.

Ключевые слова: молекулярно-динамическое моделирование, поверхностно-активные вещества, межфазное натяжение, смачиваемость, вязкость, грубозернистая модель

DOI: 10.31857/S0028242123040019, **EDN:** OMVPMQ

ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Метод молекулярной динамики (МД) широко используется для изучения временной эволюции системы взаимодействующих частиц или атомов с помощью интегрирования их уравнения движения. Иными словами, метод МД позволяет рассчитать в фазовом пространстве траектории совокупности молекул и атомов. Метод полноатомной (классической) МД позволяет изучать системы, состоящие из нескольких десятков тысяч атомов на временах порядка пикосекунд (10^{-12} с). Использование других моделей, таких как грубо-зернистые (coarse-grained) позволяет увеличить шаг интегрирования, а значит и увеличить время изучения до порядков микросекунд (10^{-6} с).

Метод классической МД получил широкое применение в различных областях науки. Традиционно

с помощью этого метода изучают структуры конформации и свойства белков, липидов, различных полимеров, фазовые диаграммы систем и т.д. Однако в последнее время много работ было посвящено изучению эффектов, вызванных молекулярными или атомными взаимодействиями на границах раздела воздух/жидкость [1–4], жидкость/жидкость [5–8] или жидкость/твердое тело [9]. Таким образом, МД-моделирование стало дополнением к традиционным лабораторным экспериментам, использующимся в тех отраслях, где межфазные взаимодействия играют ключевую роль, например, при разработке нефтегазовых месторождений. Кроме того, преимуществом метода МД-моделирования является возможность изучения свойств системы в широком диапазоне внешних условий, в том числе при повышенных температурах и давлениях, что не всегда возможно в лабораторных условиях в силу сложности и опасности экспериментов.

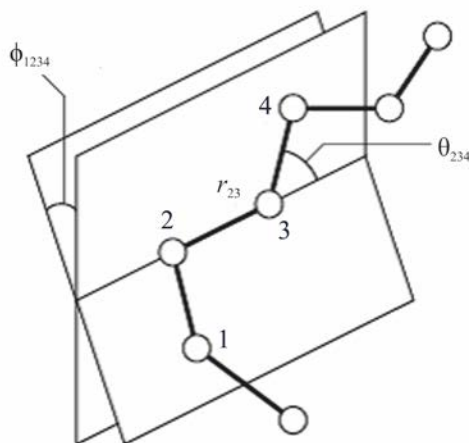


Рис. 1. Схематичное представление молекулы, иллюстрирующее определения межатомного расстояния r_{23} , угла поворота θ_{234} и угла закручивания ϕ_{1234} .

Принято считать, что моделирование служит связующим звеном между экспериментами и теорией. Это означает, что теорию можно проверить, выполнив моделирование с той же моделью, в то время как модель можно сравнить с экспериментальными данными.

Принцип МД-моделирования основан на численном решении классического уравнения движения (уравнение Ньютона), которое для атомной системы с i -компонентами может быть записано в следующем виде:

$$m_i \ddot{r}_i = f_i; \quad f_i = -\frac{d}{dr_i} U, \quad (1)$$

где f_i – сила, действующая на частицу i со стороны всех остальных частиц, $\ddot{r}_i$ – ускорение, U – потенциальная энергия, являющаяся функцией набора $3N$ атомных координат $r_N = r_1, \dots, r_N$.

Таким образом, для расчета траекторий различных молекул необходимо: выбрать метод семплинга для уравнения движения (1); задать начальные и граничные условия; задать потенциал межчастичного взаимодействия. Существует два подхода для описания МД-модели: классический и квантово-механический. Разница между ними заключается в том, что в классическом варианте атомы

рассматриваются как материальные точки, обладающие зарядом и массой; при этом внутренняя структура атома учитывается за счет определения типов атомов в силовых полях. В этом случае, взаимодействие между атомами и молекулами будет описываться формулами, содержащими ряд подгоночных параметров и имеющими эмпирический характер. Классический подход позволяет характеризовать конфигурации системы и изучать фазовые переходы и их кинетику. В квантово-механическом же подходе учитывается сложная электронная подсистема атомов, и поэтому энергетические уровни моделируемой системы и конфигурация электронных орбиталей могут быть рассчитаны. В общем случае классический потенциал взаимодействия сложных молекулярных систем включает в себя компоненты, отвечающие за межмолекулярное (ван-дер-ваальсово взаимодействие) и внутримолекулярное взаимодействие.

Схематично геометрия простой цепочечной молекулы представлена на рис. 1 с указанием параметров, входящих в уравнения потенциала. Вся информация о потенциалах взаимодействия в МД-моделировании задается в так называемых силовых полях (force-fields). В силовом поле задается набор параметров, включающий в себя равновесные значения длин связей, валентных углов, величин парциальных зарядов, силовых констант и ван-дер-ваальсовых параметров. Существующие силовые поля были созданы с помощью точных квантовых расчетов и с использованием экспериментальных данных.

В общем виде потенциал (U) может быть представлен в следующем виде:

$$U = \sum_{\text{по связям}} \frac{1}{2} k_{ij} (r_{ij} - r_o)^2 + \sum_{\text{по углам изгиба}} \frac{1}{2} k_{ijk} (\theta_{ijk} - \theta_0)^2 + \sum_{\text{по углам закручивания}} \sum_m \frac{1}{2} k_{ijkl} (1 + \cos(m\phi_{ijkl} - \gamma_m)) + \sum_{\text{кулоновский потенциал}} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \sum_{\text{vdW}} \left\{ 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \right\},$$

где $\sum_{\text{по связям}}$ моделирует потенциал растяжения-сжатия на основе закона Гука; $\sum_{\text{по углам изгиба}}$ моделирует вклад, который вносят отклонения углов между связями от равновесного значения; $\sum_{\text{по углам закручивания}}$ моделирует вклад, который вно-

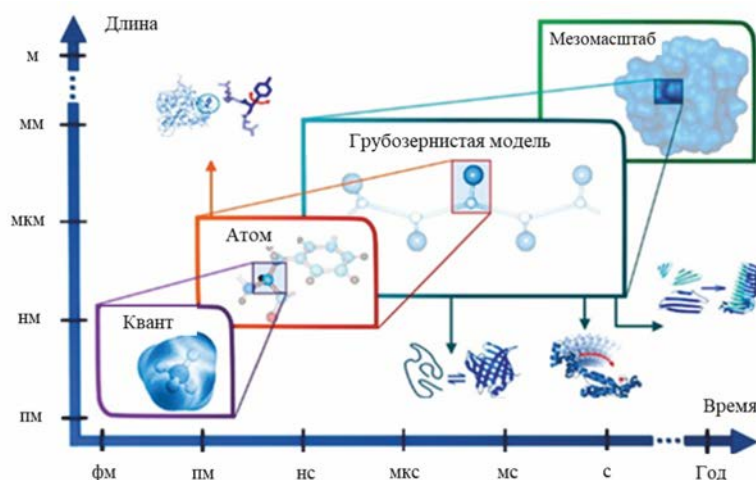


Рис. 2. Схематичное представление различных масштабов – квантовый, атомный, грубозернистый и мезомасштаб [10].

сят отклонения углов между плоскостями, в которых лежат связи, от равновесного значения; Σ_{vdW} и $\Sigma_{\text{кулоновский потенциал}}$ – потенциал Леннарда–Джонса и кулоновский потенциал (электростатическое взаимодействие), соответственно.

Взаимодействия Ван-дер-Ваальса (в форме потенциала Леннарда–Джонса), а также электростатическое (кулоновское) взаимодействие рассчитывают для атомов разных молекул или для атомов одной молекулы, но разделенных более, чем тремя связями.

В настоящее время для классического МД-моделирования многофазных систем используются пакеты программ Gromacs (Groningen machine for chemical simulations) LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator). В общем случае данные программы предназначены для расчета траекторий движения отдельных частей молекулы, представленной системой физических материальных точек, связанных набором сил. Расчеты при МД-моделировании являются ресурсоемкими; в связи с этим размер исследуемых ячеек обычно небольшой, а число частиц не превышает нескольких тысяч. Однако при расчетах с использованием GPU (графический процессор) возможно проведение полномасштабных расчетов с ячейками, содержащими несколько сот тысяч молекул воды, а также белков, число аминокислот которых может достигать несколько сот аминокислот, ДНК, связанных с белком и содержащих десятки нуклеотидов.

Стоит отметить, что метод классического МД обычно используют для изучения явлений на нано- или микромасштабах, то есть используют подходы, учитывающие свойства каждого отдельного атома системы. Данный факт ограничивает временные (нс) и линейные масштабы (нм) моделирования (рис. 2). Для того, чтобы увеличить данные масштабы необходимо уменьшить число степеней свободы. Именно для этого были разработаны подходы грубо-зернистого МД-моделирования, основанные на представлении молекулы набором частиц, которые, в свою очередь, представляют собой набор атомов (рис. 3). Метод диссипативной динамики (DPD) признан оправданным методом для моделирования грубозернистых моделей, который был разработан для моделирования сложных флюидов и представляет собой мезоскопический способ моделирования. Сравнение различных масштабов представлено на рис. 2.

ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ МЕЖФАЗНОГО НАТЯЖЕНИЯ НА ГРАНИЦЕ УГЛЕВОДОРОДЫ–РАСТВОР ПАВ

В последние десятилетия было опубликовано значительное количество исследований механизмов адсорбции молекул различных ПАВ на границе раздела жидкость/жидкость [3, 5, 12–14] с помощью методов классического МД-моделирования и диссипативной динамики. Зачастую методы МД применяются для анализа и объяснения эффектов,

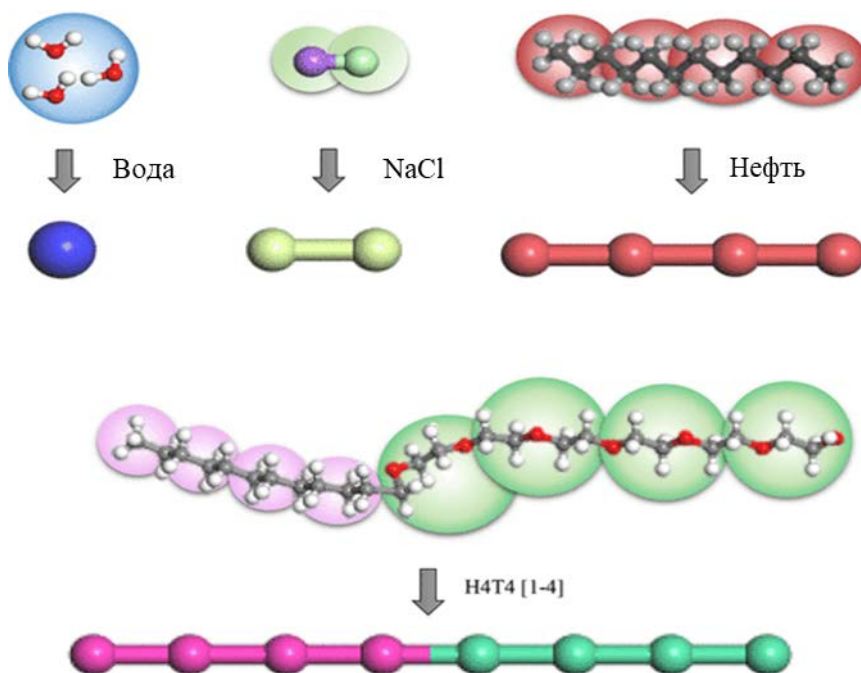


Рис. 3. Представление грубозернистой модели для различных молекул [11].

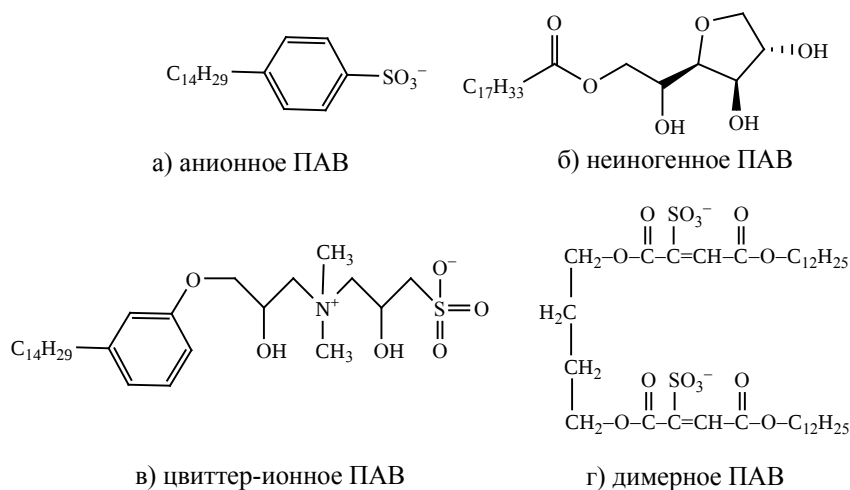


Рис. 4. Примеры классов ПАВ, использованных в работе: а) анионное; б) неионогенное; в) цвиттер-ионное, г) димерное.

наблюдаемых в экспериментах, так как позволяют изучать свойства на молекулярном уровне. Кроме того, часто в работах в качестве углеводородной фазы используют декан, так как существует много лабораторных данных о свойствах и поведении именно данного углеводорода при различных условиях, с которыми можно сравнивать результаты моделирования.

Примером работы по изучению межфазного поведения различных ПАВ (анионного, неионогенного, цвиттерионного и димерного) на границе вода–декан является работа [15]. Используемые в ней ПАВ представлены на рис. 4. Идея данной работы заключалась в проверке эффективности данных ПАВ для снижения межфазного натяжения (МФН), а также в объяснении наблюдаемых эффектов с по-

мощью МД-моделирования. Стоит отметить, что во всех работах МФН (γ) рассчитывали с использованием следующей формулы:

$$\gamma = -\frac{1}{2} \left(\frac{p_x + p_y}{2} - p_z \right) L_z,$$

где $p_{x,y,z}$ – три диагональных элемента тензора давления (оси x , y и z , соответственно), L_z – длина ячейки вдоль оси z .

Результаты моделирования показали, что наиболее эффективным ПАВ среди изученных оказался димерный (рис. 4г). При увеличении его концентрации на границе до 80 молекул, МФН уменьшилось до ультранизких значений $\sim 10^{-2}$ мН/м. Расчет толщины межфазного слоя, радиальных функций распределения, а также количества водородных связей показал, что димерный ПАВ за счет своего строения (две гидрофильные части) обладает сильной связью с молекулами воды, и поэтому межфазная граница более устойчива. Таким образом, из данной работы можно заключить, что наличие нескольких заряженных гидрофильных групп в молекуле ПАВ приводит к лучшим результатам по снижению МФН.

Считается, и это важно отметить, что для неразветвленных молекул ПАВ, у которых в углеводородном хвосте больше десяти атомов углерода, свойства на межфазной границе будут определяться структурой именно гидрофильной части ПАВ [16]. Так, например, в работе [17] было исследовано МФН на границе с додеканом трех анионных ПАВ с неразветвленными хвостами – додецилсульфат натрия (SDS), додецилбензолсульфонат натрия (SDBS) и додецилди(оксиэтилен)сульфат натрия (AES); экспериментально было показано, что способность ПАВ снижать МФН подчиняется порядку: SDS > SDBS > AES с минимальным МФН у ПАВ AES, равным 7.51 мН/м. Авторы далее использовали методы МД для объяснения данного свойства. При подсчете толщины межфазной границы для каждого ПАВ было найдено, что межфазная толщина уменьшается по порядку AES > SDBS > SDS, т.е. чем шире толщина межфазного слоя, тем лучше растворимость двух фаз, и как результат, меньше МФН. Авторы [17] объяснили это тем, что при адсорбции молекул ПАВ на границе раздела

несмешивающихся фаз, молекулы распределяются так, что гидрофобный хвост расположен в углеводородной фазе, тогда как гидрофильная часть расположена в водной. Таким образом, слой адсорбированных молекул ПАВ вносит дополнительный вклад в общую толщину межфазного слоя, которая при этом увеличивается. Действительно, толщина оказалась шире в случае ПАВ AES, у которого экспериментально было показано минимальное МФН. Так как вода – полярная молекула, то взаимодействие с ПАВ определяется за счет вклада полярных групп самого ПАВ.

В работе [17] с целью выяснения вклада различных групп авторами были также исследованы разные по строению гидрофильные части ПАВ. Так, в молекуле ПАВ SDS полярная группа представлена анионом SO_4^{2-} (четыре атома кислорода), в ПАВ SDBS – SO_3^- и дополнительное ароматическое кольцо, в AES – SO_4^{2-} и оксиэтиленовые группы. Было найдено, что число молекул в гидратной оболочке уменьшается в ряду AES > SDBS > SDS. Авторы предположили, что в AES-молекуле есть дополнительный вклад от двух оксиэтиленовых групп, которые способствуют увеличению интенсивности взаимодействия с молекулами воды, а значит и низкому МФН. Таким образом, авторы заключили, что чем больше гидрофильность неразветвленной молекулы ПАВ, тем ниже МФН.

Интересно отметить также работу [18], в которой экспериментально исследованы МФН нескольких карбоксилатных ПАВ с различным количеством этиленоксидных (ЕО) и пропиленоксидных (РО) групп на границе с разными алканами. Было найдено, что с увеличением количества групп ЕО (макс. 15) в гидрофильной части молекулы ПАВ, значения МФН увеличиваются с ультранизких значений ($\sim 10^{-2}$ мН/м) до $\sim 10^{-1}$ мН/м. В то время как большее количество групп РО (макс. 20), наоборот, способствует достижению ультранизких МФН ($\sim 10^{-2}$ мН/м). Таким образом, авторы сделали вывод, что данное поведение вызвано не гидрофильно-липофильным балансом, а скорее ориентацией молекул ПАВ на границе раздела. Поэтому авторы провели также исследования с помощью МД с целью объяснения данного предположения: было выбрано три ПАВ с одинаковым количеством групп РО (15), но разным ЕО (5–15). Схематично структура и ориентация различных молекул ПАВ пред-

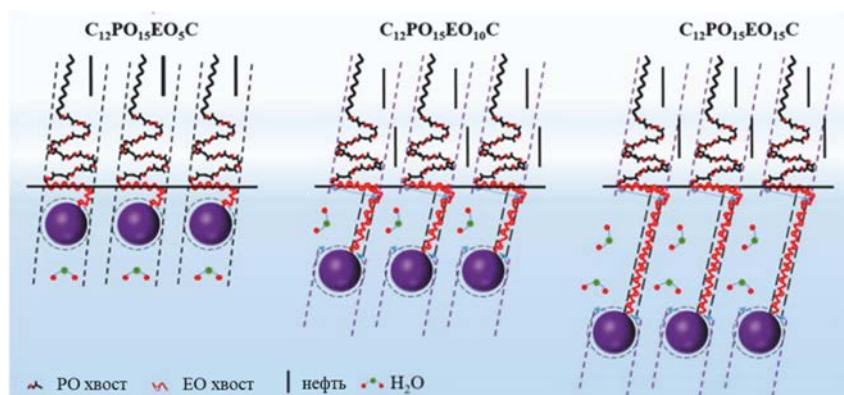


Рис. 5. Схематичное представление ориентации различных молекул ПАВ на границе вода–углеводород [18].

ставлена на рис. 5. Авторы сделали вывод, что при увеличении количества групп ЕО (>5) в молекуле ПАВ, упаковка молекул позволяет большему количеству молекул воды находиться у границы раздела, тем самым внося вклад в увеличение МФН.

Таким образом, можно заключить, что увеличение или уменьшение МФН зависит именно от строения гидрофильных групп молекул ионогенных ПАВ, находящихся на межфазной границе. Кроме того, экспериментальные данные показали, что использование только неионогенных ПАВ также не приводит к желаемому эффекту. Таким образом, как правило, неионогенные ПАВ обычно используют при пластовых условиях в качестве со-ПАВ к ионогенным для увеличения их стабильности.

Учитывая, что пластовые условия (высокая соленость, температура и давление) сильно отличаются от комнатных, существует необходимость в проведении большего количества исследований для изучения влияния пластовых свойств на эффективность ПАВ и его стабильность. Инструменты МД-моделирования позволяют рассмотреть различные эффекты, такие как повышенная концентрация солей, высокая температура и давление на уровнях атомов, и понять какая зависимость является основной. Так, в работе [19], авторы исследовали влияние одновалентных (Na^+) и двухвалентных (Mg^{2+} и Ca^{2+}) ионов, являющихся основными компонентами пластовых вод, на межфазное поведение тех же ПАВ на границе вода–декан, которые были использованы ранее (рис. 4).

Было исследовано различное количество ионов — Na^+ от 60 до 95, а Mg^{2+} и Ca^{2+} — от 30 до 65. Ав-

торы пришли к выводу, что за счет реорганизации молекул воды вследствие ион-дипольного взаимодействия добавление ионов в систему приводит к дополнительному снижению МФН на границе раздела. Кроме того, добавление ионов в систему приводит к изменению конформаций молекул ПАВ за счет экранирования электростатического взаимодействия, и, как результат, — к образованию различных агрегатов из мицелл. Также было показано, что гидратация димерного и анионного ПАВ в значительной мере зависят от присутствия катионов Na^+ , Mg^{2+} и Ca^{2+} . Тогда как неионогенные и цвиттер-ионные ПАВ слабее зависят от их присутствия, что делает данные ПАВ более устойчивыми к высокой минерализации пластовых вод. Необходимо отметить, что в данных работах не было привязки поверхностной концентрации молекул ПАВ и ионов к объемной концентрации, что затрудняет сравнение результатов с экспериментальными данными.

В работах [20] и [21] авторы изучали поведение цвиттерионных ПАВ сульфобетаинового типа (рис. 6) на границе вода–декан. Отличительная особенность данного типа ПАВ — наличие пяти гидрофильных групп, а именно: простая эфирная группа ($-\text{O}-$), первая гидроксильная группа ($-\text{OH}$), аминогруппа ($-\text{R}_4\text{N}^+$), вторая гидроксильная группа ($-\text{OH}$) и сульфонатная группа ($-\text{SO}_3^-$).

В работе [20] авторы подтвердили выбранные модели силовых полей для МД-моделирования путем сравнения с экспериментальными данными, а также изучили влияние количества молекул ПАВ на МФН (18, 50, 98, 112, 122, 128, 134, 140, 162)

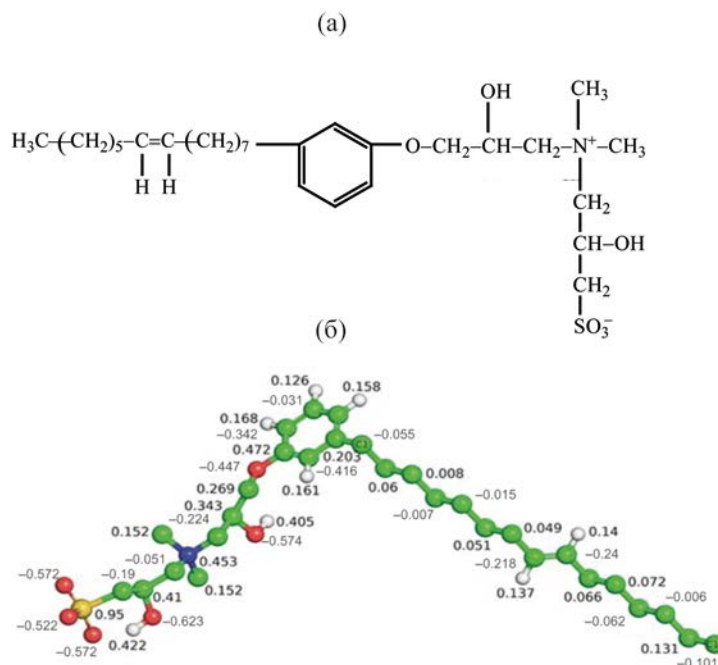


Рис. 6. Химическая структура исследуемых ПАВ: а) – химическая формула; б) – распределение зарядов в молекуле [20, 21].

вода–декан. При достижении концентрации на границе в 134 молекулы ПАВ МФН = 1.6 мН/м, что близко к экспериментальным данным – 1.9 мН/м [20]. Авторами было показано, что данное МФН соответствует критической концентрации мицеллообразования, так как при последующем повышении поверхностной концентрации ПАВ начинался коллапс монослоя на границе, свидетельствующий о метастабильном состоянии слоя из молекул ПАВ. Таким образом, для расчетной системы $5 \times 5 \times 16 \text{ нм}^3$ количество молекул данного типа ПАВ в 134 – максимум, при котором наблюдается насыщенность поверхностного слоя.

В работе [21] авторы продолжили исследование данного типа ПАВ на границе вода–декан, но уже при добавлении солей NaCl, MgCl_2 и CaCl_2 различной концентрации (0.15, 0.25 и 0.35 М) и при температурах 300, 333, 358 и 373 К. Количество молекул ПАВ было выбрано, исходя из предыдущей работы [20] и составляло 122 на каждой из границ. Было показано, что при увеличении температуры с 300 до 373 К МФН снизилось с 27.2 до 17.7 мН/м. Данный факт свидетельствует о том, что температура не оказывает отрицательного влияния на данный

тип ПАВ. Исследование влияния солей показало, что даже при максимальной концентрации (0.35 М, или 42000 мг/л), ионы распределены в водной фазе и не находятся вблизи гидрофильных групп молекул ПАВ, что позволяет считать данный тип ПАВ устойчивым и к минерализации. Кроме того, МФН при различных концентрациях солей практически не изменялось и было равно $20 \pm 1.5 \text{ мН/м}$, что очень близко к МФН ПАВ без каких-либо солей. Таким образом, авторы пришли к заключению, что за счет наличия в структуре молекулы ПАВ амино- и сульфонатных групп, гидрофильность молекулы при высоких температурах и концентрациях солей снижается не существенно, а значит данный вид ПАВ имеет устойчивость к сложным пластовым условиям. Стоит отметить, что данный тип ПАВ исследуется, например, для целей заводнения на месторождении Shengli (Китай).

Интересно отметить, что методы классической МД позволяют исследовать также влияние различной химической структуры одного и того же ПАВ на межфазной границе с целью подбора наиболее эффективного. Так, например, в работе [22] авторы исследовали ПАВ, относящиеся к группе гексаде-

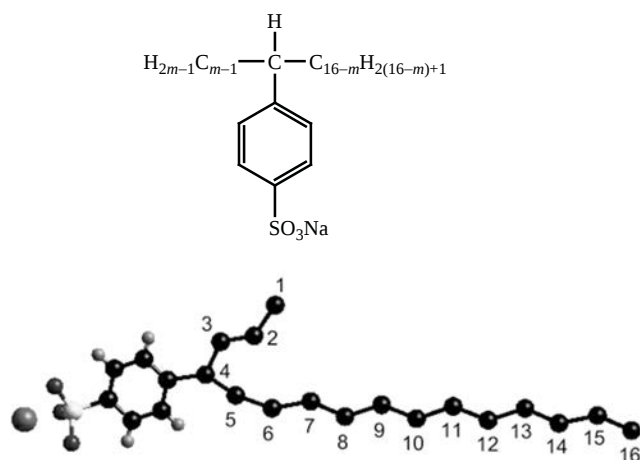


Рис. 7. Химическое строение исследуемого ПАВ. Бензолсульфонатная группа присоединена к четвертому атому углерода в молекуле ПАВ [22].

канбензолсульфонатов (рис. 7) на границе декан–вода. В своей работе авторы изменяли положение бензолсульфонатной группы и таким образом исследовали четыре ПАВ, у которых данная группа была присоединена ко 2, 4, 6 и 8 атому углерода (рис. 7). Важно отметить, что авторы не привязывали данную концентрацию к объемной, а только заключили, что работают в областях выше ККМ (критическая концентрация мицеллообразования), когда поверхностный слой считается насыщенным.

Авторами было подсчитано МФН в присутствии ПАВ с различной химической структурой. Было показано, что минимальным расчетным МФН – 8.02 ± 4.12 мН/м обладает ПАВ, у которого бензолсульфонатная группа находится у четвертого атома углерода. Данный результат хорошо согласуется с экспериментальными данными (рис. 8). При этом стоит отметить, что несмотря на то, что тренды МФН, полученные экспериментально и с помощью моделирования, совпадают, точные значения МФН отличаются. Это связано с ограничением метода МД в моделировании достаточного количества молекул ПАВ, которое бы совпадало с количеством при эксперименте. Таким образом, задача и цель МД-моделирования относится больше к исследованию поведения и ориентации молекул ПАВ на границе раздела, расчета взаимодействий

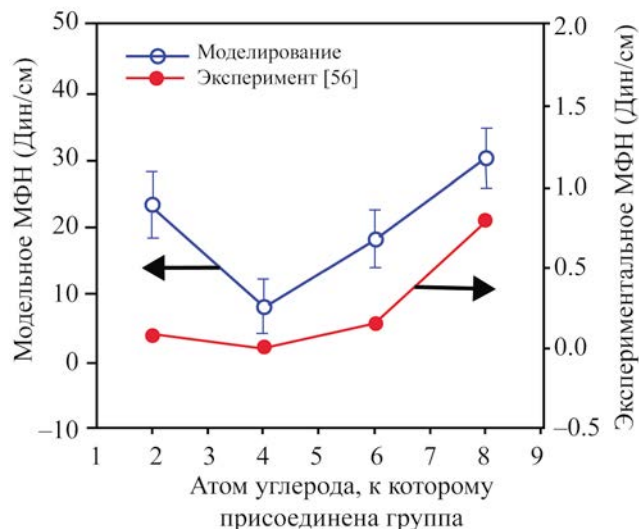


Рис. 8. Сравнение межфазного натяжения, полученного с помощью моделирования, и эксперимента в зависимости от положения бензолсульфатной группы [22].

на уровне атомов, исследования растворимости ПАВ в водной фазе, чем получение точных совпадений с экспериментальными значениями. МД позволяет получить схожие тренды и зависимости по наблюдаемым свойствам в эксперименте, а также объяснить возникающие эффекты на уровне атомов и молекул.

В данной работе также было установлено, что МФН обратно пропорционально связано с толщиной приграничного слоя – чем толще межфазная граница, тем ниже межфазное натяжение. Авторы заключили, что межфазная граница тем шире, чем больше гидрофобный хвост молекулы ПАВ имеет способность смешиваться с углеводородной фазой.

Из работы [22] можно сделать важный вывод – МД-моделирование может быть использовано как инструмент подбора структуры молекулы ПАВ с желаемыми свойствами. С помощью изменений структуры молекулы ПАВ можно подобрать наиболее подходящий результат моделирования, и далее проводить эксперимент с уже подобранным веществом.

Работа [23] представляет собой особый интерес, так как в ней авторами были исследованы методом МД два типичных ПАВ – внутренний олефинсульфонат (IOS) и α -олефинсульфонат (AOS). Данные ПАВ являются изомерами, разница между ними в

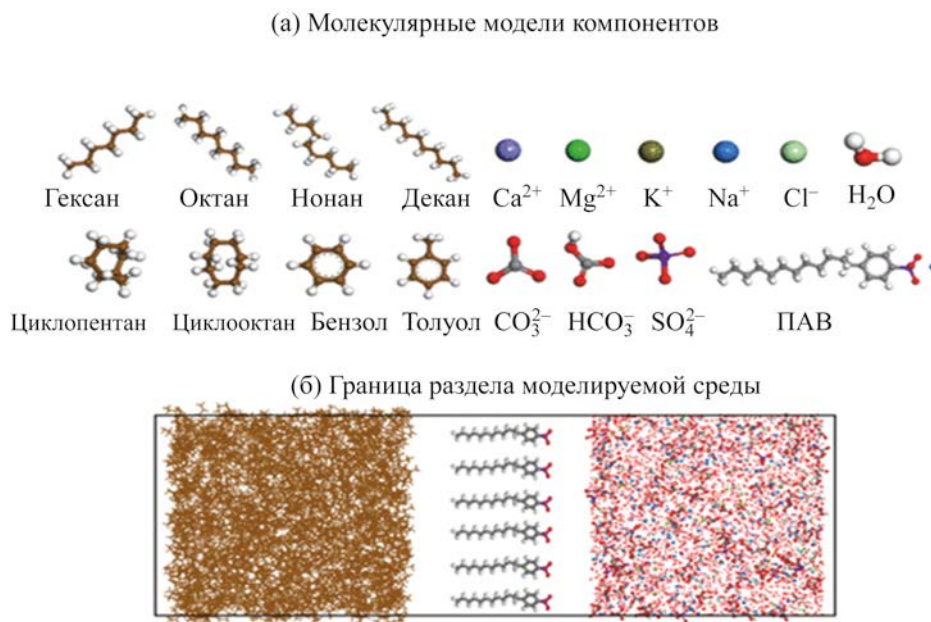


Рис. 9. Различные компоненты изучаемой системы [24].

положении гидрофильной группы в молекуле. В качестве углеводородной фазы был использован декан. В данной работе авторы исследовали МФН, ориентацию углеводородного хвоста молекул ПАВ на границе фаз, толщину межфазного слоя, а также количество водородных связей. Было показано, что IOS способен больше снижать МФН, чем AOS; т.е. молекула ПАВ с разветвленной структурой эффективнее для целей уменьшения МФН.

Важный вывод цитируемой работы – авторами было продемонстрировано, что молекулы ПАВ с разветвленной структурой могут занимать больше места на границе раздела фаз, тем самым внося больший вклад в МФН. Кроме того, углеводородные «хвосты» IOS легче растворяются в углеводородной фазе (декане), чем AOS, поскольку чем больше два вещества похожи друг на друга, тем больше вероятность, что они будут растворимы друг в друге. То есть, учитывая большую схожесть эффективной длины молекул IOS и декана, IOS обладает большей растворимостью, чем AOS. Подсчет водородных связей показал также, что их количество между гидрофильной группой ПАВ и молекулами воды больше в случае IOS, чем в слу-

чае AOS, что также говорит о лучшей растворимости IOS в водной фазе. Следует, однако заметить, что в данной работе не была исследована зависимость величины МФН от минерализации воды и температуры.

Большой интерес представляют собой работы, в которых были использованы модельные пластовые флюиды в качестве различных фаз. Так, например, в работе [24] авторами было исследовано МФН растворов анионного ПАВ (додецилбензолсульфоната натрия) на границе пластовой воды и нефти с помощью классического МД. Данные по компонентному составу нефти и воды соответствуют составу месторождения Daqing (Китай). В качестве ионов были использованы Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^{+} , Na^{+} , Cl^{-} , CO_3^{2-} , HCO_3^{-} и SO_4^{2-} . На рис. 9 представлена иллюстрация изучаемой системы.

Авторами было показано, что именно ионы кальция и натрия обладают способностью проникать в слой ПАВ и перекрывать электростатическое отталкивание между одинаково заряженными молекулами ПАВ, делая их более электронейтральными. В результате становится возможна более плотная упаковка молекул ПАВ на границе, и,



Рис. 10. Отличие двух моделей: а – атомистическое представление для классической МД; б – грубозернистое моделирование [28].

как следствие, снижение МФН. Действительно, при увеличении концентрации ПАВ с 0.15 моль/л до 0.7 моль/л МФН уменьшилось с 17.91×10^{-3} до 4.62×10^{-3} мН/м.

Важно отметить, что несмотря на наличие цифровых моделей различных компонентов нефти – асфальтенов, ароматических соединений, алканов и др. [25, 26] для изучения свойств ПАВ на межфазной границе, МД-моделирование по большей части проводится с линейными алканами в качестве углеводородной фазы. Возможно, это связано с тем, что, используя распространенные углеводороды есть возможность сравнивать свойства и эффекты с экспериментальными данными, которых достаточно для додекана, декана, октана, нонана и гептана.

Важно также отметить применение методов грубозернистого моделирования для расчета свойств ПАВ. Методы основаны на представлении молекулы набором частиц, которые, в свою очередь, представляют собой набор атомов. Так, например, в работе [27] было исследовано МФН на границе октан – водные растворы трех ПАВ (рис. 10) – анионного (додецилсульфата натрия, SDS) и двух катионных – додецилтриметиламмония бромид (DTAB) и оксида додецилдиметиламина (DDAO). В работе также было проведено сравнение с экспериментальными данными и исследовано влияние

температуры и минерализации. Было показано, что при увеличении концентрации ПАВ МФН уменьшается и минимальное значение было достигнуто для катионного ПАВ DDAO – 2.3 мН/м, что хорошо согласуется с экспериментально полученным значением – 2.9 мН/м.

Авторами [27] был выбран ПАВ SDS для проверки влияния солей различной концентрации – до 0.6М (NaCl и CaCl₂) и температуры – до 85°C. Авторы показали, что при увеличении концентрации солей и температуры МФН уменьшается; при этом для данного типа ПАВ добавление солей оказывает большее влияние, чем температура, что согласуется с экспериментальными данными.

Похожая работа была проделана авторами [28], которые для расчета МНФ на границе раздела гептадекана и различных ПАВ – анионного (SDS) и неионогенного (монододецилового эфира октаэтиленгликоля, C₁₂E₈) протестировали различные параметры грубозернистого моделирования. Интересно отметить, что авторы брали экспериментальные данные об избыточной поверхностной концентрации из литературных источников. Данная концентрация соответствует режиму, при котором граница раздела считается насыщенной молекулами ПАВ (чуть ниже ККМ) (рис. 11), и последующее изменение МФН связано не с активностью молекул на границе, а скорее с их активностью в объеме. Необходимо отметить, что основная сложность проведения моделирования в привязке к экспериментальным данным – либо отсутствие литературных данных о ККМ, либо возможности проведения тестов по определению МФН. При этом знание ККМ необходимо в процессе МД-моделирования для того, чтобы рассчитать необходимое количество молекул на границе вода–углеводород. Действительно, считается, что, когда концентрация ПАВ в растворе достигает ККМ, межфазная граница становится предельно насыщенной молекулами ПАВ и поэтому наблюдается минимальное значение МФН. На практике это означает, что все молекулы ПАВ при концентрации ККМ находятся на границе раздела. Это может быть заметно на рис. 11, в котором представлено изображение модельной ячейки в момент нахождения границы раздела фаз в состоянии насыщения молекулами ПАВ. Следующее увеличение концентрации приводит к образованию мицелл в объеме.

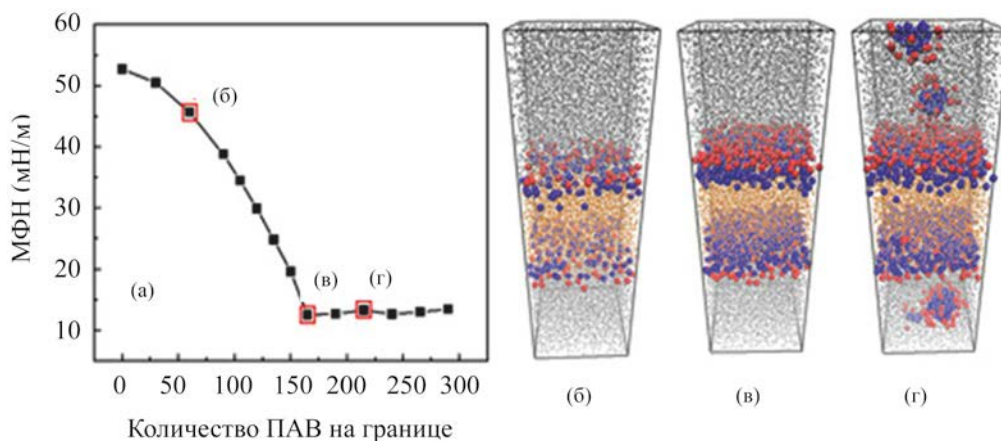


Рис. 11. Изображения модельной ячейки при разных концентрациях ПАВ: (а) – зависимость межфазного натяжения от поверхностной концентрации; модельные боксы при разных концентрациях ПАВ: б – до КМ, в – при КМ, г – выше КМ [28].

Стоит отметить, что большинство работ по грубо-зернистому моделированию посвящено скорее исследованию агрегации молекул ПАВ в объеме раствора, то есть определению КМ, чем исследованию их поведения на межфазной границе [29–31]. Преимущество такого моделирования в том, что можно исследовать КМ различных ПАВ, просто варьируя количество групп в гидрофобном «хвосте» молекулы, а также изменяя размер гидрофильной «головы», убирая или прибавляя новые группы.

Таким образом, можно заключить, что два метода моделирования – классическое МД и грубо-зернистое моделирование могут дополнять друг друга в исследованиях поведения ПАВ как на границе раздела, так и в объеме. Действительно, если исследуется новое ПАВ, для которого нет экспериментальных значений КМ, можно использовать грубо-зернистое моделирование для его определения.

Далее, зная КМ, можно рассчитать, какое количество молекул необходимо добавить на границу раздела водный раствор–углеводород. Однако тут стоит заметить, что при этом считается, что все молекулы при концентрации КМ распределены на границе раздела, а не в объеме. Данный подход позволяет привязать результаты моделирования к экспериментальным. Однако необходимо учитывать сложности, возникающие иногда при использовании такого подхода: во-первых, без экспериментальных значений проверить точность результатов

моделирования затруднительно; во-вторых, подбор параметров грубо-зернистого моделирования также должен быть проведен с привязкой на экспериментальные значения; в-третьих, сложность в описании смеси углеводородов (нефти).

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ МД-МОДЕЛИРОВАНИЯ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ СМАЧИВАЕМОСТИ ПОРОД КОЛЛЕКТОРОВ

От того, каков характер смачивания поверхности породы (гидрофильный, гидрофобный или смешанный), будет зависеть движение различных жидкостей внутри пласта-коллектора. Определение смачивающих свойств породы – важная задача для определения эффективности применения того или иного метода разработки месторождения. Определение смачивающих свойств, а также их возможное изменение, особенно важно в случае карбонатной породы. Это связано с тем, что карбонатные породы могут реагировать с различными компонентами нефти с изменением смачиваемости. Экспериментальные исследования смачивающих свойств пород имеют ряд ограничений, поэтому в последние время все чаще появляются работы по моделированию смачивающих свойств и их изменений на молекулярном уровне с помощью МД-подходов.

Стоит отметить, что в работах по МД-моделированию смачиваемость оценивается за счет разницы в углах контакта между тремя фазами – нефтью, поверхностью минерального образца и

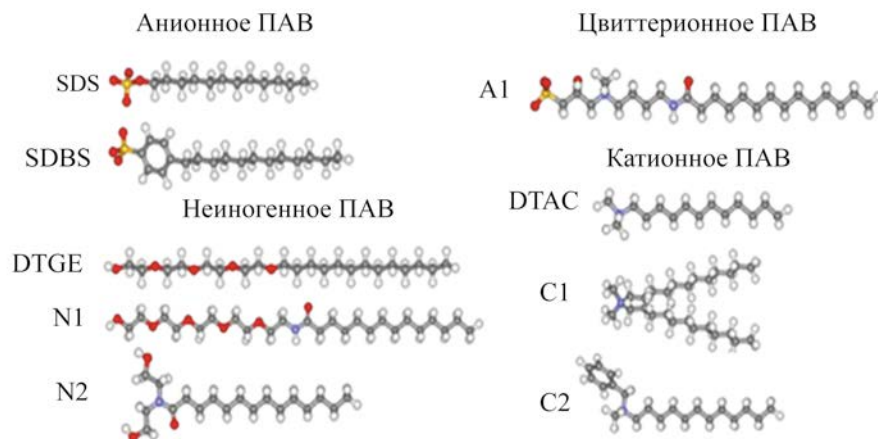


Рис. 12. Примеры используемых ПАВ – анионные, катионные, цвиттерионные и неионогенные [32].

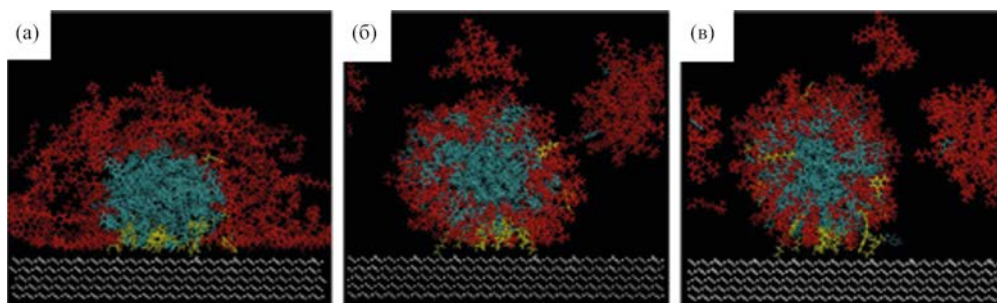


Рис. 13. Изображения эволюции взаимодействия между молекулами ПАВ и углеводородной фазой на поверхности кальцита в разное время – а) 0 нс; б) 150 нс; в) 300 нс [32]. Цвета: белый – кальцит, красный – молекулы ПАВ, желтый – молекулы кислоты, синий – углеводородная фаза.

раствором ПАВ. Так, качественно о смачиваемости можно судить по анализу траекторий в момент достижения системой равновесия; количественно можно оценить с помощью анализа распределения плотностей тех или иных компонентов системы, по радиальным функциям распределения между углеводородной фазой и поверхностью, а также с помощью расчета контактного угла с использованием программ для обработки изображений.

Так, например, в работе [32] было исследовано влияние различных типов ПАВ, включая анионные, катионные, неионогенные и цвиттерионные, на смачиваемость кальцита с помощью классического МД-моделирования. Цель работы заключалась больше в анализе взаимодействий на границе фаз, чем в подсчете количества нефти, которое можно добыть после обработки растворами ПАВ. На рис. 12 представлены примеры молекул ПАВ,

использованных в работе, концентрации которых составляли 15 мас. % во всех случаях. В качестве углеводородной фазы использовали две модельные нефти, содержащие различные компоненты – алифатические, циклические и ароматические. Различие двух нефтей заключалось в процентном содержании данных компонентов. Молекулы ПАВ моделировались в растворе NaCl, концентрация которого составляла 1.55 М или 8 мас. %.

На рис. 13 представлены результаты моделирования эффектов добавления молекул катионного ПАВ додецилтриметиламмоний хлорида (DTAB) на смачиваемость поверхности кальцита. Важное наблюдение здесь состоит в том, что при добавлении молекул катионного ПАВ происходит частичная десорбция молекул карбоновой кислоты с поверхности кальцита. Именно наличие различных карбоновых кислот в составе нефти может изме-

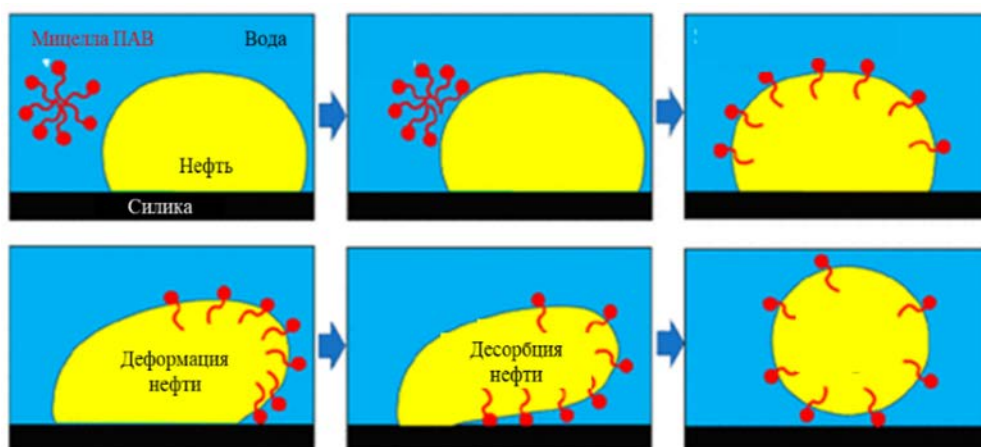


Рис. 14. Схематичное объяснение процесса изменения смачиваемости за счет десорбции капли нефти с поверхности кварца при воздействии ПАВ [34].

нить смачиваемость с изначально гидрофильной на гидрофобную [33]. Далее на адсорбированный слой из кислот могут адсорбироваться другие углеводороды из нефти, приводя к образованию различных по протяженности гидрофобных слоев на поверхности.

Таким образом, авторами было показано, что добавление ПАВ приводит к изменению смачиваемости на гидрофильную за счет способности к десорбции полярных компонентов нефти с поверхности. Авторы также исследовали способность анионных, неионогенных и цвиттерионных ПАВ к десорбции полярных компонентов с помощью расчета количества оставшихся карбоксильных групп на кальците. Было найдено, что неионогенные ПАВ обладают худшей способностью к десорбции полярных компонентов и остальных углеводородов с поверхности. Анионные ПАВ показали результаты лучше, чем неионогенные, но хуже, чем катионные. Полученные результаты авторы предложили использовать для объяснения экспериментальных эффектов по смачиванию. Так, например, слабый эффект по изменению смачиваемости кальцита при использовании неионогенных ПАВ может быть объяснен за счет тенденции молекул ПАВ к взаимодействию больше с нефтяными компонентами, чем с поверхностью. Кроме того, авторы заключили, что механизм десорбции карбоксильных компонентов с поверхности кальцита является основной причиной изменения смачиваемости поверхности (переход с гидрофобной на гидрофильную).

Кроме поверхности кальцита, другие поверхности могут быть также использованы при моделировании в классическом МД. Так, например, в работе [34] авторы исследовали механизм отсоединения капли нефти с поверхности наноканалов из α -кварца (SiO_2). Также было изучено влияние различных ПАВ – анионного (додецилбензилсульфоната натрия; SDBS и катионного (додецилтриметиламмоний бромида, DTAB) на десорбцию капли нефти с поверхности. В качестве нефти использовали модель, состоящую из ароматических фракций, асфальтенов, смол и насыщенных углеводородов. Было обнаружено, что как анионный, так и катионный ПАВ адсорбируются на капле нефти с последующим ее отрывом от поверхности. Общая схема представлена на рис. 14. Авторы разделили весь процесс на несколько стадий. На первой стадии происходит сначала образование сферических мицелл (т.к. концентрация превышает ККМ), на второй стадии молекулы ПАВ начинают контактировать с углеводородами из нефти и перераспределяться по поверхности капли в силу действия гидрофобных сил. После чего капля нефти начинает деформироваться и ее отрыв от поверхности становится наиболее энергетически выгодным.

Среди работ по исследованию смачиваемости с помощью МД интересно отметить те, которые также исследуют смачиваемость поверхности в присутствии CO_2 для целей CO_2 -захоронения. Так, например, в работе [35] авторы исследовали смачиваемость в системе вода– CO_2 –кварц. Степень

гидрофильности поверхности кварца варьировали за счет групп $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-$ на поверхности. Авторы установили, что при повышении давления гидрофильная поверхность остается практически без изменения, а вот гидрофобная становится менее смачиваема водой и больше смачиваема CO_2 . Увеличение угла смачивания с 90° до 142° считается сильным увеличением гидрофобности. Было опубликовано также множество работ [37–46] по изучению гидрофобности тех или иных поверхностей, а также возможности изменения их смачивающих свойств на более гидрофильные с помощью метода МД. Цитируемые выше работы позволяют объяснить явления, обнаруженные в ходе экспериментов, и наглядно показать эффекты, происходящие на молекулярном уровне. Так, например, принято считать, что проблема гидрофобной или смешанной смачиваемости карбонатных коллекторов вызвана адсорбцией карбоновых кислот и/или асфальтенов, содержащих карбоксильную группу $-\text{COOH}$, на поверхность карбонатов. Данное утверждение было подтверждено экспериментально в работе [36] в опытах с различными кислотами и асфальтенами. С помощью МД моделирования данный факт может быть также проверен, а также может быть найдено подходящее воздействие на породу для изменения ее смачивающих свойства на гидрофильные. С помощью МД-моделирования можно исследовать разные ПАВ при различной температуре и солености водного раствора с целью выбора оптимального ПАВ для изменения смачиваемости. В табл. 1 собраны основные данные по исследованию смачивающих свойств различных поверхностей с помощью методов МД.

Основным выводом данных работ является то, что катионные ПАВ показали большую эффективность по снижению гидрофобности карбонатных поверхностей, вызванной адсорбцией компонентов нефти с карбоксильной группой. Это объясняется тем, что электростатические взаимодействия между положительно заряженными катионными ПАВ и отрицательно заряженными карбоксильными группами доминируют над гидрофобными взаимодействиями между углеводородными хвостами анионных ПАВ и нефтяными углеводородами. Кроме того, авторы предполагают, что процесс десорбции капли нефти с поверхности, может быть обратимым, то есть возможна обратная адсорбция. Таким образом, для ее предотвращения необходи-

мо добавлять различные ионы (ионно-модифицированное заводнение) с целью перекрывания активных сайтов, на которые возможна адсорбция как компонентов нефти, так и самих ПАВ.

Кроме того, в данных работах степень смачиваемости оценивали по количеству карбоксильных групп, которые удалось десорбировать с поверхности, при воздействии ПАВ. Иными словами, чем меньше таких групп на поверхности, тем более гидрофильна такая поверхность, и наоборот, чем больше карбоксильных групп, тем гидрофобнее поверхность. Так как проблема гидрофобной смачиваемости в основном характерна для карбонатных месторождений, то большинство работ по МД моделированию посвящено изучению смачивающих свойств именно кальцита. При этом, как и в случае с изучением межфазных свойств, работ по сравнению экспериментальных и модельных результатов не много. В основном, МД моделирование используют для объяснения эффектов, полученных в эксперименте. Изучают возможные конформации молекул ПАВ на границе, исследуют возможные взаимодействия ПАВ с поверхностью и нефтью, которые ответственны за смачивающие свойства.

Необходимо отметить, что основная трудность при МД-моделировании поверхностей – правильно подобранная модель, которая реалистично бы воспроизводила реальный минерал. Много работ было посвящено созданию таких моделей [47–49]. От выбора правильной плоскости будет зависеть поверхностный заряд, потенциал, количество вакантных мест для адсорбции, которые в конечном счете и определяют смачиваемость карбонатов. Более того, существующим ограничением является невозможность моделировать несколько минералов одновременно, что сильно упрощает действительную картину породы. Иными словами, можно моделировать отдельно кальцит или доломит, но получить модель кальцита с вкраплениями доломита не получится.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА МОДЕЛИРОВАНИЯ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ВЯЗКОСТИ РАСТВОРОВ ПАВ

Вязкость растворов ПАВ играет ключевую роль при подборе ПАВ для использования в нефтедобыче. Так, в работе [50] была исследована зависимость вязкости растворов анионного ПАВ додецилсульфата натрия (SDS) в зависимости от

Таблица 1. Обобщенные результаты смачивающих свойств различных поверхностей, полученные с помощью МД-моделирования

№	Исследуемая поверхность	Использованные ПАВ	Температура/минерализация воды/углеводородная фаза	Основной результат	Ссылка
1	Доломит	Гептилтриметиламмоний хлорид (катионный), гептилсульфат натрия (анионный)	300 К/вода/гептан и каприловая кислота	Катионный ПАВ более эффективен, чем анионный для изменения смачиваемости в гидрофильную сторону	[37]
2	Кальцит	Гептилтриметиламмоний хлорид (катионный), гептилсульфат натрия (анионный)	Гептан и каприловая кислота	Катионный ПАВ более эффективен, чем анионный для изменения смачиваемости	[38]
3	Кальцит	Октилтриметиламмоний хлорид (катионный). Дополнительные ПАВ, полученные добавлением различных функциональных групп в гидрофильную часть, а также изменение длины хвоста	Гептан и каприловая кислота	Найдена оптимальная длина углеводородного хвоста ПАВ, при которой наблюдается максимальная десорбция карбоксильных групп – 7 атомов С. Показана важность правильного расчета распределения зарядов по всей длине молекулы ПАВ	[39]
4	Кальцит	Катионные ПАВ – октилтриметиламмоний бромид (C8TAB), додецил-триметиламмоний бромид (C12TAB), цетилтриметиламмоний бромид (C16TAB)	Декан, додекан, пентадекан	Экспериментально показано: наилучшим гидрофильным эффектом обладает ПАВ с более длинным углеводородным хвостом – C16TAB. Тот же самый эффект был получен с помощью МД	[40]
5	Кальцит	Неионогенные ПАВ – этоксилат вторичного спирта с 15- и 40-группами этилен оксида	25 и 50°C, только водная фаза	Показано: адсорбция ПАВ больше при повышенной температуре (50°C) и для более гидрофобного ПАВ	[41]
6	Кальцит	Ионно-модифицированная вода с ионами Ca^{2+} , CO_3^{2-} , Mg^{2+} , Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-}	300 К/каприловая кислота	Разработана новая модель кальцита. Адсорбция Ca^{2+} на поверхности приводит к последующей адсорбции SO_4^{2-} . Присутствие Ca^{2+} хуже для изменения гидрофобности поверхности, чем Mg^{2+}	[42]
7	Кварц, кальцит, доломит, сидерит	Цетилтриметиламмоний бромид (CTAB, катионное ПАВ), додецил бетаин (амфотерный ПАВ), додецил-бензилсульфонат натрия (SDBS, анионное ПАВ), жирный спирт полиоксиэтиленового эфира (неионогенный ПАВ)	348 К/додекан	Сравнение скорости отрыва модельной нефти от разных поверхностей в присутствии разных ПАВ. Показано, что основные факторы – гидрофобные взаимодействия между углеводородными «хвостами» ПАВ; взаимодействия между ПАВ и поверхностью; водородные связи между водой и поверхностью	[43]
8	Лигнит (бурый уголь)	Додецилсульфат натрия (SDS) и додецилтриметиламмония бромид (DTAB)	Водная фаза	Изучена кинетика адсорбции двух ПАВ на поверхность лигнита. Найдено: DTAB, как катионный ПАВ, более эффективен для изменения смачиваемости лигнита, чем анионное ПАВ SDS. Объяснение – разница в электростатических взаимодействиях между поверхностью и молекулами ПАВ	[44]
9	Кварцевый канал с метильными группами	Додецилбензил сульфонат натрия (SDBS, анионное ПАВ)	498 К/нефть	Моделирование отрыва молекул битума с поверхности гидрофобного кварца. Изучение процессов термического воздействия на битум	[45]
10	Каналы и нанопоры каолинита и кальцита	Додецилсульфат натрия (SDS) и цетилтриметиламмония хлорид (CTAC)	340 К/декан	Исследования вытесняющей способности ПАВ в нанопорах и каналах из каолинита и кальцита. Катионное ПАВ (CTAC) увеличивает гидрофильность поверхности	[46]

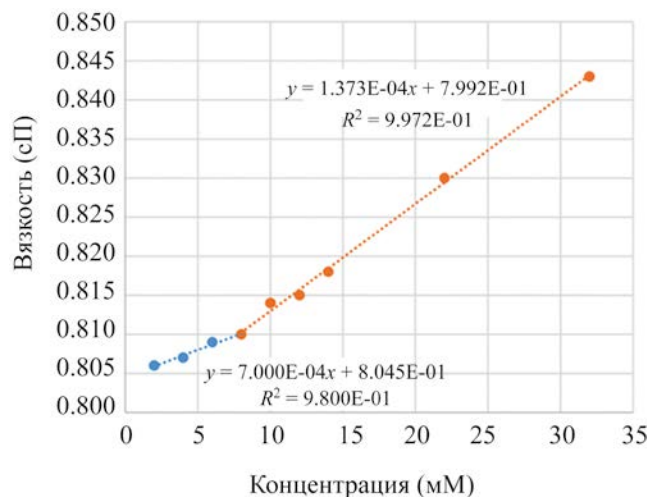


Рис. 15. Зависимость вязкости от концентрации ПАВ [50].

концентрации ПАВ. Для этой цели были использованы подходы грубозернистого моделирования, а не классической МД, так как данный метод позволяет моделировать большие размеры системы при разумном времени моделирования.

На рис. 15 представлена рассчитанная зависимость вязкости водного раствора от концентрации ПАВ. Можно заметить, что существует два режима течения в системе – ньютоновский (синяя линия) и не ньютоновский (красная линия). Такое поведение согласуется с экспериментальными данными: изменение реологического поведения происходит при концентрации ККМ, которая по экспериментальным данным составляет 8–8.5 мМ, а рассчитанное в работе – 7.9 мМ.

Авторы работы [51] исследовали вязкость растворов анионного и катионного ПАВ с помощью метода грубозернистого моделирования. Они получили хорошую сходимость результатов моделирования и экспериментов по определению ККМ из подсчетов вязкости, а именно ККМ, подсчитанное МД для анионного и катионного ПАВ составило 0.176 и 0.272 М, тогда как из эксперимента – 0.155 и 0.293М, соответственно.

Интересно отметить работу [52], в которой с помощью грубозернистого моделирования была исследована вязкость растворов катионного ПАВ – цетилтриметиламмония хлорида (СТАС), как отдельно, так и в смеси с полимером – РАМ (поли-

акриламид) и NaCl. Результаты показали, что максимальная вязкость у растворов ПАВ совместно с полимером в присутствии NaCl – около 50 мПа·с. Реологические свойства растворов и микроструктур были получены с помощью RNEMD-метода моделирования (обратная неравновесная молекулярная динамика). Данный метод также называется методом Ф. Мюлера-Плате. В этом методе в системе искусственным образом создается поток импульса, в результате которого распределение скоростей частиц в направлении z становится линейным. Вязкость жидкости вычисляется из наклона распределения скоростей и импульса, переданного системе. Данный метод часто используется для исследований реологических свойств растворов ПАВ [53] и полимеров [54] в рамках грубозернистого моделирования. Считается, что использование данного метода позволяет более точно рассчитать динамическую вязкость с учетом потока импульса. Высокую вязкость авторы объясняют образованием т. наз. внутримолекулярных зацеплений между молекулами ПАВ и полимера. При этом вязкость такого раствора выше вязкости просто раствора полимера. Таким образом, авторы считают, что добавление полимера к раствору ПАВ в значительной степени увеличивает вязкость и вязкоупругие свойства раствора, который может рассматриваться как альтернатива просто раствору полимера.

Кроме того, авторами также была показана агрегация различных молекул с образованием зацеплений (рис. 16).

Стоит отметить, что МД позволяет детально проанализировать кинетику и термодинамику агрегации, а именно зарождение и рост агрегатов, их формы и структуры, а также дает возможность рассчитать кинетические коэффициенты, связанные с коэффициентами диффузии молекул и с вязкостью раствора. Так, например, в работе [55] был проведен ряд расчетов с помощью классического МД для определения коэффициентов диффузии и размеров агрегатов, состоящих из молекул декана, анионного ПАВ (SDS) и неионогенного ПАВ (C10E6) в разных пропорциях в смеси с разными концентрациями солей (хлорид натрия и хлорид кальция). Полученные значения радиусов сферических агрегатов и коэффициентов диффузии позволили авторам оценить вязкости изучаемых растворов при помощи формулы Стокса–Эйнштейна.

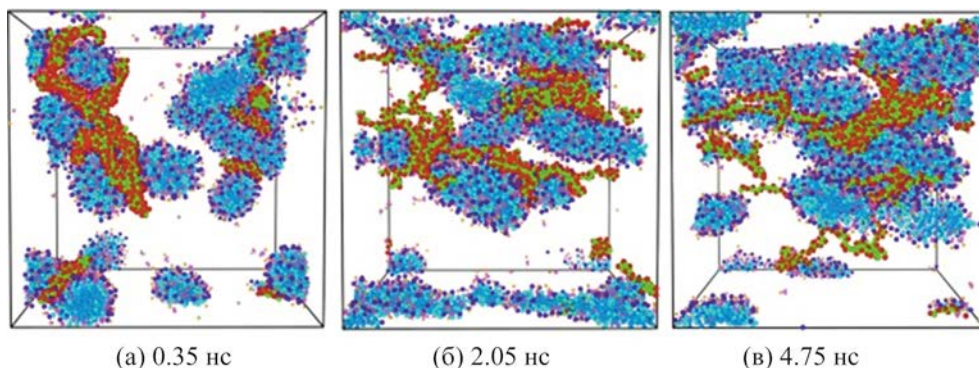


Рис. 16. Образование сферических и цилиндрических мицелл из ПАВ, а также внутримолекулярных зацеплений с полимером в разные моменты времени моделирования [52].

Авторами было рассчитано, что характерные радиусы рассмотренных агрегатов находятся в диапазоне от 16 до 31 Å, полученные коэффициенты диффузии агрегатов составили от 0.8×10^{-7} до 2.6×10^{-7} см²/с, тогда как вязкости растворов составили от 2.6 до 8.4 мПа·с. Важно отметить, что не смотря на то, что в данной работе не изучалось количество зацеплений и их влияние на вязкость системы, полученные результаты доказывают важность применения МД-моделирования в исследованиях характеристик молекулярных агрегатов ПАВ, самопроизвольно образующихся в растворах.

Несколько работ было также опубликовано по классическому МД [56–58] и грубозернистому моделированию [53, 59, 60] с целью объяснения высокой вязкости при различных концентрациях ПАВ (как отдельно, так и в присутствии солей). В данных работах моделирование было использовано для объяснения взаимодействий между различными молекулами в системе, таких как агрегация молекул ПАВ в различные мицеллы (сферические, цилиндрические или разветвленные), а также их взаимодействие и переплетение между собой. Результаты моделирования хорошо коррелируют с экспериментальными данными. Во всех работах показано, что чем больше топологических зацеплений в системе, тем больше вязкость. Основным вывод также можно сделать следующий – МД и грубозернистое моделирование является дополнением к экспериментам по определению вязкости растворов, ККМ и исследованию агрегаций молекул ПАВ или полимеров, так как позволяет изучать свойства на молекулярном уровне и визуализиро-

вать внутримолекулярные связи для объяснения многих эффектов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из обзора видно, что применение методов, как классического МД-моделирования, так и грубозернистого, привлекает интерес все большего количества ученых со всего света к изучению свойств ПАВ как на границе с углеводородами, так и с твердым телом. По результатам обзора работ могут быть сделаны следующие выводы и рекомендации.

1. В качестве углеводородной фазы по изучению МФН растворов ПАВ в основном используются линейные алканы (гептан, октан, нонан, декан, додекан, пентадекан), поскольку у авторов, занимающихся только моделированием, есть возможность сравнивать результаты и валидировать модели с экспериментальными данными. Кроме того, в основном используются ПАВ, для которых имеется много экспериментальных данных, например, катионные – додецилтриметиламмоний бромид (C12TAB), додецилтриметиламмоний бромид (DTAB), анионные – додецилбензолсульфонат натрия (SDBS) и додецилсульфат натрия (SDS).

2. Основная трудность метода – расчет количества молекул ПАВ, которое необходимо добавить в ячейку классического МД для соответствия с экспериментальными данными о концентрации. Один из вариантов решения – расчет количества молекул через концентрацию ККМ. В этом случае предполагается, что при достижении ПАВ концентрации ККМ наблюдается режим насыщения – когда все

молекулы ПАВ адсорбированы на границе раздела. Тогда можно рассчитать количество молекул на единицу площади, которая бы соответствовала экспериментальной. В случае, когда экспериментальных данных для ПАВ нет, можно воспользоваться методом DPD для изучения агрегации молекул ПАВ и определения ККМ. Однако, как уже отмечалось выше, такой подход также имеет свои недостатки.

3. В тех случаях, когда ККМ ПАВ достаточно низкие, что соответствует нескольким молекулам на границе в МД, применение МД ограничено. Добавление большего количества ПАВ будет означать режим работы уже выше ККМ, и не соответствовать экспериментальным данным. В данных случаях можно попробовать использовать методы грубозернистого моделирования, в которых используются большие объемы ячеек.

4. Методика расчета значений МФН одинакова как в классическом полно-атомном подходе, так и в грубозернистом подходе моделирования, и строится на допущении, что в системе есть две границы раздела, а также на том, что данные границы раздела перпендикулярны оси Z. Кроме того, в случаях, когда межграницный слой оказывается перенасыщен молекулами ПАВ, граница начинает искривляться, тогда использование встроенной в программы расчетной формулы для МФН невозможно.

5. Исследование смачивающих свойств породы также возможно с помощью МД. Особенно большое количество работ на эту тему посвящено исследованиям с кальцитом, поскольку это связано с острой проблемой гидрофобной смачиваемости в карбонатных коллекторах, представленных в частности кальцитом. Поэтому для данных типов коллекторов важно изучение молекулярных аспектов данной проблемы и понимание того, как можно изменить смачиваемость на более гидрофильную. Данная проблема хорошо изучена с различными ПАВ, как модификаторами смачиваемости, и показана их эффективность в зависимости от заряда ПАВ и от степени их воздействия на поверхность. Однако стоит отметить, что работ, в которых есть сравнение с экспериментальными данными или с использованием модели пластовой нефти очень мало. Возможно, это связано с тем, что МД используется главным образом в качестве инструмента для объяснения фундаментальных причин гидро-

фобной смачиваемости и ее изменения на гидрофильную.

6. Возможно создание моделей наноканалов и нанопор, моделирующих поровое пространство и распределение жидкостей (смачивающей и не смачивающей) в них. Использование таких моделей некоторых минералов позволяет более реалистично моделировать процессы, происходящие в поровом пространстве. Однако, несмотря на существенный задел в этой области, еще остается трудность в правильном подборе модели. Более того, существующим ограничением является невозможность моделировать несколько минералов одновременно, что сильно упрощает действительную картину породы. Иными словами, можно моделировать отдельно кальцит или доломит, но получить модель кальцита с вкраплениями доломита пока не удастся.

7. Методами классической МД и грубозернистого моделирования также могут быть исследованы вязкость и реологические свойства ПАВ и полимеров. Хотя стоит отметить, что таких работ немного по сравнению с изучением МФН и смачиваемости. Во всех немногочисленных работах по этому вопросу можно выделить одинаковую тенденцию, а именно чем больше зацеплений в системе, тем больше рассчитанная вязкость. Кроме того, с помощью классических и грубозернистых подходов для МД расчета вязкости, может быть определена ККМ и исследована агрегация молекул ПАВ или полимеров.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Иванова Анастасия Александровна, к.т.н., с.н.с.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2323-6297>

Кольцов Игорь Николаевич, рук. по разработке технологий,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5045-4914>

Громан Андрей Андреевич, рук. технологич. офиса МУН,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5075-9950>

Черемисин Алексей Николаевич, к.т.н., проф.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3580-9120>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gao G., Nguyen C.V., Phan C.M. Molecular arrangement between electrolyte and alcohol at the air/water interface // *J. of Molecular Liquids*. 2017. P. 859–867. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.07.083>
2. Jha N.K., Ivanova A., Lebedev M., Barifcani A., Cheremisin A., Iglauer S., Sangwai J.S., Sarmadivaleh M. Interaction of low salinity surfactant nanofluids with carbonate surfaces and molecular level dynamics at fluid-fluid interface at scCO₂ loading // *J. of Colloid and Interface Science*. 2021. V.586. P. 315–325. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.10.095>
3. Liu G., Li R., Wei Y., Gao F., Wang H., Yuan S., Liu C. Molecular dynamics simulations on tetraalkylammonium interactions with dodecyl sulfate micelles at the air/water interface // *J. of Molecular Liquids*. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.08.009>
4. Phan C.M., Nguyen C.V., Yusa S., Yamada N.L. Synergistic adsorption of MIBC/CTAB mixture at the air/water interface and applicability of gibbs adsorption equation // *Langmuir*. 2014. V. 30. № 20. P. 5790–5796. <https://doi.org/10.1021/la500721d>
5. Domínguez H. Computer simulations of surfactant mixtures at the liquid/liquid interface // *J. of Physic. Chemistry. B*. 2002. V. 106. P. 5915–5924. <https://doi.org/10.1021/jp014403c>
6. Ivanova A., Cheremisin A., Barifcani A., Iglauer S., Phan C. Molecular dynamics study of the effect of sodium and chloride ions on water–surfactant–hydrocarbon interfaces // *Chem. Physics*. 2021. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2021.111243>
7. Ivanova A.A., Cheremisin A.N., Barifcani A., Iglauer S., Phan C. Molecular insights in the temperature effect on adsorption of cationic surfactants at liquid/liquid interfaces // *J. of Molecular Liquids*. 2020. V. 299. P. 112104. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.112104>
8. Kuhn, H., & Rehage, H. Molecular orientation of monododecyl pentaethylene glycol at water/air and water/oil interfaces. A molecular dynamics computer simulation study // *Colloid and Polymer Science*. 2000. V. 278. P. 114–118. <https://doi.org/10.1007/s003960050019>
9. Bai S., Kubelka J., Piri M. Wettability alteration by Smart Water multi-ion exchange in carbonates: A molecular dynamics simulation study // *J. of Molecular Liquids*. 2021a. V. 332. P. 115830. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.115830>
10. Kmiecik S., Gront D., Kolinski M., Wieteska L., Elzbieta Dawid A., Kolinski A. Coarse-Grained Protein Models and Their Applications // *Chem. Rev.* 2016. V. 116. N 14. P. 7898–7936. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00163>
11. Goodarzi, F., & Zendejboudi, S. Effects of salt and surfactant on interfacial characteristics of water/oil systems: Molecular dynamic simulations and dissipative particle dynamics // *Ind. and Engin. Chemistry Research*. 2019. V. 58. P. 8817–8834. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b00504>
12. Cai H.-Y., Zhang Y., Liu Z.-Y., Li J.-G., Gong Q.-T., Liao Q., Zhang L., Zhao S. Molecular dynamics simulation of binary betaine and anionic surfactant mixtures at decane–water interface // *J. of Molecular Liquids*. 2018. V. 266. P. 82–89. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.06.047>
13. van Buuren A.R., Marrink S.J., Berendsen H.J.C. A molecular dynamics study of the decane/water interface // *J. of Physic. Chemistry*. 1993. V. 97. N 36. P. 9206–9212. <https://doi.org/10.1021/j100138a023>
14. Van Os N.M., Rupert L.A.M., Smit B., Hilbers P.A.J., Esselink K., Böhmer M.R., Koopal L.K. Surfactant adsorption at liquid/liquid interfaces comparison of experimental results with self-consistent field lattice calculations and molecular dynamics simulations // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 1993. V. 81. P. 217–229. [https://doi.org/10.1016/0927-7757\(93\)80249-E](https://doi.org/10.1016/0927-7757(93)80249-E)
15. Shi P., Zhang H., Lin L., Song C., Chen Q., Li Z. Molecular dynamics simulation of four typical surfactants at oil/water interface // *J. of Dispersion Science and Technology*. 2018a. V. 39. N 9. P. 1258–1265. <https://doi.org/10.1080/01932691.2017.1392319>
16. Goddard, E. D. Surfactants and interfacial phenomena // *Colloids and Surfaces*. 1989. V. 40. P. 347. [https://doi.org/10.1016/0166-6622\(89\)80030-7](https://doi.org/10.1016/0166-6622(89)80030-7)
17. Xu J., Zhang Y., Chen H., Wang P., Xie Z., Yao Y., Yan Y., Zhang, J. Effect of surfactant headgroups on the oil/water interface: An interfacial tension measurement and simulation study // *J. of Molecular Structure*. 2013. V. 1052. P. 50–56. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2013.07.049>
18. Wang Z.-S., Zhou Z.-H., Han L., Chen X., He H.-J., Zhang Q., Xu Z., Gong Q., Zhang L., Ma G.-Y., Zhang L. The mechanism for lowering interfacial tension by extended surfactant containing ethylene oxide and propylene oxide groups // *J. of Molecular Liquids*. 2022. V. 359. P. 119364. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.119364>
19. Shi P., Zhang H., Lin L., Song C., Chen Q., Li Z. Molecular dynamics study of the effect of inorganic salts on the monolayer of four surfactants at the oil/water interface // *J. of Dispersion Science and Technology*. 2018b. V. 39.

- P. 1758–1766. <https://doi.org/10.1080/01932691.2018.1462200>
20. *Xue C., Qu G., Han Y., Li S., Gao X., Ding W.* Molecular dynamics simulations of sulfobetaine-type zwitterionic surfactant at the decane/water interface // *J. of Dispersion Science and Technology*. 2016. V. 37. P. 1480–1485. <https://doi.org/10.1080/01932691.2015.1113882>
 21. *Qu G., Xue C., Zhang M., Liang S., Han Y., Ding W.* Molecular dynamics simulation of sulfobetaine-type zwitterionic surfactants at the decane/water interface: structure, interfacial properties // *J. of Dispersion Science and Technology*. 2016. V. 37. P. 1710–1717. <https://doi.org/10.1080/01932691.2015.1135400>
 22. *Jang S.S., Lin S.-T., Maiti P.K., Blanco M., Goddard W.A., Shuler P., Tang Y.* Molecular dynamics study of a surfactant-mediated decane–water interface: effect of molecular architecture of alkyl benzene sulfonate // *J. of Physic. Chemistry B*. 2004. V. 108. P. 12130–12140. <https://doi.org/10.1021/jp048773n>
 23. *Jia J., Li J., Liang Y., Peng B.* Molecular dynamics study on performance of olefin sulfonate at the decane–water interface: effect of molecular architecture // *Fuel*. 2022. V. 308. P. 122013. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.122013>
 24. *Xu Y., Wang Z., Han X., Hong J., Wang Y.* Impact of sodium dodecyl benzene sulfonate concentration on the stability of the crude oil–mineral water interfacial film: a molecular dynamics simulation study // *Energy & Fuels*. 2022. V. 36. P. 4358–4369. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.2c00457>
 25. *Ahmadi M., Chen Z.* Insight into the interfacial behavior of surfactants and asphaltenes: molecular dynamics simulation study // *Energy & Fuels*. 2020. V. 34. P. 13536–13551. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c01596>
 26. *Gao F., Xu Z., Liu G., Yuan S.* Molecular dynamics simulation: the behavior of asphaltene in crude oil and at the oil/water interface // *Energy & Fuels*. 2014. V. 28. P. 7368–7376. <https://doi.org/10.1021/ef5020428>
 27. *Alasiri H.S., Sultan A.S., Chapman W.G.* Effect of surfactant headgroup, salts, and temperature on interfacial properties: dissipative particle dynamics and experiment for the water/octane/surfactant system // *Energy & Fuels*. 2019. V. 33. P. 6678–6688. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b01740>
 28. *Vu T.V., Papavassiliou D.V.* Oil-water interfaces with surfactants: A systematic approach to determine coarse-grained model parameters // *J. of Chemical Physics*. 2018. V. 148. P. 204704. <https://doi.org/10.1063/1.5022798>
 29. *Li Y., Zhang H., Bao M., Chen Q.* Aggregation behavior of surfactants with different molecular structures in aqueous solution: DPD simulation study // *J. of Dispersion Science and Technology*. 2012. V. 33. P. 1437–1443. <https://doi.org/10.1080/01932691.2011.620897>
 30. *Anderson, R.L., Bray, D.J., Del Regno, A., Seaton, M.A., Ferrante, A.S., Warren, P.B.* Micelle formation in alkyl sulfate surfactants using dissipative particle dynamics // *J. of Chemical Theory and Computation*. 2018. V. 14. P. 2633–2643. <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.8b00075>
 31. *Mayoral E., Arcos-Casarrubias J.A., Gama Goicochea A.* Self-assembly of model surfactants as reverse micelles in nonpolar solvents and their role as interfacial tension modifiers // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2021. V. 615. P. 126244. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.126244>
 32. *Kubelka J., Bai S., Piri M.* Effects of surfactant charge and molecular structure on wettability alteration of calcite: insights from molecular dynamics simulations // *J. of Physical Chemistry B*. 2021. V. 125. P. 1293–1305. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c10361>
 33. *Ivanova A., Mitiurev N., Cheremisin A., Orekhov A., Kamyshevsky R., Vasiliev A.* Characterization of organic layer in oil carbonate reservoir rocks and its effect on microscale wetting properties // *Scientific Reports*. 2019. V. 9. P. 10667. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-47139-y>
 34. *Tang X., Xiao S., Lei Q., Yuan L., Peng B., He L., Luo J., Pei Y.* Molecular dynamics simulation of surfactant flooding driven oil-detachment in nano-silica channels // *J. of Physic. Chemistry B*. 2019. V. 123. P. 277–288. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b09777>
 35. *Liang Y., Tsuji S., Jia J., Tsuji T., Matsuoka T.* Modeling CO₂–water–mineral wettability and mineralization for carbon geosequestration // *Accounts of Chemical Research*. 2017. V. 50. P. 1530–1540. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.7b00049>
 36. *Ivanova A., Orekhov A., Markovic S., Iglauder S., Grishin P., Cheremisin A.* Live imaging of micro and macro wettability variations of carbonate oil reservoirs for enhanced oil recovery and CO₂ trapping/storage // *Scientific Reports*. 2022. V. 12. P. 1–12. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-04661-2>
 37. *Bai S., Kubelka J., Piri M.* A positively charged calcite surface model for molecular dynamics studies of wettability alteration // *J. of Colloid and Interface Science*. 2020a. V. 569. P. 128–139. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.02.037>
 38. *Bai S., Kubelka J., Piri M.* Relationship between molecular charge distribution and wettability reversal efficiency of cationic surfactants on calcite surfaces // *J. of Molecular Liquids*. 2020b. V. 318. P. 114009. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114009>

39. Bai S., Kubelka J., Piri M. Wettability alteration by Smart Water multi-ion exchange in carbonates: A molecular dynamics simulation study // *J. of Molecular Liquids*. 2021. V. 332. P. 115830. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.115830>
40. Tetteh J., Bai S., Kubelka J., Piri M. Wettability reversal on oil-wet calcite surfaces: Experimental and computational investigations of the effect of the hydrophobic chain length of cationic surfactants // *J. of Colloid and Interface Science*. 2022. V. 619. P. 168–178. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2022.03.114>
41. Das S., Khabaz F., Nguyen Q., Bonnecaze R.T. Molecular dynamics simulations of aqueous nonionic surfactants on a carbonate surface // *J. of Physical Chemistry B*. 2020. V. 124. P. 8158–8166. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c03997>
42. Bai S., Kubelka J., Piri M. Wettability reversal on dolomite surfaces by divalent ions and surfactants: an experimental and molecular dynamics simulation study // *Langmuir*. 2021. V. 37. P. 6641–6649. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.1c00415>
43. Li X., Xue Q., Zhu L., Jin Y., Wu T., Guo Q., Zheng H., Lu S. How to select an optimal surfactant molecule to speed up the oil-detachment from solid surface: A computational simulation // *Chem. Engineering Science*. 2016. V. 147. P. 47–53. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2016.03.031>
44. Guo J., Xia Y., Liu Y., Liu S., Zhang L., Li B. Microscopic adsorption behaviors of ionic surfactants on lignite surface and its effect on the wettability of lignite: A simulation and experimental study // *J. of Molecular Liquids*. 2022. V. 345. P. 117851. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.117851>
45. Ahmadi M., Chen Z. Molecular dynamics simulation of oil detachment from hydrophobic quartz surfaces during steam-surfactant Co-injection // *Energy*. 2020. V. 254. P. 124434. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2022.124434>
46. Alizadehmojarad A.A., Fazlabdolabadi B., Vuković L. Surfactant-controlled mobility of oil droplets in mineral nanopores // *Langmuir*. 2020. V. 36. P. 12061–12067. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.0c02518>
47. Duin A.C.T. van, Larter S.R. A computational chemical study of penetration and displacement of water films near mineral surfaces // *Geochemical Transactions*. 2001. V. 2. P. 35. <https://doi.org/10.1039/b105078h>
48. Durán-Álvarez A., Maldonado-Domínguez M., González-Antonio O., Durán-Valencia C., Romero-Ávila M., Barragán-Aroche F., López-Ramírez S. Experimental–theoretical approach to the adsorption mechanisms for anionic, cationic, and zwitterionic surfactants at the calcite–water interface // *Langmuir*. 2016. V. 32. P. 2608–2616. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b04151>
49. Lowry E., Sedghi M., Goual L. Molecular simulations of NAPL removal from mineral surfaces using micro-emulsions and surfactants // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2016. V. 506. P. 485–494. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.07.002>
50. Ruiz-Morales Y., Romero-Martínez A. Coarse-grain molecular dynamics simulations to investigate the bulk viscosity and critical micelle concentration of the ionic surfactant sodium dodecyl sulfate (SDS) in aqueous solution // *J. of Physic. Chemistry B*. 2016. V. 122. P. 3931–3943. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b10770>
51. Alasiri H. Determining critical micelle concentrations of surfactants based on viscosity calculations from coarse-grained molecular dynamics simulations // *Energy & Fuels*. 2020. V. 33. P. 2408–2412. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b04228>
52. Liu D., Liu F., Zhou W., Chen F., Wei J. Molecular dynamics simulation of self-assembly and viscosity behavior of PAM and CTAC in salt-added solutions // *J. of Molecular Liquids*. 2018. V. 268. P. 131–139. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.07.053>
53. Castillo-Tejas J., Alvarado J.F.J., Carro S., Pérez-Villaseñor F., Bautista F., Manero O. Rheology of worm-like micelles from non-equilibrium molecular dynamics // *J. of Non-Newtonian Fluid Mechanics*. 2011. V. 166. P. 194–207. <https://doi.org/10.1016/j.jnnfm.2010.11.009>
54. Castillo-Tejas J., Castrejón-González O., Carro S., González-Coronel V., Alvarado J. F. J., Manero O. Associative polymers. Part III: Shear rheology from molecular dynamics // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2016. V. 491. P. 37–49. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2015.11.052>
55. Volkov N.A., Eroshkin Yu.A., Shhekin A.K., Kol'tsov I.N., Tret'yakov N.Yu., Turnaeva E.A., Volkova S.S., Groman A.A. Molecular dynamics of decane solubilization and diffusion of aggregates consisting of surfactant and decane molecules in aqueous solutions // *Colloid J.* 2021. V. 83. P. 406–417. 10.1134/S1061933X21040141 [Волков Н.А., Ерошкин Ю.А., Щекин А.К., Колцов И.Н., Третьяков Н.Ю., Турнаева Е.А., Волкова С.С., Громан А.А. Молекулярная динамика солюбилизации декана и диффузии агрегатов из молекул пав и декана в водных растворах // Коллоидный журнал. 2021. V. 83. P. 406–417. <https://doi.org/10.31857/S0023291221040157>]
56. Liu Q., Ji X., Wang S., Zou W., Li J., Lv D., Yin B., Yan H., Wei X. Effect of additives on surfactant micelle shape transformation: rheology and molecular dynam-

- ics studies // *J. of Physic. Chemistry C*. 2019. V. 123. P. 2922–2932. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b10495>
57. Yan Z., Dai C., Zhao M., Sun Y. Rheological characterizations and molecular dynamics simulations of self-assembly in an anionic/cationic surfactant mixture // *Soft Matter*. 2016. V. 12. P. 6058–6066. <https://doi.org/10.1039/C6SM00759G>
58. Yu M., Mu Y., Wang G., Nasr-El-Din H.A. Impact of hydrolysis at high temperatures on the apparent viscosity of carboxybetaine viscoelastic surfactant-based acid: experimental and molecular dynamics simulation studies // *SPE J*. 2012. V. 17. P. 1119–1130. <https://doi.org/10.2118/142264-PA>
59. Peroukidis S.D., Tsalikis D.G., Noro M.G., Stott I.P., Mavrantzas, V. G. Quantitative prediction of the structure and viscosity of aqueous micellar solutions of ionic surfactants: a combined approach based on coarse-grained MARTINI simulations followed by reverse-mapped all-atom molecular dynamics simulations // *J. of Chemical Theory and Computation*. 2020. V. 16. P. 3363–3372. <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.0c00229>
60. Zhou J., Ranjith P.G. Self-assembly and viscosity changes of binary surfactant solutions: A molecular dynamics study // *J. of Colloid and Interface Science*. 2021. V. 585. P. 250–257. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.11.022>

ПАРАМЕТР РАСТВОРИМОСТИ ГИЛЬДЕБРАНДА И ЕГО ЗНАЧЕНИЕ В НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОМ СЦЕНАРИИ ОПЕРАЦИЙ ПО ОБЕСПЕЧЕНИЮ ПОТОКА

© 2023 г. Gabriela Zalamena¹, Toni J. Lopes², Elizabete F. Lucas^{3,4}, Antônio C. S. Ramos^{1,5,*}

¹ Universidade Federal do Rio Grande – Campus Carreiros, Escola de Química e Alimentos, Rio Grande, 96203-000 Brazil

² Universidade Federal do Rio Grande – Unidade Cidade Alta, Escola de Química e Alimentos,
Santo Antônio da Patrulha, 95500-000 Brazil

³ Universidade Federal do Rio de Janeiro, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais/COPPE,
Rio de Janeiro, 21941598 Brazil

⁴ Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Macromoléculas, Rio de Janeiro, 21941598 Brazil

⁵ Universidade Federal de Pelotas, Centro de Engenharias, Pelotas, 96010-440 Brazil

*E-mail: ramosacs@gmail.com

Поступила в редакцию 9 августа 2022 г.

После доработки 3 октября 2022 г.

Принята к публикации 20 апреля 2023 г.

Параметр растворимости Гильдебранда применяется в нескольких областях науки и техники, играя важную роль в новых научных разработках и практических применениях в промышленности. В данном обзоре отражается его значимость и связь с развитием исследований в области обеспечения потока, особенно в отношении тяжелых фракций нефти, таких как асфальтены, смолы и парафины. Описанные примеры иллюстрируют актуальность параметра растворимости Гильдебранда и степень участия в представляющих интерес подходах к обеспечению потока, а также показывают, что это универсальное свойство для многих новых приложений, включая разработку методов для получения более надежных значений для различных жидкостей на нефтяной основе и для теоретических разработок с целью его оценки в широком диапазоне температур и давлений.

Ключевые слова: параметр растворимости Гильдебранда, обеспечение потока, асфальтены, совместимость с нефтью, параметр флокуляции

DOI: 10.31857/S0028242123040020, **EDN:** OJAVDS

ВВЕДЕНИЕ

Параметр растворимости (δ), введенный Гильдебрандом и Скоттом в 1950 г., характеризует физико-химическое свойство, связанное с энергией межмолекулярного взаимодействия и выражающееся как функция плотности энергии когезии [1].

Известно, что любые вещества с близкими численными значениями параметра растворимости Гильдебранда являются взаимно растворимыми [2, 3], поэтому данный параметр стал основной характеристикой растворимости многих веществ. Его фактическая применимость и важность были

продемонстрированы за последние 50 лет в многочисленных научных разработках и различных отраслях промышленности [4].

Во многих работах показаны приложения в различных областях, связанные с параметром растворимости, например, при выборе полимерных растворителей [5–7], оценке смачивающих свойств смол [8], оценке смешиваемости жидкостей [9]. Таким образом, параметр растворимости вызвал большой интерес в различных секторах, что послужило мотивирующим фактором для многих исследований.

В нефтяной промышленности параметр растворимости имеет большое значение при разработке растворителей [10–12], термодинамическом моделировании для оценки образования твердых фаз путем осаждения тяжелых компонентов и при планировании нефтяных смесей [13–16].

Значительное внимание было уделено разработке новых технологий, облегчающих работу с тяжелой нефтью, в связи с увеличением спроса на высококачественные сорта топлива в условиях повышения доли низкачественной нефти [17]. Снижение образования твердых фаз за счет осаждения тяжелых фракций представляет большой интерес для нефтяной промышленности, так как это явление напрямую влияет на себестоимость продукции [15, 18, 19]. Решение данной проблемы частично связано с применением параметра растворимости нефти и ее фракций [14], однако экспериментальное определение параметра растворимости Гильдебранда у флюидов в нефтяной промышленности по-прежнему затруднительно, особенно с учетом высокой химической сложности нефтяных систем и интереса к информации в термодинамических условиях, сильно отличающихся от условий окружающей среды.

При этом развитие теоретических и эмпирических подходов оказалось очень полезным для достижения других целей: получения надежных результатов в оценке параметра растворимости и даже для определения влияния давления и температуры на это свойство [4, 9]. Для получения параметра растворимости можно использовать различные методы, в том числе экспериментальные и оценочные, однако до сих пор нет единого мнения о том, какой из них лучше [20, 21].

К числу экспериментальных методик, применяемых для определения параметра растворимости, относятся, например, методики, основанные на теплоте парообразования, сжимаемости, внутреннем давлении и коэффициенте теплового расширения [22, 23]. Калориметрическое определение энтальпии испарения (ΔH_{vap}) используется для летучих жидкостей и применяется в не прямых экспериментальных методах исследования растворимости твердых веществ, таких как полимеры и лекарственные препараты, в широком диапазоне растворителей [3, 21, 23]. Для определения этого параметра широко используются методы спектроскопии в

ближней ИК-области [24–26], УФ- и видимой областях спектра [27, 28], спектроскопии ядерного магнитного резонанса [29, 30].

В целом за счет растущего интереса к параметру растворимости в последние годы появилось много теоретических разработок и новых практических приложений. Поэтому целью данной работы стало представление обновленных данных о новых границах и проблемах параметра растворимости Гильдебранда в нефтяной промышленности, способное охватить текущее состояние в этом секторе.

ПАРАМЕТР РАСТВОРИМОСТИ ГИЛЬДЕБРАНДА И ЕГО ЗНАЧЕНИЕ

Математическое определение параметра растворимости Гильдебранда представляется уравнением [1]

$$\delta = \left(\frac{E_c}{V_m} \right)^{1/2} = c.e.d.^{1/2}, \quad (1)$$

где δ – параметр растворимости Гильдебранда; E_c – энергия когезии на моль; V_m – молярный объем; $c.e.d.$ – плотность энергии когезии. Энергия когезии представляет собой энергию, необходимую для удержания молекул жидкости на заданном межмолекулярном расстоянии, и является функцией термодинамического состояния. Энергия когезии в объеме, занимаемом молекулой, зависит от плотности энергии когезии ($c.e.d.$).

Таким образом, уравнение (1) определяет параметр растворимости как функцию плотности энергии когезии ($c.e.d.$). При этом известно, что два вещества с численно близкими параметрами растворимости Гильдебранда взаимно растворимы, что устанавливает критерий качественной и количественной растворимости между веществами.

Широко используемая альтернатива для расчета параметра растворимости Гильдебранда у жидкостей состоит в том, чтобы приблизить энергию когезии к работе фазового перехода. В общем случае энергия когезии может быть записана как энергия парообразования (ΔU_{vap}) [3]:

$$\Delta E_{\text{coes}} \cong \Delta U_{\text{vap}}. \quad (2)$$

Таблица. Параметр растворимости (δ_i) и параметры Хансена (δ_d , δ_p и δ_h) некоторых веществ

Вещество	δ_d , МПа ^{1/2}	δ_p , МПа ^{1/2}	δ_h , МПа ^{1/2}	δ_i , МПа ^{1/2}
Вода*	15.5	16.0	42.3	47.8
Этанол*	15.8	8.8	19.4	26.5
Гептан*	15.3	0.0	0.0	15.3
Бензол*	18.4	0.0	2.0	18.5
Нефть А**	23.2 ± 0.4	—	—	—

Данные взяты из статей: *Hansen (2007) [34] и **Ramos с сотр. (2013) [13].

Полная энергия парообразования (ΔU_{vap}) может быть представлена как функция теплоты парообразования (ΔH_{vap}) [3]:

$$\Delta U_{\text{vap}} = \Delta H_{\text{vap}} - RT. \quad (3)$$

RT в уравнении (3) представляет собой работу расширения, и на практике им можно пренебречь, потому что он существенно меньше теплоты парообразования. Таким образом, полная энергия испарения может быть аппроксимирована энтальпией испарения, подстановка которой в уравнение (1) позволяет записать параметр растворимости Гильдебранда в виде уравнения

$$\delta = \left(\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{V_m} \right)^{1/2}. \quad (4)$$

Согласно уравнению (4), для данного вещества в жидком состоянии можно рассчитать параметр растворимости Гильдебранда, зная молярный объем и энтальпию парообразования вещества, и именно этот способ применяется во многих работах для определения параметра растворимости Гильдебранда для различных веществ в жидком состоянии [3, 7–9, 21, 23, 31, 32].

Фактически уравнение (4) состоит из приближения, позволяющего практически вычислить параметр растворимости чистых веществ. Однако существуют и другие способы получения энергии когезии, в том числе влияние давления на когезию жидкости [22].

Применимость уравнения (4) связана также с тем, что для многих представляющих интерес веществ не всегда имеются данные об энтальпии па-

рообразования в зависимости от T и P , особенно при рассмотрении смесей. В этих случаях можно использовать методы оценки теплоты парообразования для чистых веществ, в частности, уравнение Клаузиуса–Клапейрона [33].

В 1960-х гг. С.М. Hansen [3] предложил разделить энергию когезии на различные составляющие, включая дисперсионное взаимодействие (δ_d), полярное взаимодействие (δ_p) и взаимодействие при образовании водородной связи (δ_h). Таким образом, получаются индивидуальные параметры растворимости для каждой составляющей, а суммарный параметр растворимости определяется выражением [3, 7, 8, 21]:

$$\delta = c.e.d.^{1/2} = \sqrt{\delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2}. \quad (5)$$

Параметры δ_d , δ_p , и δ_h могут быть оценены из теоретических разработок, таких как использование теории групп. Согласно исследованиям [8], параметр растворимости по групповому вкладу определяется с помощью хорошо обоснованных физических и теоретических принципов, однако его применение обычно утомительно и требует много времени, а способ разделения молекулы для оценки может привести к неубедительным результатам.

Обычные единицы параметра растворимости Гильдебранда, встречающиеся в научной литературе, выражаются в МПа^{1/2} или (Дж/см³)^{1/2} [8, 34]. В таблице приведены данные по значениям параметра растворимости и параметров Хансена для некоторых чистых соединений и для смеси (нефть А) [13, 34].

С момента появления в 1950 г. параметр растворимости Гильдебранда имеет большое значение в теоретических и экспериментальных разработках,

а также с прикладной точки зрения, помогая при разработке различных промышленных операций и решений. В результате имеются многочисленные сообщения об исследованиях и приложениях, в которых использовался параметр растворимости. Ниже представлено краткое описание некоторых более поздних приложений из научной литературы.

Hansen [34] исследовал использование параметра растворимости в лакокрасочной промышленности. По мнению автора, можно было создавать покрытия на водной основе, смешивая их с другими растворителями и твердыми компонентами и наблюдая различия в параметрах растворимости веществ. Этот фактор был также связан автором [34] с лучшим пониманием поведения биологических систем, которые содержат белки с компонентами, имеющими параметры растворимости, слишком высокие для растворения в воде. Hansen пришел к выводу, что параметр растворимости будет по-прежнему полезен, по крайней мере, в течение следующих 50 лет, и что новые приложения будут связаны в основном с контролем над поверхностными явлениями.

В последнее время параметр растворимости больше связан с новыми разработками в области поверхностных явлений. В работе Yu и Hou [35], например, была изучена корреляция между свободной поверхностной энергией и параметром растворимости, а также ее применение в материаловедении. В исследовании Velasco с сотр. [36] была использована корреляция между параметрами растворимости и поверхностной энергией для моделирования степени функционализации полистирола в различных органических растворителях. В работе Cai с сотр. [37] синтезировали смолу в присутствии инертных порообразователей в качестве разбавителей для оценки влияния параметра растворимости на структуру смолы. Doohar и Dixon в своей работе [20] определили возможные методы обработки для улучшения дисперсии и межфазной связи в композитных материалах с использованием параметра растворимости.

В исследованиях, представляющих интерес для фармацевтической промышленности, параметр растворимости Гильдебранда применяли в работе Bustamante с сотр. [6] для прогнозирования высвобождения различных лекарственных препаратов из гидроксипропилметилцеллюлозы (ГПМЦ). В ра-

боте He с сотр. [38] также исследовали параметр растворимости с этой целью и пришли к выводу, что он имеет решающее значение в регулировании высвобождения лекарственного средства в биомедицинском применении, позволяя веществу оказывать воздействие избирательно, не достигая нежелательных клеток, органов или тканей.

В работе Sotomayor с сотр. [39] использовали параметр растворимости для оценки поведения анальгетического пироксикама в смесях этанола и воды, а в работе Cárdenas с сотр. [40] с помощью этого параметра оценивали растворимость таких соединений, как сульфаниламид, сульфацилпиримидин и сульфаметизол в смесях пропиленгликоля и воды. Такие исследования иллюстрируют важность параметра растворимости для химической промышленности.

В частности, для нефтяной промышленности этот параметр изначально имел большое значение при термодинамическом моделировании для оценки образования твердых фаз при осаждении асфальтенов. Термодинамический подход основан на теории Флори–Хаггинса, в которой параметр растворимости Гильдебранда представляет собой входную информацию и устанавливает критерий осаждения. Эта теория была адаптирована для нефти с предположением, что асфальтеновая фракция является растворенным веществом, а нефть, не содержащая асфальтенов, – растворяющей средой. Впоследствии возникли новые интересы и приложения параметра растворимости, некоторые из них описаны далее.

ПАРАМЕТР РАСТВОРИМОСТИ В НЕФТЯНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ И ОБЕСПЕЧЕНИИ ПОТОКА

Процесс добычи, переработки и транспортировки нефти из различных источников может столкнуться с рядом проблем. С технологической точки зрения нефтяную промышленность можно считать передовой, однако многие рутинные операции заслуживают лучшего научного описания, помогающего принимать более эффективные решения для обхода проблем. На программы по минимизации негативного воздействия на разных стадиях добычи нефти направляются значительные средства.

В последние годы существенно увеличилось количество работ, связывающих параметр раствори-

мости Гильдебранда нефтяных флюидов с темами, представляющими интерес для промышленности, особенно в исследованиях тяжелых фракций нефти [30, 41, 42].

Отложение тяжелых фракций нефти, таких как асфальтены, смолы и парафины, работа со смесями нефти разной природы и меры, направленные на обеспечение потока¹, предполагающие закачку флюидов в пласты, применение химических добавок различного назначения и растворителей для промывочного оборудования, в дополнение к конкретным требованиям других отраслей, являются операциями, при проведении которых оценка параметра растворимости Гильдебранда может способствовать более четкому планированию принятой стратегии. Одна из основных задач нефтяной промышленности – снижение воздействия, вызванного отложениями тяжелых органических фракций, таких как парафины, асфальтены и смолы (тяжелые фракции нефти – HFP), которые естественным образом встречаются в нефти и доля которых, физическое состояние и полидисперсность зависят от природы нефти [43, 44]. Эти проблемы широко известны и описаны в литературе, и в зависимости от их масштабов они могут увеличить расходы по проекту и снизить эффективность работы. Образование и последующее отложение твердых фаз могут происходить во время эксплуатации из-за изменения термодинамических условий, таких как температура, давление и состав, а это вызывает снижение проницаемости породы коллектора, стабилизацию водонефтяной эмульсии, снижение эффективности теплообменников, приводя к засорению реакторов и к неполному разделению нефтяных фракций, что оказывает большое экономическое влияние на нефтяную промышленность [15, 18, 19].

Прогнозирование, предотвращение, смягчение последствий и устранение органических отложений или других явлений, которые влияют на пропускную способность производственной системы, имеют решающее значение, учитывая значительные расходы на операционные программы для минимизации создаваемых воздействий. Отложения

влияют на операции по обеспечению безопасности потока и на ряд операций на нефтеперерабатывающем заводе, таких как хранение или смешивание жидкостей. Для удовлетворения конкретных потребностей в транспортировке и хранении жидкостей на нефтеперерабатывающем заводе или при разработке растворителей используются смеси, соответствующие стратегиям, принятым для обеспечения потока. Исследованию образования твердых веществ тяжелыми фракциями посвящено множество работ [13–16, 30, 45].

Выяснилось, что практические меры, принятые в программах по предупреждению, контролю и рекультивации земель месторождений, недостаточны и не дают однозначного ответа. Данное открытие послужило поводом для большого количества исследований в области науки о нефти, направленных на выяснение механизмов агрегации асфальтенов и того, как изменения в системе могут способствовать их осаждению из нефти [46]. Этот комплекс мер, однако, не сразу отвечает прагматичным запросам рынка, на практике многие рутинные операции на платформах и нефтеперерабатывающих заводах выполняются в экстренном порядке.

Асфальтены являются основными компонентами нефти с большим потенциалом образования отложений. Это полиядерные ароматические соединения, содержащие в своей химической структуре гетероатомы, такие как кислород, азот, сера, ванадий и никель др. [15]. Они представляют собой класс молекул с высокой полидисперсностью и составляют самую тяжелую фракцию нефти. Асфальтены склонны к самоагрегации, что может привести к их дестабилизации и последующему осаждению в нефти. В исследованиях, упоминаемых в литературе, рассматривали различные аспекты в попытке лучше понять механизмы, которые способствуют их удалению из нефтяной фазы и последующему осаждению [15].

Исследования асфальтенов учитывают некоторые характеристики, которые отличают их от других компонентов нефти, такие как растворимость, межфазная активность и коллоидальное поведение. Показано, что эти характеристики обосновывают свойства и поведение асфальтенов при различных подходах, особенно в работах, связанных с образованием отложений.

¹ Обеспечение успешного и экономичного потока углеводородов из резервуара в точку продажи.

Экспериментальные и теоретические исследования продемонстрировали, что на осаждение/отложение асфальтенов влияет несколько факторов, а именно: давление, температура, характеристики используемых смесей, свойства и количество осаждающих реагентов [47]. В теоретических исследованиях сделаны попытки предсказать осаждение асфальтенов с помощью термодинамических и/или коллоидных подходов.

Термодинамический подход наиболее применим для прогнозирования осаждения асфальтенов и основан на предположении, что это явление обратимо и что осаждение происходит при низком содержании асфальтенов в твердой фазе в растворе (нефти).

На практике такое поведение применяется относительно параметра растворимости Гильдебранда, основанного на теории Флори–Хаггинса [48]. Модель предполагает, что асфальтены представляют собой монодисперсные макромолекулы в нефти, ведущие себя аналогично полимерам в водном растворе, в работе Moreira [49] предлагается адаптация этой теории к системе «нефть–асфальтены»:

$$\Phi_a = e^{\left[\frac{v_o}{v_a} - 1 - \frac{v_a}{RT} (\delta_o - \delta_a)^2 \right]} \quad (6)$$

Уравнение (6) представляет собой один из способов выражения термодинамического моделирования на основе теории Флори–Хаггинса для системы «нефть–асфальтены», в котором объемная доля асфальтенов в твердой фазе (Φ_a) представляется как функция разности между параметрами растворимости асфальтенов (δ_a) и параметром растворимости нефти (δ_o), являющимся разностным критерием возникновения осадка.

Однако модели по-прежнему ограничены первоначально изученными сортами нефти, и это ограничение может быть объяснено природной сложностью асфальтенов, отсутствием лучшей концепции физической модели асфальтенов в нефти и экспериментальными трудностями наблюдения за физико-химическими свойствами асфальтенов и нефти [49–51]. Согласно работе Santos с соотр. [16], оценить результаты моделирования параметра растворимости нефти сложно, так как они получены по уже приведенным в литературе параметрам в

целом, что затрудняет оценку качества результатов без использования экспериментальных испытаний на совместимость.

Растворимость позволяет дать наиболее точное определение асфальтенов, имеющих сложную химическую структуру [26].

Институт нефти в «Стандартных методах анализа и испытаний нефти и сопутствующих продуктов» определяет асфальтены как аморфное твердое вещество, имеющее цвет от темно-коричневого до черного, которое осаждается при добавлении избытка *n*-гептана и растворяется в толуоле или бензоле при нагревании (IP143/84 от 1989 г.) [52]. Так, асфальтены различаются по параметрам растворимости [53, 54] и, согласно выводам, приведенным в работе Thomas [55], становятся неустойчивыми при изменении растворимости или растворяющей способности окружающей среды. Как упоминалось ранее, это может быть вызвано изменениями давления, температуры и состава нефти на некоторых стадиях технологического процесса, таких как закачка растворителя для добычи нефти, операции с закачкой газа или смешение различных сортов нефти в скважинах, трубопроводах и при загрузке нефтеперерабатывающих заводов [55]. При нестабильности асфальтенов начинается их осаждение и накопление [26], что может способствовать засорению проточных каналов, низкой производительности оборудования [30], неполному разделению нефтяных фракций [19] и даже дезактивации катализатора в результате образования нефтяного кокса [56].

Важно подчеркнуть, что проблема осаждения асфальтенов в трубопроводах и нефтеперерабатывающем оборудовании усугубляется при уплотнении легкой нефти в процессе добычи из пластов, а также при использовании источников нефти с высоким содержанием асфальтенов [30, 54]. Это является одним из факторов, благодаря которому агрегации и отложению асфальтенов уделяется все более пристальное внимание в научно-технической среде во всем мире [57, 58].

Такие методы определения начала осаждения асфальтенов как оптическая микроскопия и спектроскопия в ближней инфракрасной области спектра (или БИК-спектроскопия) широко применяются и постоянно совершенствуются [59, 60]. Согласно работе Moncada с соотр. [30], для пони-

мания фазового поведения, физико-химических свойств и стабильности асфальтенов требуются новые и более практичные методы определения характеристик, способные обеспечить новые исследования о процессе флоккуляции. В работе Енаут с сотр. [26] отмечено, что важно разработать надежные, прямые и недорогие инструменты для исследования процесса осаждения, агрегации и отложения асфальтенов, чтобы эти исследования могли подтвердить разработку методов оценки ингибиторов осаждения.

В исследовании Rogel [61] представлена теоретическая оценка параметра растворимости Гильдебранда для различных асфальтенов в зависимости от некоторых экспериментально определенных структурных параметров, таких как молярная масса, отношение числа атомов водорода к числу атомов углерода (H/C), количество гетероатомов (кислород, сера и азот) и ароматичность (показатель, связанный с количеством ароматических атомов углерода). Фракции асфальтенов с меньшей молярной массой показали более низкий параметр растворимости и, следовательно, более высокую растворимость в нефти по сравнению с асфальтенами с большей молярной массой. Такая оценка изначально предсказывает выделение асфальтеновых фракций и сборку молекулярной структуры, что в принципе предполагает несколько экспериментальных методик. Некоторые из них, такие как определение молярной массы асфальтенов, значения которых до сих пор вызывают споры в литературе [62], приводят к оценочным результатам для параметра растворимости.

В Бразилии, в связи с недавним открытием новых месторождений с большим производственным потенциалом, нефтяной промышленности придется принять стратегии смешивания сортов нефти из разных источников. Операции по смешиванию сортов нефти направлены на облегчение потока в данной зоне добычи, чтобы привести характеристики нефти к требованиям конкретной технологической установки или увеличить общий объем добычи на скважинах с низкой производительностью [63].

Смесь различных сортов нефти или конкретного сорта нефти с другими флюидами считается совместимой, когда асфальтены удерживаются в нефтяной фазе, без образования твердых фаз в процес-

се осаждения или флоккуляции [13]. Смешивание несовместимых сортов нефти может спровоцировать нежелательное осаждение асфальтенов, что может отразиться на производственных процессах. Таким образом, исследования, связанные с совместимостью сортов нефти, т. е. с прогнозированием выпадения асфальтенов за счет воздействия смеси сортов нефти, оказались весьма актуальными для снижения эксплуатационных рисков [13, 16, 50, 64].

Это прогнозирование совместимости сортов нефти различного происхождения, а также их последующей стабильности при смешивании может быть выполнено с использованием параметра растворимости Гильдебранда [65]. Как упоминалось ранее, этот параметр асфальтенов и нефти характеризует свойство, которое трудно определить экспериментально из-за внутренних характеристик систем. По данным, представленным в работе Anisimov с сотр. [44], определение вышеупомянутого параметра в растворах асфальтенов еще более осложняется тем, что асфальтеновая фракция представляет собой непрерывное распределение различных групп молекул, где каждая группа следует своей специфической кинетике осаждения.

В последнее время в исследованиях использовалось понятие параметра флоккуляции асфальтенов [30], являющееся эталонным значением параметра растворимости Гильдебранда, применяемое к сортам нефти независимо от их природы и представляющее собой предельное условие растворимости асфальтенов [66, 67].

Процесс осаждения асфальтенов (ОР) начинается, когда разница между параметрами растворимости асфальтенов и нефти достигает критического значения (параметр флоккуляции), и обычно выражается как отношение объема *n*-гептана к массе нефти [16]. Это условие определяется стандартом IP143/84 [52], который дает лишь рабочее определение асфальтенов в зависимости от их растворимости. На практике оказывается, что некоторый образующийся осадок может быть связан с другими компонентами нефти. Параметр ОР представляет собой порог осаждения асфальтенов и условие в этой точке, при котором применяется концепция параметра флоккуляции асфальтенов. Начало осаждения асфальтенов рассматривается в правиле смешения (уравнения (2) и (3)) параметров растворимости, в котором одним из компонентов являет-

ся нефть, а другим – флокулянт, в общем случае *n*-гептан [13, 68]:

$$\delta_m = \sum_i^n \delta_i \Phi_i, \quad (7)$$

где δ_m – параметр растворимости Гильдебранда смеси; *n* – общее количество компонентов; *i* – компонент; δ_i – параметр растворимости Гильдебранда; Φ_i – молярная доля компонента (приблизительно равная объемной доле).

Учитывая смесь нефти и *n*-гептана в начале осаждения асфальтенов, уравнение (7) можно записать в виде уравнения (8). При условии, что относительные количества нефти находятся в начале осаждения асфальтенов, параметр смеси достигает параметра флокуляции асфальтенов:

$$\delta_{\text{флос}} = \delta_p \Phi_p + \delta_{n\text{-heptane}} \Phi_{n\text{-heptane}}, \quad (8)$$

где $\delta_{\text{флос}}$ – параметр флокуляции асфальтенов; δ_p и $\delta_{n\text{-heptane}}$ – параметр растворимости нефти и *n*-гептана; Φ_p и $\Phi_{n\text{-heptane}}$ – объемная доля нефти и *n*-гептана.

Приняв заданное значение параметра флокуляции асфальтенов, можно, таким образом, рассчитать параметр растворимости сортов нефти, поскольку другие переменные известны.

Для определения параметров растворимости нефти применялось правило смеси, основанное на гипотезе о том, что асфальтены, независимо от природы нефти, выпадают в осадок при том же численном значении параметра растворимости, что и у параметра флокуляции [68]. Существует несколько работ, в которых использовались разные методы и достигались разные, но очень близкие значения параметров флокуляции. Согласно работе Hirschberg с сотр. [69], параметр флокуляции асфальтенов находится в узком диапазоне, нижний предел которого составляет 16.0 МПа^{1/2}, что очень близко к значению 15.2 МПа^{1/2} у *n*-гептана, что подтверждает нерастворимость асфальтенов в *n*-гептане. Значение 16.0 МПа^{1/2} также согласуется со значением, используемым в модели совместимости нефти [68], которое составляет 16.2 МПа^{1/2}.

Стабильность асфальтенов в нефти до сих пор недостаточно изучена, поэтому использование

параметра флокуляции является наиболее популярным и показательным способом определения стабильности фракции асфальтенов в нефти [14]. Модель совместимости нефти – инструмент, основанный на параметре флокуляции асфальтенов в нефти, который отвечает потребности в нефтяном секторе в качестве альтернативы для прогнозирования осаждения асфальтенов в нефтяных смесях на нескольких нефтеперерабатывающих заводах Бразилии. Следует также отметить, что модель совместимости нефти охватывает разработку экспериментальных методик для получения параметров растворимости в сортах нефти с низким содержанием асфальтенов, что является условием, при котором экспериментальное определение параметра ОР иногда невозможно. Создана база данных параметров растворимости более сотни бразильских сортов нефти, однако при определении каждого из них параметр флокуляции асфальтенов применялся исключительно как постоянная величина.

В более широком смысле совместимость сортов нефти представляет интерес не только при добыче путем смешения нефти, но и при смешивании любых жидкостей на нефтяной основе, например, при переработке нефти.

В работе Camargo [70] показано наличие асфальтенов в образцах шлама из резервуаров для хранения нефти. Этот материал (шлам) оказался очень сложным, содержащим органические компоненты, связанные с неорганическими, такими как вода и различные соли. Однако присутствие в шламе твердых асфальтенов позволяет оценить операции смешения в резервуарах-хранилищах сортов нефти с разными характеристиками, где даже присутствие других фаз, таких как водная, может создать условия для осаждения асфальтенов, роста и накопления шлама. Хотя исследование механизма образования шлама не являлось целью работы, стало ясно, что в зависимости от пропорции сбросов новых сортов нефти в резервуар, содержащий нефть с низкими параметрами растворимости, может вызывать осаждение асфальтенов. Этот вывод подчеркивает важность параметра растворимости при хранении нефти для загрузки нефтеперерабатывающих заводов.

Каждый нефтеперерабатывающий завод имеет свою схему переработки, подразумевающую несколько операций и продуктов для обеспечения

рынка энергетическими и неэнергетическими нефтепродуктами. Многие из производимых жидкостей могут смешиваться по причинам логистики, транспортировки и потребностей рынка. Следовательно, операции смешивания должны подвергаться точной оценке, чтобы поддерживать уровень растворимости конечного продукта в пределах технических требований. Таким образом, анализ параметра растворимости различных жидкостей является важной информацией, помогающей разрабатывать стратегии смешивания на нефтеперерабатывающих заводах.

В статьях, опубликованных Lucas E.F с сотр. [71–73], параметр растворимости Гильдебранда являлся фундаментальным свойством для изучения взаимодействия полимерных добавок с асфальтовыми фракциями и/или парафином. Исследование проводили экспериментально на моделях и в нефти для выявления потенциальных ингибиторов или диспергаторов образования твердой фазы путем осаждения асфальтенов, парафинов или того и другого. Растворимость полимера и параметры растворимости среды, в которой он будет использоваться, напрямую влияют на его свойства и взаимодействие с парафинами. Аналогичным образом изменение параметра растворимости среды влияет на агрегатное состояние асфальтенов, а также на кристаллизацию парафина и свойства полимера [74]. Оценивая параметр растворимости смесей растворителей, можно получить модель, воспроизводящую поведение фаз асфальтенов в данном сорте нефти, что облегчает более фундаментальные исследования явления стабилизации осадка [75, 76].

Параметр растворимости также является основой для оценки способности нефти растворять асфальтены либо путем добавления чистого вещества, либо путем смешивания различных сортов нефти [65, 77]. Флокулирующее или стабилизирующее действие полимера связано с его параметром растворимости и, следовательно, с растворимостью полимера в данной среде [78, 79]. Взаимодействие в нанокompозитах и между полимерами и глинистыми минералами определяет эффективность ингибирования отложения асфальтенов и адсорбции асфальтенов в резервуарах [80, 81].

Осаждение асфальтенов в пластовых условиях имеет другой характер при оценке в условиях окружающей среды, что должно быть напрямую связа-

но с изменением параметра растворимости в зависимости от давления и температуры [82]. В связи с важностью изучения параметра растворимости нефти и ее фракций с помощью микрокалориметрии была разработана методика, позволяющая установить диапазоны параметра растворимости, в которых эти соединения растворимы. Параметр растворимости можно рассматривать как среднее значение параметров в нижнем и верхнем пределах растворимости [14]. Параметры растворимости также были определены из математических уравнений, исходя из начальной точки осаждения асфальтенов, вызванного титрованием *n*-гептаном [62].

Эти исследования позволили выявить ингибиторы осаждения асфальтенов и парафинов, изучить морфологию кристаллов парафинов, влияние добавок на механизмы роста кристаллов, влияние агрегатного состояния асфальтенов на образование кристаллов парафинов, кинетические эффекты и др.

ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ ПАРАМЕТРА РАСТВОРИМОСТИ ГИЛЬДЕБРАНДА В ОПЕРАЦИЯХ ПО ОБЕСПЕЧЕНИЮ ПОТОКА

В последние годы применение параметра растворимости Гильдебранда в исследованиях нефтяной промышленности значительно расширилось, особенно в подходах, связанных с операциями обеспечения потока. Некоторые приложения включают определение параметра растворимости Гильдебранда нефти, нефтепродуктов, закачиваемых флюидов, полимерных добавок и модельных систем растворителей с помощью теоретических работ или экспериментальных методов. Поэтому продолжается процесс поиска лучшего понимания явлений, связанных с поведением жидкостей на нефтяной основе и, следовательно, большего вклада в стратегическое планирование, эффективность процессов и решения для принятия оперативных мер во время добычи. Поскольку параметр растворимости Гильдебранда напрямую отражает растворимость, связанную с эффективностью многих распространенных процессов в отрасли, можно предсказать, что должны появиться новые разработки, придающие параметру большее значение. Пример восполнения пробела связан с необходимостью оценочных и/или экспериментальных ме-

тодов определения параметра растворимости нефти и закачиваемых флюидов в пластовых условиях, поскольку в настоящее время такое определение ограничено практически лишь условиями на поверхности.

ВЫВОДЫ И НОВЫЕ ЗАДАЧИ ПО ИСПОЛЬЗОВАНИЮ ПАРАМЕТРА РАСТВОРИМОСТИ ГИЛЬДЕБРАНДА В НЕФТЕДОБЫЧЕ

Данная статья посвящена объяснению определения параметра растворимости, данного Гильдебрандом, и растущего интереса к нему с момента его появления, его важности в исследовательских приложениях и в повседневной работе в нефтяной промышленности, в основном на примере работ, в которых пристальное внимание уделялось характеристикам тяжелых фракций нефти. В литературе описано несколько других исследований, связанных с параметром растворимости жидкостей на нефтяной основе, в том числе недавние работы с новыми приложениями. Например, совсем недавно было показано, что необходимость оценки параметра растворимости флюидов в пластовых условиях способствует разработке передовых стратегий добычи нефти, что может стать одной из новых задач при проведении операций по обеспечению потока воды.

Методы определения параметра растворимости жидкостей на нефтяной основе в данном обзоре подробно не рассматривались, но можно заметить, что многие значения, приведенные в использованной литературе, получены из прогнозных оценок, что придает им более качественный характер. Тем не менее, сложный химический состав жидкостей на нефтяной основе, трудности экспериментальной реализации и достоверность результатов заставляют высоко ценить исследования новых экспериментальных подходов к их определению, в том числе влияния давления и температуры.

Таким образом, на основании многочисленных исследований можно сделать вывод о большом значении параметра растворимости, в том числе для удешевления операций в нефтяном секторе, и необходимости учитывать его в дальнейших научных исследованиях и разработках производственных операций.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Финансирование данной работы осуществлялось в рамках программ CNPq (303583/2019-3), CAPES (финансовый код 001) и FAPERJ (E-26/200.974/2021).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов. Это заявление удостоверяет, что все авторы просмотрели и одобрили представляемую рукопись. Гарантируем, что данная статья является оригинальной работой авторов. Мы гарантируем, что статья не была опубликована ранее и не рассматривается на предмет публикации в другом месте. От имени всех соавторов полную ответственность за представленные материалы несет автор, отвечающий за переписку. Мы подтверждаем тот факт, что все авторы, перечисленные на титульном листе, внесли значительный вклад в данную работу, прочитали рукопись, подтверждают достоверность и законность данных и их интерпретации и соглашаются на их отправку в Journal of Petroleum Chemistry (Журнал «Нефтехимия»).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Gabriela Zalameña, ORCID: <https://orcid.org/0009-0007-0788-8830>

Toni J. Lopes, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6210-4508>

Elizabete F. Lucas, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9454-9517>

Antônio C.S. Ramos, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0756-3204>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hildebrand J.H., Scott R. The solubility of nonelectrolytes. Reinhold Pub. Corp. New York, 1950.
2. Prausnitz J.M., Lichtenthaler R.N., Azevedo E.G. Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria. 3rd ed. Prentice Hall PTR. New Jersey, 1999.
3. Hansen C.M. 50 Years with solubility parameters—past and future // Prog. Org. Coat. 2004. V. 51. P. 77–84. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2004.05.004>
4. Alavianmehr M.M., Hosseini S.M., Akbari F., Moghadasi J. Predicting solubility parameter of molecular fluids //

- J. Molecular Liq. 2015. V. 211. P. 560–566. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.07.068>
5. Rai N., Wagner A.J., Ross R.B., Siepmann J.I. Application of the TraPPE force field for predicting the Hildebrand solubility parameters of organic solvents and monomer units // *J. Chem. Theory Comp.* 2008. V. 4. P. 136–144. <https://doi.org/10.1021/ct700135j>
 6. Bustamante P., Navarro-Lupi3n J., Pe3a M.A., Escalera B. Hildebrand solubility parameter to predict drug release from hydroxypropyl methylcellulose gels // *Int. J. Pharm.* 2011. V. 414. P. 125–130. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2011.05.011>
 7. Gharagheizi F., Eslamimanesh A., Mohammadi A., Richon D. Group contribution-based method for determination of solubility parameter of nonelectrolyte organic compounds // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2011. V. 50. P. 10344–10349. <https://doi.org/10.1021/ie201002e>
 8. Code J.E., Holder A.J., Eick J.D. Direct and indirect quantum mechanical QSPR Hildebrand solubility parameter models // *QSAR Comb. Sci.* 2008. V. 27. P. 841–849. <https://doi.org/10.1002/qsar.200710158>
 9. Alavianmehr M.M., Hosseini S.M., Mohsenipour A.A., Moghadasi J. Further property of ionic liquids: Hildebrand solubility parameter from new molecular thermodynamic model // *J. Molecular Liq.* 2016. V. 218. P. 332–341. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.02.032>
 10. 3stlund J.A., L3f3roth J.E., Holmberg K., Nyden M. Flocculation behavior of asphaltenes in solvent/nonsolvent systems // *J. Colloid Interface Sci.* 2002. V. 253. P. 150–158. <https://doi.org/10.1006/jcis.2002.8516>
 11. Angle C.W., Long Y., Hamza H., Lue L. Precipitation of asphaltenes from solvent-diluted heavy oil and thermodynamic properties of solvent-diluted heavy oil solutions // *Fuel*. 2006. V. 85. P. 492–506. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2005.08.009>
 12. Fossen M., Kallevik H., Knudsen K., Sjöblom J. Asphaltenes precipitated by a two-step precipitation procedure. 2. Physical and chemical characteristics // *Energy Fuels*. 2011. V. 25. P. 3552–3567. <https://doi.org/10.1021/ef200373v>
 13. Ramos A.C.S., Rolemberg M.P., Moura L.G.M., Zilio E.L., Santos M.F.P., González G. Determination of solubility parameters of oils and prediction of oil compatibility // *J. Petrol. Sci. Eng.* 2013. V. 102. P. 36–40. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2013.01.008>
 14. Aguiar J.I.S., Garreto M.S.E., González G., Lucas E.F., Mansur C.R.E. Microcalorimetry as a new technique for experimental study of solubility parameters of crude oil and asphaltenes // *Energy Fuels*. 2014. V. 28. P. 409–416. <https://doi.org/10.1021/ef4010576>
 15. Alcázar-Vara L.A., Zamudio-Rivera L.S., Buenrostro-González E. Effect of asphaltenes and resins on asphaltene aggregation inhibition, rheological behaviour and waterflood oil-recovery // *J. Disp. Sci. Technol.* 2016. V. 37. P. 1544–1554. <https://doi.org/10.1080/01932691.2015.1116082>
 16. Santos D.C., Filipakis S.D., Lima E.R.A., Paredes M.L.L. Solubility parameter of oils by several models and experimental oil compatibility data: implications for asphaltene stability // *Petrol. Sci. Technol.* 2019. V. 37. P. 1596–1602. <https://doi.org/10.1080/10916466.2019.1594288>
 17. Nguyen N.T., Kang K.H., Seo P.W., Kang N., Pahm D.V., Kim G.T., Park S. Hydrocracking of C₅-deasphalted oil: Effects of H₂ and dispersed catalysts // *Pet. Chem.* 2021. V. 61. P. 172–182. <https://doi.org/10.1134/S0965544121020171>
 18. Kraiwattanawong K., Fogler H.S., Gharfeh S.G., Singh P., Thomason W.H., Chavadej S. Thermodynamic solubility models to predict asphaltene instability in live crude oils // *Energy Fuels*. 2007. V. 21. P. 1248–1255. <https://doi.org/10.1021/ef060386k>
 19. Johansson B., Friman R., Hakanpää-Laitinen H., Rosenholm J.B. Solubility and interaction parameters as references for solution properties II. Precipitation and aggregation of asphaltene in organic solvents // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2009. V. 147–148. P. 132–143. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2008.09.013>
 20. Doohar T., Dixon D. Multiwalled carbon nanotube/poly-sulfone composites: Using the Hildebrand solubility parameter to predict dispersion // *Polym. Compos.* 2011. V. 32. P. 1895–1903. <https://doi.org/10.1002/pc.21222>
 21. Niederquell A., Wyttenbach N., Kuentz M. New prediction methods for solubility parameters based on molecular sigma profiles using pharmaceutical materials // *Int. J. Pharm.* 2018. V. 546. P. 137–144. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2018.05.033>
 22. Verdier S., Andersen S.I. Internal pressure and solubility parameter as a function of pressure // *Fluid Phase Equilib.* 2005. V. 231. P. 125–137. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2005.01.009>
 23. Carvalho S.P., Lucas E.F., González G., Spinelli L.S. Determining Hildebrand solubility parameter by ultraviolet spectroscopy and microcalorimetry // *J. Braz. Chem. Soc.* 2013. V. 24. P. 1998–2007. <https://doi.org/10.5935/0103-5053.20130250>
 24. Aske N., Orr R., Sjöblom J., Kallevik H., Oye G. Interfacial properties of water-crude oil systems using the oscillating pendant drop. Correlations to asphaltene solubility by near infrared spectroscopy // *J. Dispers. Sci. Technol.* 2004. V. 25. P. 263–275. <https://doi.org/10.1081/DIS-120037694>
 25. Sultanov F.R., Tileuberdi Y., Ongarbayev Y.K., Mansurov Z.A., Khasseinov K.A., Tuleutave B.K., Behrendt F. Study of asphaltene structure precipitated from oil sands //

- Eurasian Chem.-Technol. J. 2013. V. 15. P. 77–81. <https://doi.org/10.18321/ectj143>
26. Enayat S., Babu N.R., Kuang J., Rezaee S., Lu H., Tavakkoli M., Wang J., Vargas F.M. On the development of experimental methods to determine the rates of asphaltene precipitation, aggregation, and deposition // *Fuel*. 2020. V. 260. P. 116250. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116250>
 27. Evdokimov I.N., Losev A. On the nature of UV/vis absorption spectra of asphaltenes // *Petrol. Sci. Technol.* 2007. V. 25. P. 55–66. <https://doi.org/10.1080/10916460601186420>
 28. Marcano F., Moura L.G.M., Cardoso F.M.R., Rosa P.T.V. Evaluation of the chemical additive effect on asphaltene aggregation in dead oils: A comparative study between Ultraviolet–visible and near-infrared-laser light scattering techniques // *Energy Fuels*. 2015. V. 29. P. 2813–2822. <https://doi.org/10.1021/ef502071t>
 29. Oliveira M.L.N., Malagoni R.A., Franco M.R. Solubility of citric acid in water, ethanol, *n*-propanol and in mixtures of ethanol+water // *Fluid Phase Equilib.* 2013. V. 352. P. 110–113. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2013.05.014>
 30. Moncada L., Scharfung D., Stephens N., Oh T., Carrero C.A. Determining the flocculation point of asphaltenes combining ultrasound and electrochemical impedance spectroscopy // *Fuel*. 2019. V. 241. P. 870–875. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.12.102>
 31. Bielicka-Daszkievicz K., Voelkel A., Pietrzynska M., Héberger K. Role of Hansen solubility parameters in solid phase extraction // *J. Chromatogr. A*. 2010. V. 1217. P. 5564–5570. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2010.06.066>
 32. Goodarzi M., Duchowicz P.R., Freitas M.P., Fernández F.M. Prediction of the Hildebrand parameter of various solvents using linear and nonlinear approaches // *Fluid Phase Equilib.* 2010. V. 293. P. 130–136. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2010.02.025>
 33. Sánchez-Lemus M.C., Schoeggl F., Taylor S.D., Mahnel T., Vrbka P., Růžička K., Fulem M., Yarranton H.W. Vapor pressure and thermal properties of heavy oil distillation cuts // *Fuel*. 2016. V. 181. P. 503–521. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.04.143>
 34. Hansen C.M. Hansen Solubility Parameters – A User's Handbook. Taylor & Francis Group, Oxfordshire, 2007.
 35. Yu W., Hou W. Correlations of surface free energy and solubility parameters for solid substances // *J. Colloid Interface Sci.* 2019. V. 544. P. 8–13. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.02.074>
 36. Velasco P.Q., Porfyrakis K., Grobert N. The application of the surface energy based solubility parameter theory for the rational design of polymer-functionalized MWCNTs // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2019. V. 21. P. 5331–5334. <https://doi.org/10.1039/c8cp07411a>
 37. Cai Y., Yan W., Peng X., Liang M., Yu L., Zou H. Influence of solubility parameter difference between monomer and porogen on structures of poly (acrylonitrile–styrene-divinylbenzene) resins // *J. Appl. Polym. Sci.* 2018. V. 136. P. 46979. <https://doi.org/10.1002/APP.46979>
 38. He Q., Liu J., Liang J., Liu X., Tuo D., Li W. Chemically surface tunable solubility parameter for controllable drug delivery—An example and perspective from hollow PAA-coated magnetite nanoparticles with R6G model drug // *Materials*. 2018. V. 11. P. 247. <https://doi.org/10.3390/ma11020247>
 39. Sotomayor R.G., Holguín A.R., Cristancho D.M., Delgado D.R., Martínez F. Extended Hildebrand Solubility Approach applied to piroxicam in ethanol + water mixtures // *J. Mol. Liq.* 2013. V. 180. P. 34–38. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2012.12.028>
 40. Cárdenas Z.J., Jiménez D.M., Delgado D.R., Peña M.Á., Martínez F. Extended Hildebrand solubility approach applied to some sulphonamides in propylene glycol + water mixtures // *Phys. Chem. Liq.* 2015. V. 53. P. 763–775. <https://doi.org/10.1080/00319104.2015.1048247>
 41. Escobedo J., Mansoori G.A. Viscometric determination of the onset of asphaltene flocculation: A novel method // *SPE Prod. Fac.* 1995. V. 10. P. 115–118. <https://doi.org/10.2118/28018-PA>
 42. Hoepfner M.P., Limsakoune V., Chuenmeechao V., Maqbool T., Fogler H.S. A fundamental study of asphaltene deposition // *Energy Fuels*. 2013. V. 27. P. 725–735. <https://doi.org/10.1021/ef3017392>
 43. Boukadi A., Philp R.P., Thanh N.X. Characterization of paraffinic deposits in crude oil storage tanks using high temperature gas chromatography // *Appl. Geochem.* 2005. V. 20. P. 1974–1983. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2005.06.004>
 44. Anisimov M.A., Ganeeva Y.M., Gorodetskii E., Deshabo V.A., Kosov V.I., Kuryakov V.N., Yudin D.I., Yudin I.K. Effects of resins on aggregation and stability of asphaltenes // *Energy Fuels*. 2014. V. 28. P. 6200–6209. <https://doi.org/10.1021/ef501145a>
 45. Evdokimov I.N., Fesan A.A., Losev A.P. Asphaltenes: Absorbers and scatterers at near-ultraviolet–visible–near-infrared wavelengths // *Energy Fuels*. 2017. V. 31. P. 3878–3884. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b00114>
 46. Speight J.G. The molecular nature of petroleum asphaltenes // *Arabian J. Sci. Eng.* 1994. V. 19. P. 335. <http://masder.kfml.gov.sa/handle/123456789/2967?locale=en>
 47. Alimohammadi S., Zendehboudi S., James L. A comprehensive review of asphaltene deposition in petroleum reservoirs: Theory, challenges, and tips // *Fuel*.

2019. V. 252. P. 753–791. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.03.016>
48. Pina A., Mougin P., Béchar E. Characterization of asphaltenes and modelling of flocculation – state of the art // Oil Gas Sci. Technol. 2006. V. 61. P. 319–343. <https://doi.org/10.2516/ogst:2006037a>
49. Moreira J.C. Deposição de Asfaltenos: Medidas Experimentais e Modelagem Termodinâmica. Master Dissertation, Campinas, São Paulo, 1993. <https://repositorioslatinoamericanos.uchile.cl/handle/2250/1331865?show=full>
50. Kawanaka S., Leontaritis K., Park S.J., Mansoori G.A. Thermodynamic and colloidal models of asphaltene flocculation, In: Oil-Field Chemistry: Enhanced Recovery and Production Simulation, Borchardt J.K., Yen T.F., eds. 1989, chpt. 24, pp. 443–458. <https://doi.org/10.1021/bk-1989-0396.ch024>
51. Victorov A.I., Firoozabadi A. Thermodynamic micellization model of asphaltene precipitation from petroleum fluids // AIChE J. 1996. V. 42. P. 1753–1764. <https://doi.org/10.1002/aic.690420626>
52. IP 143/84. Asphaltene Precipitation with Normal Heptane. Standard Methods for Analysis and Testing of Petroleum and Related Products, Institute of Petroleum, London, 1989.
53. Sheu E.Y., Liang K.S., Sinha S.K., Overfield R.E. Polydispersity analysis of asphaltene solutions in toluene // J. Colloid Interface Sci. 1992. V. 153. P. 399–410. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(92\)90331-F](https://doi.org/10.1016/0021-9797(92)90331-F)
54. Riedeman J.S., Kadasala N.R., Wei A., Kenttämää H.I. Characterization of asphaltene deposits by using mass spectrometry and Raman spectroscopy // Energy Fuels. 2016. V. 30. P. 805–809. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b02002>
55. Thomas S. Enhanced oil recovery – An overview // Oil Gas Sci. Technol. 2008. V. 63. P. 9–19. <https://doi.org/10.2516/ogst:2007060>
56. Abbas H., Manasrah A.D., Saad A.A., Sebakhy K.O., Bouhadda Y. Adsorption of Algerian asphaltenes onto synthesized maghemite iron oxide nanoparticles // Pet. Chem. 2021. V. 61. P. 67–75. <https://doi.org/10.1134/S0965544121010072>
57. Arciniegas L.M., Babadagli T. Asphaltene precipitation, flocculation and deposition during solvent Injection at elevated temperatures for heavy oil recovery // Fuel. 2014. V. 124. P. 202–211. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.02.003>
58. Ghosh A.K., Chaudhuri P., Kumar B., Panja S.S. Review on aggregation of asphaltene vis-a-vis spectroscopic studies // Fuel. 2016. V. 185. P. 541–554. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.08.031>
59. Soleymanzadeh A., Yousefi M., Kord S., Mohammadzadeh O. A review on methods of determining onset of asphaltene precipitation // J. Petrol. Explor. Prod. Technol. 2019. V. 9. P. 1375–1396. <https://doi.org/10.1007/s13202-018-0533-5>
60. Shalygin A., Kozhevnikov I., Kazarian S., Martyanov O. Spectroscopic imaging of deposition of asphaltenes from crude oil under flow // J. Petrol. Sci. Eng. 2019. V. 181. P. 106205. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2019.106205>
61. Rogel E., Miao T., Vien J., Roye M. Comparing asphaltenes: Deposit versus crude oil // Fuel. 2015. V. 147. P. 155–160. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.01.045>
62. Lordeiro F.B., Altoé R., Hartmann D., Filipe E.J.M., González G., Lucas E.F. The stabilization of asphaltenes in different crude fractions: A molecular approach // J. Braz. Chem. Soc. 2021. V. 32. P. 741–756. <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20200226>
63. Setaro L.L.O., Pereira V.J., Costa G.M.N., Vieira de Melo S.A.B. A novel method to predict the risk of asphaltene precipitation due to CO₂ displacement in oil reservoirs // J. Petrol. Sci. Eng. 2019. V. 176. P. 1008–1017. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2019.02.011>
64. Stratiev D., Shishkova I., Nedelchev A., Kirilov K., Nikolaychuk E., Ivanov A., Sharafutdinov I., Veli A., Mitkova M., Tsaneva T., Petkova N., Sharpe R., Yordanov D., Belchev Z., Nenov S., Rudnev N., Atanassova V., Sotirova E., Sotirov S., Atanassov K. Investigation of relationships between petroleum properties and their impact on crude oil compatibility // Energy Fuels. 2015. V. 29. P. 7836–7854. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b01822>
65. Nunes R.C.P., Valle M.R.T., Reis W.R.D., Aversa T.M., Filipakis S.D., Lucas E.F. Model molecules for evaluating asphaltene precipitation onset of crude oils // J. Braz. Chem. Soc. 2019. V. 30. P. 1241–1251. <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20190019>
66. Souza M.A., Oliveira G.E., Lucas E.F., González G. The onset of precipitation of asphaltenes in solvents of different solubility parameters. In: Surface and Colloid Science, Progress in Colloid and Polymer Science, 2004. V. 128. P. 283–287. <https://doi.org/10.1007/b97114>
67. Mutelet F., Ekulu G., Solimando R., Rogalski M. Solubility parameters of crude oils and asphaltenes // Energy Fuels. 2004. V. 18. P. 667–673. <https://doi.org/10.1021/ef0340561>
68. Wiehe I.A., Kennedy R.J. Solubility parameters of crude oils and asphaltenes // Energy Fuels. 2000. V. 14. P. 56–59. <https://doi.org/10.1021/ef990133+>
69. Hirschberg A., deJong L.N.J., Schipper B.A., Meijer J.G. Influence of temperature and pressure on asphaltene flocculation // SPE J. 1984. V. 24. P. 283–293. <https://doi.org/10.2118/11202-PA>
70. Camargo R.A., Ramos A.C.S., Gatto D.A., Beltrame R.T., Monks J.L.F. Organic deposition in petroleum storage tanks at refineries due to blending operations // Braz. J. Petrol. Gas. 2019. V. 13. P. 265–274. <https://doi.org/10.5419/bjpg2019-0022>

71. *Alves B.F., Pereira P.H.R., Nunes R.C.P., Lucas E.F.* Influence of solvent solubility parameter on the performance of EVA copolymers as pour point modifiers of waxy model-systems // *Fuel*. 2019. V. 258. P. 116196. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116196>
72. *Oliveira L.M.S., Nunes R.C.P., Pessoa L.M.B., Reis L.G., Spinelli L.S., Lucas E.F.* Influence of the chemical structure of additives poly(ethylene-co-vinyl acetate)-based on the pour point of crude oils // *J. Appl. Polym. Sci.* 2020. V. 137. P. 48969. <https://doi.org/10.1002/app.48969>
73. *Steckel L., Nunes R.C.P., Rocha P.C., Alvares D.R.S., Ramos A.C.S., Lucas E.F.* Pour point depressant: identification of critical wax content and model system to estimate performance in crude oil // *Fuel*. 2022. V. 307. P. 121853. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.121853>
74. *D'Avila F.G., Silva C.M.F., Steckel L., Ramos A.C.S., Lucas E.F.* Influence of asphaltene aggregation state on the wax crystallization process and the efficiency of EVA as wax crystals modifier: A study using model systems // *Energy Fuels*. 2020. V. 34. P. 4095–4105. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b04166>
75. *Garreto M.S.E., González G., Ramos A.C.S., Lucas E.F.* Looking for a model solvent to disperse asphaltenes // *Chem. Chem. Technol.* 2010. V. 4. P. 317–323. <https://doi.org/10.23939/chcht04.04.317>
76. *Garreto M.S.E., Mansur C.R.E., Lucas E.F.* A model system to assess the phase behavior of asphaltenes in crude oil // *Fuel*. 2013. V. 113. P. 318–322. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.05.097>
77. *Barreira F.R., Reis L.G., Nunes R.C.P., Filipakis S.D., Lucas E.F.* The asphaltenes precipitation onset: influence of the addition of a second crude oil or its asphaltenes fractions (C3I and C5I) // *Energy Fuels*. 2018. V. 32. P. 10391–10397. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b01749>
78. *Mazzeo C.P.P., Stedille F.A., Mansur C.R.E., Ramos A.C.S., Lucas E.F.* Flocculation of asphaltenes by polymers: Influence of polymer solubility conditions // *Energy Fuels*. 2018. V. 32. P. 1087–1095. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b02577>
79. *Celia-Silva L.G., Vilela P.B., Morgado P., Lucas E.F., Martins F.G., Filipe E.J.M.* Pre-aggregation of asphaltenes in presence of natural polymers by molecular dynamics simulation // *Energy Fuels*. 2020. V. 34. P. 1581–1591. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b03703>
80. *López D., Giraldo L.J., Lucas E.F., Riazi M., Franco C.A., Cortés F.B.* Cardanol/SiO₂ nanocomposites for inhibition of formation damage by asphaltene precipitation/deposition in light crude oil reservoirs. Part I: Novel nanocomposite design based on SiO₂–cardanol interactions // *Energy Fuels*. 2020. V. 34. P. 7048–7057. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c01114>
81. *Maravilha T.S.L., Middea A., Spinelli L.S., Lucas E.F.* Reduction of asphaltenes adsorbed on kaolinite by polymers based on cardanol // *Braz. J. Chem. Eng.* 2020. V. 38. P. 155–163. <https://doi.org/10.1007/s43153-020-00082-2>
82. *Hartmann D., Lopes H.E., Teixeira C.L.S., Oliveira M.C.K., González G., Lucas E.F., Spinelli L.S.* Alkanes induced asphaltenes precipitation studies at high pressure and temperature // *Energy Fuels*. 2016. V. 30. P. 3693–3706. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b02217>

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАСПРЕДЕЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ В ПРОДУКТАХ ТЕРМОЛИЗА АСФАЛЬТЕНОВ, СМОЛ И КИСЛОТ, ВЫДЕЛЕННЫХ ИЗ СЛАБОПРЕОБРАЗОВАННОЙ НЕФТИ МЕСТОРОЖДЕНИЯ АНАСТАСИЕВСКО-ТРОИЦКОЕ (IV ГОРИЗОНТ)

© 2023 г. Г. Н. Гордадзе^{1,*}, А. В. Васильева¹, Д. С. Вылекжанина¹,
Г. А. Гаджиев¹, О. А. Стоколос¹

¹ Российский государственный университет нефти и газа (Национальный исследовательский университет)
имени И.М. Губкина, Москва, 119991 Россия

*E-mail: gordadze@rambler.ru

Поступила в редакцию 06 марта 2023 г.

После доработки 20 апреля 2023 г.

Принята к публикации 15 сентября 2023 г.

Методом хромато-масс-спектрометрии исследованы закономерности распределения углеводородов-биомаркеров (*n*-алканов, изопренов, стеранов и терпанов) и углеводородов ряда адамантана в слабо зрелой нефти месторождения (м-ия) Анастасиевско-Троицкое (IV горизонт) и продуктах термолиза асфальтенов, смол и кислот этой нефти. В результате термолиза высокомолекулярных предшественников нефти образуются те же углеводороды (УВ), что и в исходной нефти, и протоадамантаны (предшественники адамантанов). УВ ряда адамантана не образуются; их присутствие в этой нефти обусловлено привносом из других нефтематеринских толщ. Экспериментально показано, что *n*-алканы, присутствующие в исходной нефти в незначительном количестве, высвобождаются в более жестких условиях.

Ключевые слова: асфальтены, смолы, кислоты, термолиз, углеводороды-биомаркеры

DOI: 10.31857/S0028242123040032, **EDN:** OJBWAR

Анастасиевско-Троицкое месторождение – одно из крупнейших месторождений западной Кубани, добыча нефти из которого составляет около 40% из всей добычи в Краснодарском крае. Нефть IV горизонта (миоцен, глубина 1570 м) отличается от нефтей, отобранных из других горизонтов. Это отличие заключается прежде всего в том, что она слабо преобразованная (среди стеранов коэффициенты зрелости $K_{зр}^1$ и $K_{зр}^2$ не достигли равновесной концентрации, наблюдаются относительно высокие концентрации моретана, смол и асфальтенов) [1–6]. Практически отсутствует бензиновая фракция (до 180°C), среди алканов изопрены преобладают над *n*-алканами. Кроме того, величина отношения показателя пристана к фитану (2.2) указывает на то, что эта нефть преимущественно морского типа, но, вместе с тем, присутствуют УВ

ряда адамантана C_{10} – C_{14} , при практическом отсутствии протоадамантанов (предшественников адамантанов). Как показали наши исследования, в нефтях и органическом веществе морского генезиса, наблюдается обратная картина (считается, что в исходном органическом веществе для образования нефти отсутствуют адамантановые структуры) [7]. В этой связи интересно было выяснить, образуются ли дополнительные количества *n*-алканов и УВ ряда адамантана наряду с другими УВ-биомаркерами в результате термолиза высокомолекулярных предшественников нефти (асфальтенов, смол и кислот), выделенных из слабо преобразованной нефти м-ия Анастасиевско-Троицкое IV горизонта. В случае образования дополнительных количеств гомологического ряда *n*-алканов, экспериментально будет доказано, что *n*-алканы генерируются в

более жестких условиях; кроме того, если при термоллизе не образуются УВ ряда адамантана, то они, скорее всего, эмигрировали из другой нефтематеринской толщи.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования была выбрана нефть Анастасиевско-Троицкого месторождения IV горизонта (миоцен, глубина 1570 м).

Нефтяные кислоты выделяли по стандартной методике [8, 9], однако, поскольку в них содержатся УВ, для очистки от них и разделения на фракции по полярности пользовались методом адсорбционной хроматографии на силикагеле марки АСК. Пробу кислот помещали в колонку длиной 1000 мм и диаметром 10 мм, заполненную 40-кратным избытком силикагеля, а затем экстракцией *n*-гексаном удаляли УВ. Полноту десорбции УВ определяли методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ). Для выделения кислот их последовательно десорбировали бензолом и смесью бензола с этиловым спиртом (1:1 по объему) до полной десорбции кислот. Растворители (бензол и спирто-бензольную смесь) отгоняли на роторном испарителе.

Бензольные и спирто-бензольные смолы и кислоты, десорбированные с силикагеля АСК разделяли в аппарате Д.К. Жесткова [10]. Асфальтены выделяли путем разбавления фракций нефти, выкипающих выше 350°C 40-кратным объемом *n*-гексана. Термолиз асфальтенов проводили в запаянной стеклянной ампуле при 330°C в течение 6 ч [11–21].

Анализ УВ нефти и продуктов термолиза проводили методами капиллярной ГЖХ и хромато-масс-спектрометрии. ГЖХ осуществляли на приборе Bruker 430-GC с пламенно-ионизационным детектором, программированием температуры от 80 до 320°C асфальтенов исследования 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 SIM (selected ion monitoring – селективный мониторинг ионов) 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 и m/z 135, 136, 149, 163, 177 – для адамантанов

состава C_{10} и C_{14} . Программирование температуры осуществляли от 70 до 290°C со скоростью подъема 4°/мин. Разделение УВ проводили на капиллярных колонках с неподвижной фазой HP-1MS (25 м × 0.25 мм × 0.5 мкм). Газ-носитель – гелий.

Идентификацию соединений осуществляли путем добавления к исследуемым образцам предполагаемых эталонных соединений, на основании литературных данных, а также с помощью использования библиотеки масс-спектров NIST.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ниже приведена характеристика слабозрелой нефти месторождения Анастасиевско-Троицкое (IV горизонт) по углеводородам-биомаркерам и углеводородам ряда адамантана.

n-Алканы и изопренаны

В табл. 1 и на рис. 1 представлена характеристика нефти м-ия Анастасиевско-Троицкое (IV горизонт) и продуктов термолиза кислот, смол и асфальтенов по *n*-алканам и изопренаном с m/z 71.

Во всех продуктах термолиза образуется гомологический ряд *n*-алканов C_{10} – C_{34} и регулярные изопренаны (среди регулярных изопренанов, как и во всех нефтях мира отсутствуют регулярные изопренаны состава C_{12} и C_{17}). Величины отношения пристана к фитану в исходной нефти и продуктах термолиза асфальтенов довольно близки (2.2 против 2.6).

В продуктах термолиза спирто-бензольных кислот наблюдается одновременное превалирование, как четных алканов C_{18} , C_{20} , C_{22} , C_{24} над нечетными C_{19} , C_{21} , C_{23} и C_{25} , так и нечетных алканов состава C_{27} , C_{29} , C_{31} над C_{28} , C_{30} и C_{32} .

В продуктах термолиза бензольных смол наблюдается превалирование четных *n*-алканов C_{16} , C_{18} , C_{20} , C_{22} над нечетными *n*-алканами C_{17} , C_{19} , C_{21} , C_{23} , хотя считается, что в слабопреобразованных нефтях морского генезиса характерно превалирование нечетных *n*-алканов состава C_{15} , C_{17} , C_{19} над четными C_{16} , C_{18} , C_{20} . В то время как в слабопреобразованных нефтях континентального генезиса высокомолекулярные *n*-алканы состава C_{27} , C_{29} , C_{31} превалируют над четными [4–6, 21].

Таблица 1. Сравнительная характеристика нефти м-ия Анастасиевско-Троицкое (IV горизонт) и продуктов термолита кислот, смол и асфальтенов по *n*-алканам и изопренам

Отношение углеводородов	Исходная нефть	Продукты термолита			
		кислот		бензольных смол	асфальтенов
		бензольных	спирто-бензольных		
<u>Пристан</u> <u>Фитан</u>	2.2	1.5	1.1	1.3	2.6
<u>Пристан</u> <u><i>n</i>-C₁₇</u>	4.0	1.0	0.8	0.6	0.9
<u>Фитан</u> <u><i>n</i>-C₁₈</u>	1.8	0.6	0.7	0.4	0.4
<u>Пристан + Фитан</u> <u><i>n</i>-C₁₇ + <i>n</i>-C₁₈</u>	2.8	0.8	0.7	0.5	0.7
<u><i>n</i>-C₁₅</u> <u><i>n</i>-C₂₅</u>	2.9	0.9	0.3	1.3	8.2
<u>K¹_{неч}</u>	1.0	0.9	0.7	0.8	1.1
<u>K²_{неч}</u>	1.3	1.0	1.9	1.1	1.4

Примечание: $K_{\text{неч}}^1 = \frac{n\text{-C}_{13} + n\text{-C}_{15} + n\text{-C}_{17} + n\text{-C}_{19}}{n\text{-C}_{14} + n\text{-C}_{16} + n\text{-C}_{18} + n\text{-C}_{20}}$ – коэффициент низкомолекулярной нечетности;

$K_{\text{неч}}^2 = \frac{n\text{-C}_{27} + n\text{-C}_{29} + n\text{-C}_{31}}{n\text{-C}_{28} + n\text{-C}_{30} + n\text{-C}_{32}}$ – коэффициент высокомолекулярной нечетности.

В продуктах термолита асфальтенов коэффициенты нечетности близки к исходной нефти. Величина отношения пристан/фитан составляет 2.2, что говорит о прибрежно-морском органическом веществе (ОВ) нефти с незначительным вкладом континентального ОВ. Эта величина близка к таковой же и в продуктах термолита асфальтенов (2.2 против 2.6).

Необходимо отметить и то, что в исходной исследуемой нефти наблюдается значительное преобладание изопренов над *n*-алканами, в отличие от продуктов термолита кислот, смол и асфальтенов. Так, в исходной нефти величины отношения пристан/*n*-C₁₇ и фитан/*n*-C₁₈ равны 4 и 1.8, соответственно; в продуктах же термолита кислот, смол и асфальтенов эти коэффициенты варьируют в пределах 0.9–1.0 и 0.4–0.6, соответственно. Такое отличие можно объяснить тем, что исходное ОВ для нефти м-ия Анастасиевско-Троицкое не подвергалось высокотемпературному воздействию и, следовательно, из высокомолекулярных соединений-предшественников *n*-алканы высвобождаются в более жестких условиях.

Стераны

В табл. 2 представлена сравнительная характеристика нефти м-ия Анастасиевско-Троицкое (IV горизонт) и продуктов термолита кислот, смол и асфальтенов по стеранам. В бензольных кислотах, в отличие от спиртобензольных кислот, отсутствуют стераны, в то время как в спиртобензольных кислотах присутствуют как алифатические УВ-биомаркеры (*n*-алканы и изопрены), так и циклические.

Коэффициенты зрелости $K_{\text{зр}}^1$ и $K_{\text{зр}}^2$ по стеранам состава C₂₉ не достигли равновесных концентраций (в равновесии $K_{\text{зр}}^1$ и $K_{\text{зр}}^2$ должны составлять величины 0.55 и 0.85, соответственно) ни в исходной нефти, ни в продуктах термолита кислот, смол и асфальтенов. В тоже время продукты термолита бензольных смол и асфальтенов менее зрелые, чем исходная нефть ($K_{\text{зр}}^1$ и $K_{\text{зр}}^2$ 0.09–0.13 и 0.3 против 0.29 и 0.50, соответственно). Относительное содержание стеранов C₂₇, C₂₈ и C₂₉ указывает на морское ОВ; при этом величина отношения диа/регулярных стеранов в исходной нефти и в

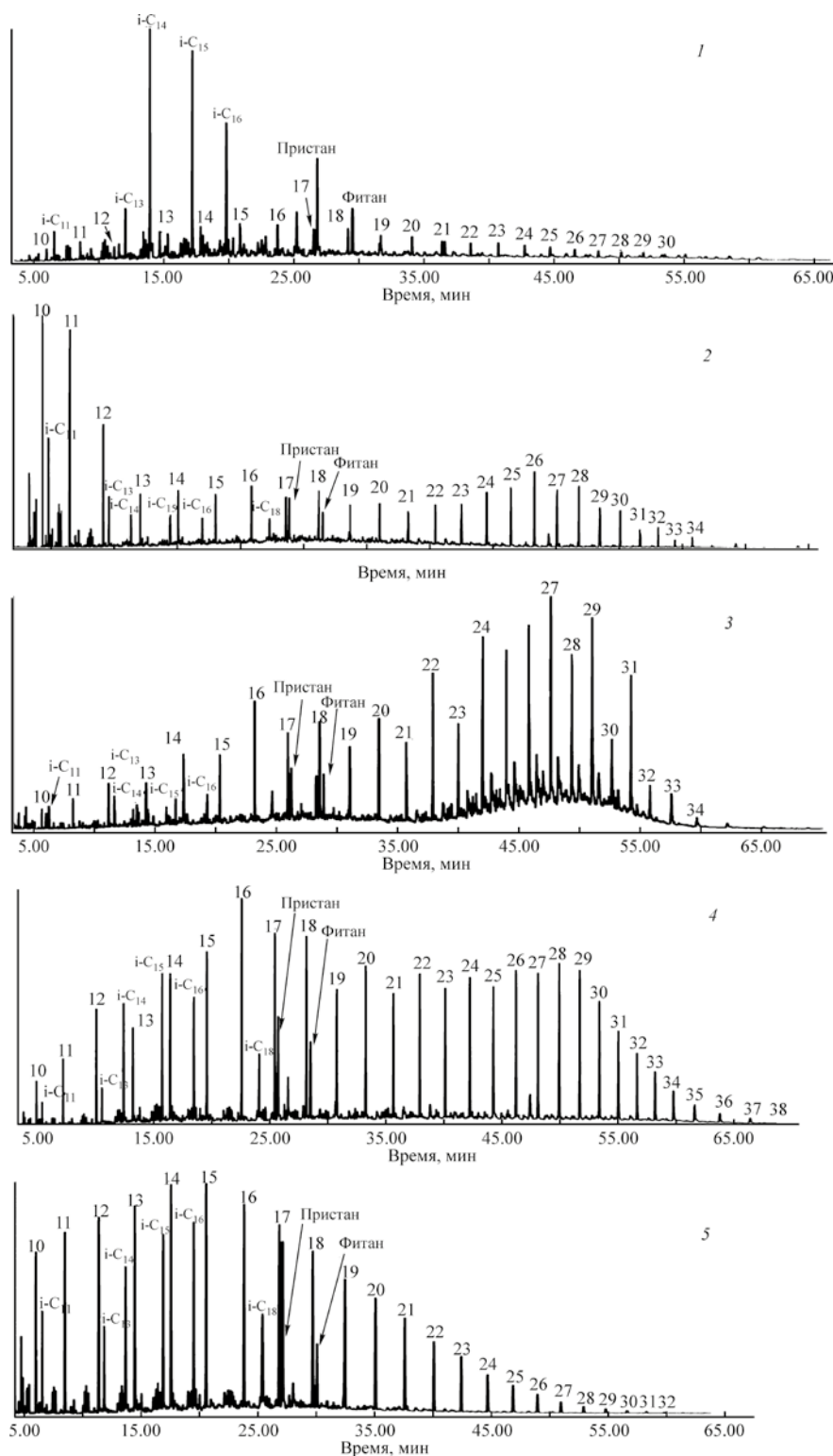


Рис. 1. Масс-хроматограммы *n*-алканов и изопренов (m/z 71) нефти м-ия Анастасиевско-Троицкое (IV горизонт) и продуктов термолитиза кислот, смол и асфальтенов: 1 – исходная нефть; 2, 3, 4, 5 – продукты термолитиза бензольных и спирто-бензольных кислот, бензольных смол и асфальтенов соответственно. Как указано в тексте, программирование температуры осуществляли от 70 до 290°C со скоростью подъема 4°/мин. Разделение УВ проводили на капиллярных колонках с неподвижной фазой НР-1МС (25 м × 0.25 мм × 0.5 мкм). Газ-носитель – гелий.

Таблица 2. Сравнительная характеристика нефти м-ия Анастасиевско-Троицкое (IV горизонт) и продуктов термолитизации кислот, смол и асфальтенов по стеранам

Отношение углеводородов	Исходная нефть	Продукты термолитизации				
		кислот		смол		асфальтенов
		бензольных	спирто-бензольных	бензольных	спирто-бензольных	
$C_{27} : C_{28} : C_{29}$	27 : 37 : 36		34 : 26 : 40	33 : 33 : 33		17 : 40 : 42
$C_{27} : C_{29}$	0.81	Отсутствуют	0.83	1.0	Отсутствуют	0.43
$C_{28} : C_{29}$	1.05		0.69	1.0		0.91
$K_{зр}^1$	0.29		0.35	0.09		0.13
$K_{зр}^2$	0.50		0.58	0.3		0.3
Диа/Рег	0.36		0.28	0.09		0.1

Примечание: $K_{зр}^1 = \alpha S / (\alpha S + \alpha R)$, $K_{зр}^2 = \alpha \beta \beta / (\alpha \beta \beta + \alpha R)$, диа./рег. (диахолестаны 10 α 13 β 17, 20S и 20R C_{27}); $C_{27} : C_{28} : C_{29}$ – регулярные стераны C_{27} , C_{28} , C_{29} .

Таблица 3. Сравнительная характеристика нефти м-ия Анастасиевско-Троицкое (IV горизонт) и продуктов термолитизации кислот, смол и асфальтенов по терпанам

Отношение углеводородов	Исходная нефть	Продукты термолитизации				
		кислот		смол		асфальтенов
		бензольных	спирто-бензольных	бензольных	спирто-бензольных	
$\frac{T_s}{T_m}$	1.04	Отсутствуют	1.0	0.14	Отсутствуют	0.17
$\frac{M_{30}}{\Gamma_{30}}$	0.24		0.12	0.58		0.6
$\frac{\Gamma_{29}}{\Gamma_{30}}$	0.69		1.17	1.2		1.2
Три	0.03		0.19	0.23		0.44
Пента						
Тетра	3.33		1.47	0.69		0.54
Пента						
$\Gamma_{31}\left(\frac{R}{S}\right)$	1.5	1.3	1.3	0.89		

Примечание: T_s – 22,29,30-трисноргопан – 17 α -метил, 18 α ; T_m – 22,29,30-трисноргопан – 18 α -метил, 17 α ; Γ_{29} – адиантан; Γ_{30} – гопан; M_{30} – моретан.

продуктах термолитизации спиртобензольных кислот довольно высокое (0.36 и 0.28, соответственно). Некоторые ученые считают, что относительно высокое значение величины отношения диа/регулярных стеранов обусловлено каталитическими свойствами глинистых толщ (регулярные стераны изомеризуются в диастераны). Вместе с тем, в карбонатных толщах (не обладающих каталитически-

ми свойствами) это отношение значительно ниже (0.1–0.2) [22, 23]. Но как показали наши исследования, относительное содержание диастеранов связано с особенностями исходного ОБ, а не с процессами изомеризации регулярных стеранов [24]. Так, в исходной нефти и в продуктах термолитизации спирто-бензольных кислот величина отношения диа/регулярных стеранов (0.36 и 0.28, соответственно), а в

Таблица 4. Относительное распределение адамантанов в нефти Анастасиевско-Троицкого месторождения (IV горизонт) и их равновесные концентрации

Углеводород		Нефть,	Равновесные концентрации, %
C ₁₁	1-МА	59.7	98
	2-МА	40.3	2
	1-ЭА	7.3	0.1
	2-ЭА	17.2	—
C ₁₂	1,3-дМА	22.3	92.5
	1,4-дМА	35.2	6
	1,2-дМА	18	1.4
	1-Э-3-МА	16.7	1.5
C ₁₃	1,3,5-тМА	15.2	92.5
	1,3,6-тМА	24.2	3
	1,3,4-тМА	43.9	3
	1-Э,3,5-ДМА	34.7	—
C ₁₄	1,3,5,7-ТеМА	8.7	—
	1,2,5,7-ТеМА	39.2	—
	1,3,5,6-ТеМА	17.4	—

Примечание: МА – метиладамантан, дМА – диметиладамантан, тМА – триметиладамантан, ТеМА – тетраметиладельмантан, ЭА – этиладельмантан.

бензольных смолах и асфальтенах 0.09 и 0.1. Иными словами, относительное содержание зависит от содержания различных исходных высокомолекулярных соединений-предшественников нефти.

Терпаны

В табл. 3 представлена сравнительная характеристика нефти м-ия Анастасиевско-Троицкого (IV горизонт) и продуктов термолита кислот, смол и асфальтенов по терпанам. В бензольных кислотах, в отличие от спиртобензольных, отсутствуют терпаны, в то время как в спиртобензольных кислотах присутствуют как алифатические УВ-биомаркеры (*n*-алканы и изопрены), так и циклические.

Нетрудно заметить, что величина отношения коэффициента степени зрелости Ts/Tm в исходной нефти и в продуктах термолита спиртобензольных смол практически одинаковые (1.04 и 1.0); в продуктах термолита бензольных смол и асфальтенов значительно ниже. Аналогично, величина зрелости M₃₀/Г₃₀ в исходной нефти и в продуктах термолита кислот значительно ниже (0.24 и 0.12), по сравнению с продуктами термолита бензольных смол и асфальтенов, что свидетельствует о слабой степени

зрелости бензольных смол и асфальтенов по сравнению с исходной нефтью.

Соотношение R- и S-эпимеров гомогенов C₃₁ в исходной нефти ближе к равновесию (т.е. ОВ более преобразованное), по сравнению с продуктами термолита кислот, смол и асфальтенов

Адамантаны

В табл. 4 представлены относительное распределение адамантанов C₁₀–C₁₄ в нефти Анастасиевско-Троицкого месторождения (IV горизонт) и их равновесные концентрации. На рис. 2 представлены УВ ряда адамантана C₁₀–C₁₄ в исходной нефти с характеристическими ионами *m/z* 135, 136, 149, 163 и 177 и протоадамантаны с этими же характеристическими ионами в продуктах термолита асфальтенов.

Из рис. 2 нетрудно заметить, что из исходной нефти элюируются практически «чистые» адамантаны, в то время как в продуктах термолита наблюдается присутствие протоадамантанов, в результате изомеризации которых на кислотных катализаторах образуются УВ ряда адамантана C₁₀–C₁₄. Аналогичная картина наблюдается и в продуктах тер-

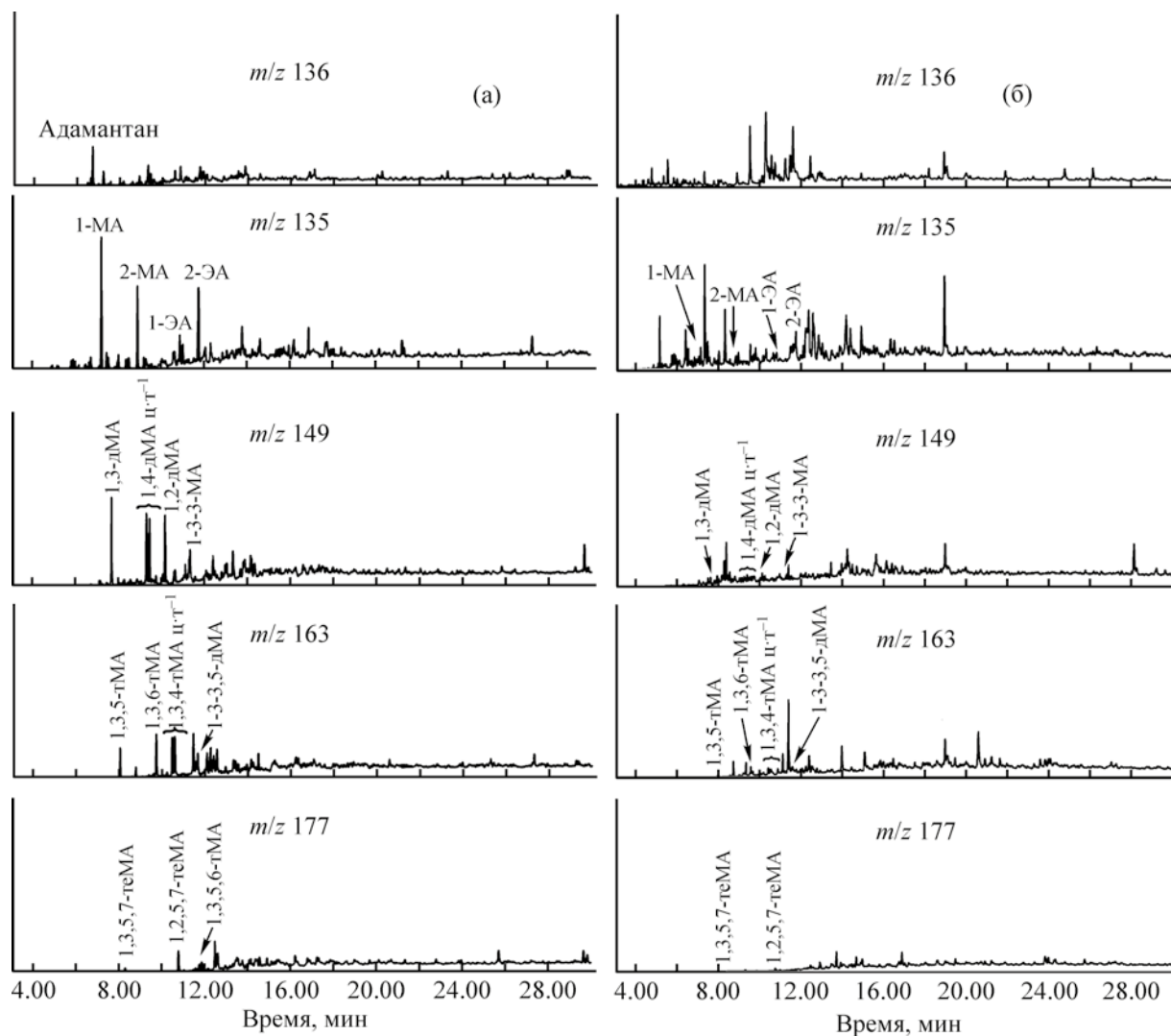


Рис. 2. Масс-хроматограммы адамантанов и протоадамантанов (m/z 136, 135, 149, 163, 177) нефти (А) и продуктов термолитиза асфальтенов (Б) месторождения Анастасиевско-Троицкое (IV горизонт).

молиза кислот и смол, выделенных из нефти м-ия Анастасиевско-Троицкого (IV горизонт).

Из табл. 4 и рис. 2 видно, что в нефтях Анастасиевско-Троицкого месторождения присутствуют «чистые» адамантаны состава C_{10} – C_{14} [25]. Протоадамантаны – соединения неуставленной структуры, но имеющие такие же характеристические ионы, что и адамантаны – m/z 135, 136, 149, 163 и 177. Обычно присутствующие в морских нефтях, практически отсутствуют. Можно предположить, что УВ ряда адамантана эмигрировали из других нефтематеринских толщ. Как будет показано далее, это предположение подтвердилось.

Таким образом, на основании исследования закономерности распределения УВ в слабозрелой нефти м-ия Анастасиевско-Троицкое (IV горизонт) выявлены следующие закономерности.

– В результате термолитиза высокомолекулярных предшественников (кислот, смол и асфальтенов) слабо зрелой нефти м-ия Анастасиевско-Троицкое (IV горизонт) образуются насыщенные УВ-биомаркеры (n -алканы, изопрены, стераны и терпаны), присутствующие в исходной нефти. УВ ряда адамантана, которые присутствуют в значительных количествах в нефти, в продуктах термолитиза отсутствуют.

– В результате термолитиза высокомолекулярных предшественников нефти образуются про-тоадамантины (предшественники адамантанов), изомеризацией которых в присутствии кислотных катализаторов генерируются углеводороды ряда адамантана.

– Наличие адамантанов C_{10} – C_{14} свидетельствует о том, что нефть м-ия Анастасиевско-Троицкое образовалась из двух нефтематеринских толщ.

– Экспериментально доказано, что *n*-алканы, практически отсутствующие в исходной нефти, образуются в более жестких условиях.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Гордадзе Г.Н. является членом редколлегии журнала «Нефтехимия». Остальные авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Гордадзе Гурам Николаевич, д.г.-м.н., к.х.н., профессор, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5300-3159>

Васильева Анна Владимировна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0096-7858>

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

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

Стоколос Ольга Анатольевна, к.т.н., доцент, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2284-6843>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Баженова О.К. Исходное органическое вещество раннекатагенетических нефтей. В кн. «Накопление и преобразование органического вещества современных и ископаемых осадков». М.: Наука, 1990. С. 76–82.
2. Петров Ал.А. Нефти ранних этапов генерации // Геология нефти и газа. 1988. № 10. С. 50–53.
3. Bazhenova O.K., Arefiev O.A. Immature oil products of early catagenic of bacterial-algaeorganic matter // Organic Geochemistry 1990. V. 16. № 1–3. P. 307–331.
4. Петров Ал.А. Углеводороды нефти. М.: Наука, 1984. 264 с.
5. Peters K.E., Moldowan J.M. The biomarker guide: interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments. New Jersey. Prentice Hall, 1993. 363 p.
6. Peters K.E., Walters C.C., Moldowan J.M. The Biomarker Guide, 2nd Edition. V. I. Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human History. Cambridge University Press. 2005. 471 p; V. II. Biomarkers and Isotopes in Petroleum Exploration and Earth History. Cambridge University Press, Cambridge. 2005. 679 p.
7. Гируц М.В., Гордадзе Г.Н. Химия и геохимия углеводородов алмазоподобного строения. – М.: ООО «Издательский дом Недра», 2017. 221 с.
8. Намёткин Н.С., Егорова Г.М., Хамаев В.Х. Нафтен-овые кислоты и продукты их химической переработки. М.: Химия, 1982. 184 с.
9. Васильева А.В., Гируц М.В., Стоколос О.А., Юсупова А.А., Вылекжанина Д.С., Гордадзе Г.Н. Углеводороды-биомаркеры в продуктах термолитиза кислот, выделенных из мылонафта нефти Анастасиевско-Троицкого месторождения (IV горизонт) // Труды Российского гос. ун-та нефти и газа имени И.М. Губкина. 2022. № 2 (307). С. 46–58. [https://doi.org/10.33285/2073-9028-2022-2\(307\)-46-58](https://doi.org/10.33285/2073-9028-2022-2(307)-46-58)
10. Васильева А.В., Стоколос О.А., Гируц М.В., Юсупова А.А., Вылекжанина Д.С., Алдабергени Р.И., Гордадзе Г.Н. Бензолные и спиртобензолные кислоты слабозрелой нефти // Материалы XII Международной конференции «Химия нефти и газа». Томск, ИХН СО РАН, 26–30 сентября 2022. С. 34–35.
11. Жестков Д.К. Элементный и групповой анализ; химические, хроматографические и спектральные методы [Отв. ред. Г. Д. Гальперн]. Сб. трудов ИНХС АН СССР. М.: Наука, 1969. С. 21–27.
12. Rubinstein J., Spyckerelle C., Strausz O.P. Pyrolysis of asphaltenes: A source of geochemical information // Geochim. et cosmochim. acta. 1979. V. 43. № 1. P. 1–6.
13. Арефьев О.А., Макушина В.М., Петров Ал.А. Асфальтены – показатели геохимической истории нефтей // Известия АН СССР. Сер. геол. 1980. № 4. С. 24–130.
14. Гордадзе Г.Н., Петров Ал.А. Исследование углеводородного состава продуктов термолитиза Западно-Сибирских нефтей // Геология нефти и газа. 1986. № 3. С. 31–33.
15. Гордадзе Г.Н. Углеводороды в нефтяной геохимии. Теория и практика. М.: Российский гос. Ун-тет нефти и газа имени И.М. Губкина. 2015. 559 с.
16. Антипенко В.Р. Термические превращения высокосернистого природного асфальтита. Геохимические, технологические аспекты. Новосибирск.: Наука, 2013. 184 с.
17. Гордадзе Г.Н., Гируц М.В., Кошелев В.Н., Юсупова Т.Н. Особенности распределения углеводоро-

- дов-биомаркеров в продуктах термолитиза асфальтенов разного фракционного состава (на примере нефтей, отобранных из карбонатных отложений месторождение Татарстана) // Нефтехимия. 2015. Т. 55. № 1. С. 25–34. <https://doi.org/10.7868/S0028242115010050> [Gordadze G.N., Giruts M.V., Koshelev V.N., Yusupova T.N.. Distribution features of biomarker hydrocarbons in asphaltene thermolysis products of different fractional compositions (using as an example oils from carbonate deposits of Tatarstan oilfields) // Petrol. Chemistry. 2015. Vol. 55. № 1. P. 22–31. <https://doi.org/10.1134/S0965544115010053>].
18. Гаджиев Г.А., Гируц М.В., Васильева А.В., Вылекжанина Д.С., Макарова Е.Ю., . Образование углеводородов ряда адамантана из современных и древних ископаемых смол (янтарей) хвойных деревьев // Химия твердого топлива. 2022. № 3. С. 59–65. <https://doi.org/10.31857/S0023117722030033>
19. Connan J., Bouroulllec J., Dessort D., Albrecht P. The microbial input in carbonate-anhydrite facies of a sabkha paleoenvironment from Guatemala: A molecular approach // Org. Geochemistry. 1986. № 10. P. 29–50.
20. Rubinstein I., Sieskind O., Albreecht P. Rearranged sterenes in a shale: occurrence and simulated formation // J. Chem. Soc. Perkin Transaction I. 1975. Is. 19. P. 1833–1836.
21. Waples D.W., Machihara T. Biomarkers for geologist – A practical guide to the application of steranes and triterpanes in petroleum geology // In AAPG Methods in Exploration Series 9. Tulsa, Oklahoma: American Association of Petroleum Geologists, 1991. 91 p.
22. Van Kaam-Peters H.M.E., Köstter J., Van der Gaast S.J., Dekker M., De Leeuw J.W., Sinninghe Damste J.S. The effect of clay minerals on diasterane/sterane ratios // Geochim. Cosmochim. Acta. 1998. V. 62. P. 2923–2929.
23. Waples D.W., Machihara T. Application of sterane and triterpane biomarkers in petroleum exploration // Bull. Can. Petrol. Geol. 1990. V. 38. P. 357.
24. Юсупова А.А., Гируц М.В., Васильева А.В., Вылекжанина Д.С., Гордадзе Г.Н. К вопросу образования диастеранов в нефти и органическом веществе пород // Геохимия. 2023. Т. 28. № 7. С. 687–694. <https://doi.org/10.31857/S0016752523070051>
25. Гируц М.В. Алмазоподобные углеводороды в нефтях и моделирование процессов их образования. Дисс. ...докт. хим. наук: 02.00.13. РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина. Москва, 2015. 280 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК БУРОВОГО РАСТВОРА НА ВОДНОЙ ОСНОВЕ В ПРИСУТСТВИИ БИОПОЛИМЕРОВ, СИНТЕТИЧЕСКОГО ПОЛИМЕРА И МОДИФИЦИРОВАННОГО ПРИРОДНОГО ПОЛИМЕРА

© 2023 г. Shaine Mohammadali Lalji^{1,*}, Syed Imran Ali^{1,**}, Muhammad Arqam Khan^{1,***}

¹ Department of Petroleum Engineering, NED University of Engineering & Technology, Karachi, 75270 Pakistan

*E-mail: shaine@neduet.edu.pk; **E-mail: engrimran@neduet.edu.pk; ***E-mail: arqamkhan@neduet.edu.pk

Поступила в редакцию 29 августа 2022 г.

После доработки 19 октября 2022 г.

Принята к публикации 15 сентября 2023 г.

Четыре различных полимера: биополимеры альгинат натрия и Pure-bore[®], синтетический частично гидролизированный полиакриламид (РНРА) и модифицированная природная полианионная целлюлоза класса L (РАС-L) были использованы в качестве добавок для улучшения реологических характеристик буровых растворов на водной основе (WBDF). После добавления этих полимеров не наблюдалось значительных изменений плотности бурового раствора. Все системы ведут себя как жидкости, разжижающиеся при сдвиге (индекс текучести <1). Для всех образцов наблюдается снижение динамической вязкости с увеличением скорости сдвига. Раскручивание полимерных цепей, происходящее при высокой скорости сдвига, в итоге снижает вязкость этих систем. Образцы, состоящие из Pure-bore[®] и альгината натрия, демонстрируют желаемые рабочие значения реологических параметров, их применение позволяет свести к минимуму эксплуатационные проблемы, возникающие из-за плохой очистки скважины. Напротив, системы с использованием РНРА и РАС-L имели неблагоприятные реологические характеристики. Высокая молекулярная масса РНРА и гидратация РАС-L в присутствии хлорида калия снижают их эффективность.

Ключевые слова: альгинат натрия, полимер Pure-bore[®], РНРА, РАС-L, реологические свойства

DOI: 10.31857/S0028242123040044, **EDN:** OJEPKV

СОКРАЩЕНИЯ

WBDF – буровые растворы на водной основе;

OBDF – буровые растворы на углеводородной основе;

РАС-L – полианионная целлюлоза класса L;

РНРА – частично гидролизированный полиакриламид;

KCl – хлорид калия;

PV – пластическая вязкость;

YP – предел текучести;

AV – кажущаяся вязкость;

GS – статическое напряжение сдвига бурового раствора;

n – индекс текучести;

k – степень загустевания.

Буровой раствор является основным и наиболее важным компонентом при проведении любых буровых работ [1–3]. Он применяется в основном для очистки ствола и поддержания целостности скважины, транспортировки бурового шлама на поверхность, помощи в удержании бурового шлама во взвешенном состоянии в периоды прекращения циркуляции, поддержания гидростатического напора в стволе скважины [1, 3–5]. Буровые растворы подразделяются на три группы: на водной основе (WBDF), на углеводородной основе (OBDF) и синтетические буровые растворы (SMS) [1, 5, 6]. WBDF, как правило, экономически эффективны и не связаны ни с какими серьезными экологическими проблемами [7]. Поэтому им отдают предпочтение чаще, чем OBDF и SMS, несмотря на более

высокие эксплуатационные характеристики последних [3, 7, 8]. Для преодоления существующих ограничений и проблем с эффективностью WBDF к ним добавляют различные соли, полимеры или наночастицы [3, 9].

Полимеры представляют собой длинноцепочечные соединения, обладающие высокой молекулярной массой, цепи которых образованы более мелкими звеньями, известными как мономеры [10]. В рецептуре буровых растворов в качестве добавок используются различные полимеры, в том числе природные, модифицированные природные и синтетические [10]. Эти полимеры являются загустителями, их добавляют в буровой раствор для получения необходимых реологических свойств [2, 4, 10, 11]. Указанные реологические свойства WBDF помогают им эффективно очищать ствол скважины и способствуют удержанию бурового шлама во взвешенном состоянии, когда отсутствуют циркуляция и транспортировка шлама с забоя скважины на поверхность [4, 12].

К основным реологическим характеристикам бурового раствора относятся пластическая вязкость (PV), предел текучести (YP) и статическое напряжение сдвига (GS) [3, 4, 13, 14]. Пластическая вязкость представляет собой сопротивление, возникающее между слоями в жидкостной системе [4], между твердыми веществами и между твердыми веществами и жидкостями [15]. Предел текучести жидкости определяется электрохимическими силами, создаваемыми электрическими зарядами на поверхности химически активных частиц [16]. Этот параметр демонстрирует способность бурового раствора поднимать буровой шлам из ствола скважины и выносить его на поверхность [4, 17]. Статическое напряжение сдвига отражает электрохимические силы, возникающие внутри жидкостной системы в состоянии покоя [16, 18]. Это свойство показывает способность бурового раствора удерживать буровой шлам во взвешенном состоянии при отсутствии циркуляции [3, 16, 19].

Добавление полимеров в систему бурового раствора значительно улучшает ее реологические свойства. В. Safi с сотр. [20] провели оценку реологических характеристик системы бурового раствора на водной основе после добавления полианионной целлюлозы (PAC). Оказалось, что реологические характеристики WBDF при использова-

нии этого полимера существенно улучшились [20]. Ahmed с сотр. [21] изучали эффективность РНРА в системе бурового раствора. Производительность такой системы после добавления полимеров значительно повысилась [21]. Применение полимеров в нефтяной отрасли получило широкое распространение. Полимерные добавки относительно недороги, экологически безопасны, легкодоступны и обеспечивают контролируемые реологические характеристики [22]. Кроме того, понимание физико-химических взаимосвязей в таких системах является наиболее важным фактором, позволяющим использовать их в качестве добавок к буровым растворам [20].

Основной целью данного исследования было экспериментальное изучение влияния полимера на реологические свойства растворов WBDF на основе хлорида калия (KCl) после добавления четырех различных полимеров, в том числе биополимеров (альгината натрия и Pure-bore®), синтетического (РНРА) и модифицированного природного (полианионной целлюлозы класса L, PAC-L). Применение вышеуказанных биополимеров в качестве модифицирующих реологические свойства добавок к буровым растворам ограничено, поэтому эти биополимерные системы сравнивали с уже существующими полимерными системами для бурового раствора. Кроме того, было проведено сравнение характеристик данных полимеров при использовании в качестве средства реологического контроля в буровом растворе, что в итоге поможет оценить их физико-химические свойства в реальных геологических условиях во время бурения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Структура полимеров. Исследовали четыре различные полимерные системы и их влияние на реологические свойства бурового раствора на водной основе. Химическая структура всех четырех полимеров, использованных в настоящей работе, приведена на рис. 1а–г.

На рис. 1а представлена химическая структура частично гидролизованного полиакриламида (РНРА). Этот полимер состоит из повторяющихся акрилатных и акриламидных звеньев [10, 23]. Ионная природа данного полимера варьируется в зависимости от его возможного применения. Он

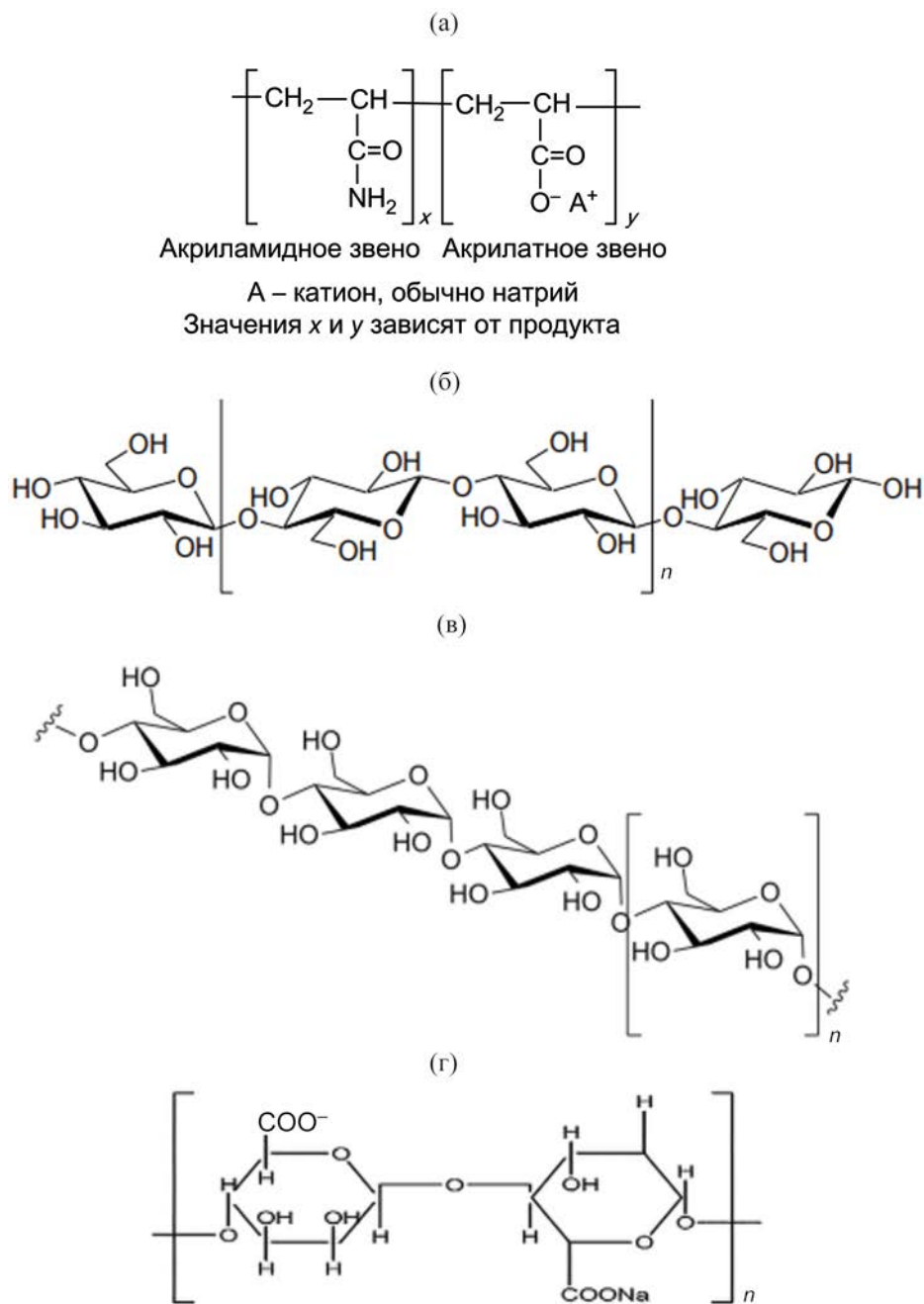


Рис. 1. Химическая структура РНРА (а), РАС-Л (б), Pure-bore® (в), альгината натрия (г).

может быть анионным, катионным или неионным [10]. РНРА используется в основном для повышения вязкости WBDF [24] или в качестве ингибитора глинистых сланцев [10].

Химическая структура полианионной целлюлозы класса L, широко известной как РАС-Л, приведена на рис. 1б. Целлюлоза в основном представ-

ляет собой линейный гомополисахарид, состоящий из звеньев β-D-глюкопиранозы [25]. Эти звенья связаны между собой β-1-4-связями [25]. Видно, что каждое звено состоит из трех гидроксильных групп. Эти группы отвечают за формирование кристаллической упаковки и обеспечивают желаемые физические характеристики целлюлозы [25, 26].

Таблица 1. Состав образцов, приготовленных в настоящем исследовании

Наименование образца	Состав каждого образца
Буровой раствор РНРА	Базовый буровой раствор + 4 г РНРА
Буровой раствор PAC-L	Базовый буровой раствор + 4 г PAC-L
Буровой раствор Pure-bore®	Базовый буровой раствор + 4 г Pure-bore®
Буровой раствор Pure-bore®	Базовый буровой раствор + 4 г альгината натрия
Неполимерный буровой раствор (базовый буровой раствор)	Базовый буровой раствор (без добавления новых полимеров)

Высокомолекулярный биополимер Pure-bore®, состоящий из полисахаридов [27], имеет сложную химическую структуру (рис. 1в) [10]. Pure-bore® имеет анионную природу [10] и используется в основном для регулирования реологических свойств бурового раствора. Кроме того, он обеспечивает суспендирование выбуренной породы и увеличивает коэффициент несущей способности системы бурового раствора [10].

Альгинат натрия, структура которого схематично представлена на рис. 1г, содержит множество карбоксильных и гидроксильных групп [28]. Этот полимер представляет собой еще один тип нетоксичных, водорастворимых и имеющих гидрофильную природу биополимеров [28, 29]. Кроме того, его получают экстракцией из бурых водорослей [29, 30]. Данный полимер образован сочетанием α -L-гулурановой кислоты (G) и β -D-маннуроновой кислоты (M) [29, 31]. В нефтегазовой отрасли альгинат натрия обычно применяется для улучшения реологических свойств буровых растворов на водной основе. Эти биополимеры также широко используются для повышения нефтеотдачи (EOR) благодаря их совместимости с другими добавками, применяемыми для данной цели. В связи с интенсивным применением таких биополимеров в настоящем исследовании проведен сравнительный анализ их реологических свойств с реологическими свойствами традиционно используемых полимеров.

Методология. Экспериментальные работы были проведены в соответствии со стандартом API 13B-1 (RP-13B-1), в котором даны рекомендуемые методы полевых испытаний буровых растворов на водной основе (WBDF). Буровой раствор, базовая система которого была первоначально создана в лаборатории и состоит из воды, кальцинированной

соды, соли (хлорида калия), ксантановой камеди и барита, в настоящее время используется в производственной практике сервисной компании, работающей в Пакистане. Было приготовлено пять образцов объемом 350 см³ каждый, их состав приведен в табл. 1. Вместо ксантановой камеди в состав исследуемых WBDF были добавлены четыре новых полимера в той же концентрации. Методика испытания и количество бурового раствора, образовавшегося в ходе эксперимента, были одинаковыми для каждого образца. Блок-схема эксперимента показана на рис. 2. Количество полимера, добавляемого в базовую систему бурового раствора, заменяло равное количество воды, чтобы каждый образец имел гарантированный объем 350 см³. Реологические свойства всех полимерных систем исследовали экспериментально и сопоставляли друг с другом.

Измерение плотности и реологических свойств бурового раствора. Плотность всех пяти образцов была измерена с использованием весов (рис. 2). Все значения плотности указаны в кг/м³. Основное внимание в данном исследовании уделялось изменениям реологических свойств, происходящим при добавлении различных полимерных систем. Реологические свойства жидкостей оценивали с помощью реометра FANN 35. Каждый из пяти образцов подвергали ротационному воздействию с четырьмя различными скоростями (100, 200, 300 и 600 об/мин). Соответствующие показания шкалы, полученные при каждой скорости вращения, были равны напряжению сдвига. Эти данные использовали впоследствии для расчета различных реологических свойств, что облегчало понимание реологии бурового раствора после добавления полимеров. В табл. 2 и уравнениях (1)–(6) [32] представлены различные реологические пара-

Различные полимеры, используемые в буровом растворе

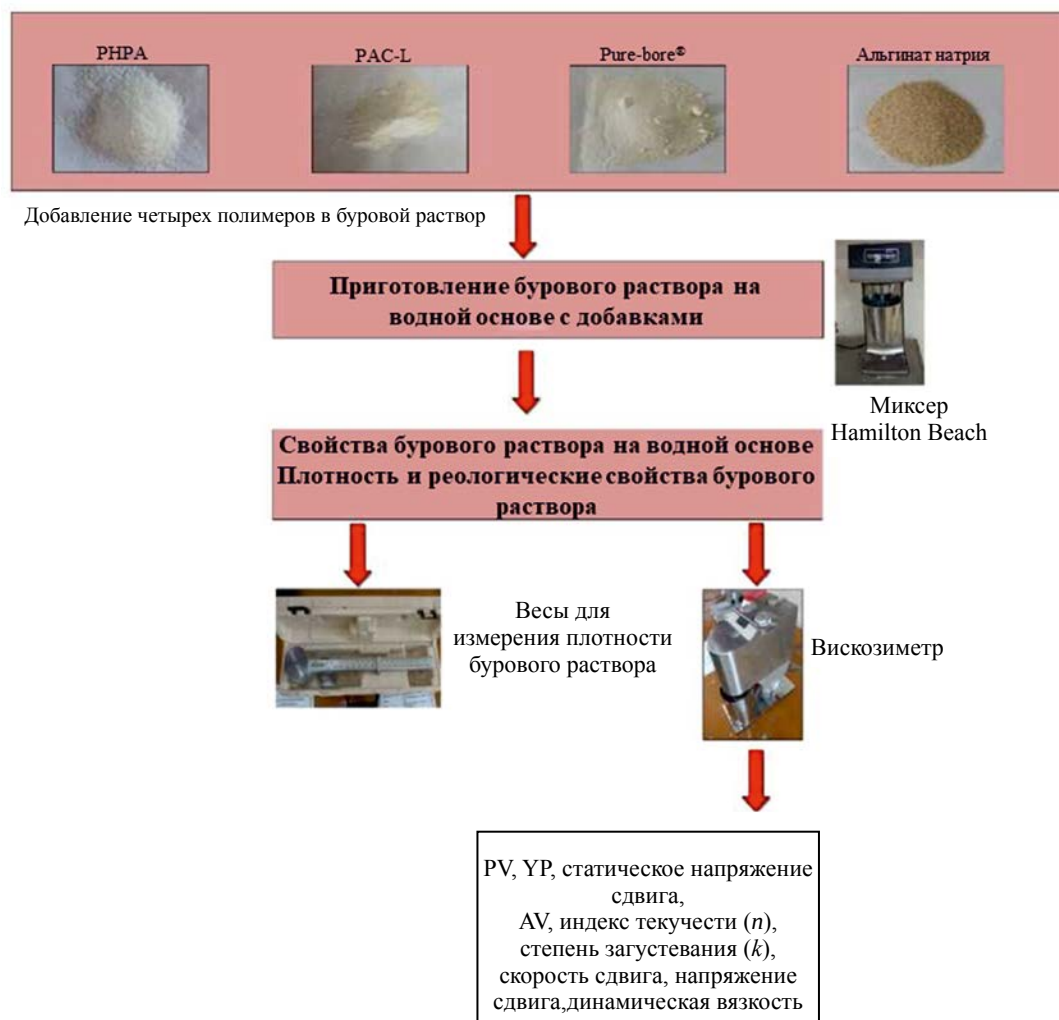


Рис. 2. Структура и рабочая блок-схема эксперимента.

метры и их математические выражения, применяемые для оценки реологических характеристик каждого образца. Числовые константы в уравнениях (5) и (6) были использованы для преобразования показаний реометра в напряжение сдвига и скорость сдвига соответственно. Напряжение сдвига и скорость сдвига представляют собой индексы для цилиндрического шпинделя В1. Этот шпиндель имеет стандартную геометрию, которая используется для расчета скорости и напряжения сдвига для всех неньютоновских жидкостей. В них изменение скорости сдвига не оказывает сильного влияния на напряжение сдвига. Таким образом, оба этих параметра не являются прямо пропорциональными друг другу. Следовательно, вращение шпинделя

будет оказывать некоторое влияние на вязкость бурового раствора. Как правило, это связано с вискозиметром BF35, который обычно используют для измерения реологических характеристик бурового раствора на полимерной основе в нефтяной промышленности.

Кроме того, реометр FANN 35 использовали для измерения прочности геля каждого образца. Во время эксперимента жидкость удерживали неподвижной в течение 10 с, а затем применяли определенную скорость сдвига, чтобы разрушить гелевую структуру, образованную системой бурового раствора. Отклонение на реометре соответствует прочности геля конкретного исследуемого образца.

Таблица 2. Реологические свойства и их математические выражения

Реологические свойства	Единицы измерения	Номер уравнения
Пластическая вязкость = $\frac{\text{Напряжение сдвига}}{\text{Скорость сдвига}_{600}} - \frac{\text{Напряжение сдвига}_{300}}{\text{Скорость сдвига}_{300}}$	Па·с	(1)
Кажущаяся вязкость = $\frac{\text{Напряжение сдвига}_{600}}{2(\text{Скорость сдвига}_{600})}$	Па·с	(2)
Предел текучести = Напряжение сдвига – PV × скорость сдвига	Па	(3)
Динамическая вязкость = $\frac{\text{Напряжение сдвига}}{\text{Скорость сдвига}}$	Па·с	(4)
Напряжение сдвига = 1.065θ	Па	(5)
Скорость сдвига = 1.7023ω	с ⁻¹	(6)

θ – значение, считываемое непосредственно со шкалы реометра, а ω – скорость вращения ротора.

Все наблюдения проводились в условиях окружающей среды. Влияние температуры и давления в этом исследовании не оценивалось.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Плотность бурового раствора полимерных систем. Плотность является важным параметром бурового раствора. Небольшие изменения этого фактора приводят к колебаниям гидростатического напора в стволе скважины [33]. Кроме того, буровой раствор может выступать в качестве основного барьера во время любой операции бурения.

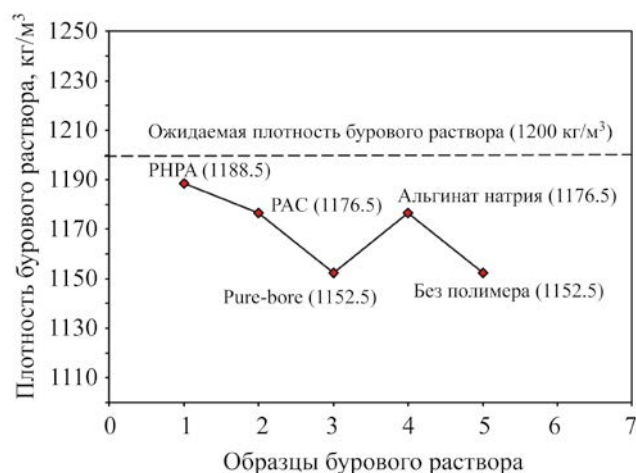


Рис. 3. Плотность бурового раствора каждого образца после добавления полимеров в систему базового бурового раствора.

Поэтому контроль изменений его характеристик имеет решающее значение при бурении. На рис. 3 показана плотность бурового раствора для всех образцов, наблюдаемая в условиях окружающей среды. Ожидаемая плотность бурового раствора была получена от оператора сервисной компании (Пакистан), которую рассчитали исходя из концентрации утяжелителя (барита) и объема воды. Она составила 1200 кг/м³. Плотность бурового раствора всех образцов варьировалась в пределах 1152.5–1188.5 кг/м³. Существенных изменений плотности ни одного из образцов не наблюдалось. Самая высокая плотность (1188.5 кг/м³) была получена для системы бурового раствора РНРА, представляющего собой высокомолекулярный полимер [23]. Самая низкая плотность бурового раствора (1152.5 кг/м³) была получена для систем с полимером Pure-bore® и без содержания полимеров. После добавления различных полимерных систем все образцы продемонстрировали более низкую плотность бурового раствора, чем ожидалось.

Реологические свойства полимерных систем.

Для любой жидкостной системы важно, чтобы ее реологические свойства находились в желаемом рабочем диапазоне. Эти свойства обеспечивают эффективный процесс бурения с точки зрения суспендирования и удаления бурового шлама, циркуляции жидкости в стволе скважины и сохранения целостности ствола скважины [33]. На рис. 4 проиллюстрировано влияние полимеров на реологи-

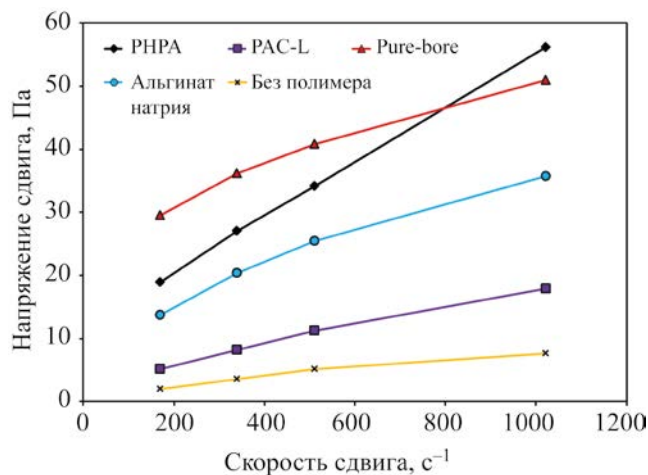


Рис. 4. Реологические свойства системы бурового раствора на водной основе в присутствии различных полимеров.

ческие свойства WBDF. Для всех систем буровых растворов наблюдался резкий рост значений напряжения сдвига по мере увеличения скорости сдвига. Кривые, приведенные на рис. 4, демонстрируют, что все исследуемые системы имеют псевдопластические характеристики, соответствующие сдвиговому истончению. Этот факт указывает на то, что увеличение скорости сдвига соответствует уменьшению вязкости жидкости. Полимеры с большим молекулярным весом, такие как РНРА, вызывают повышение вязкости бурового раствора, что в итоге увеличивает значение напряжения сдвига. Самые низкие напряжения сдвига наблюдались в системе РАС-L. Она чрезвычайно чувствительна к одновалентным катионам, таким как калий (K^+) [35]. Этот ион вызывает гидратацию полимеров, особенно РАС-L, что в конечном счете снижает вязкость системы [36]. Поскольку, базовый буровой раствор, используемый в данном исследовании, содержит соль KCl в качестве ингибитора глинистых сланцев, реологические свойства системы РАС-L изменяются. Альгинат натрия и Pure-bore[®] также продемонстрировали псевдопластические характеристики. По мере возрастания скорости сдвига полимерные цепи, присутствующие в обеих системах, начинают ориентироваться в направлении сдвига [36]. Это приводит к увеличению расстояния между частицами, за счет чего снижается вязкость полимерной системы [36].

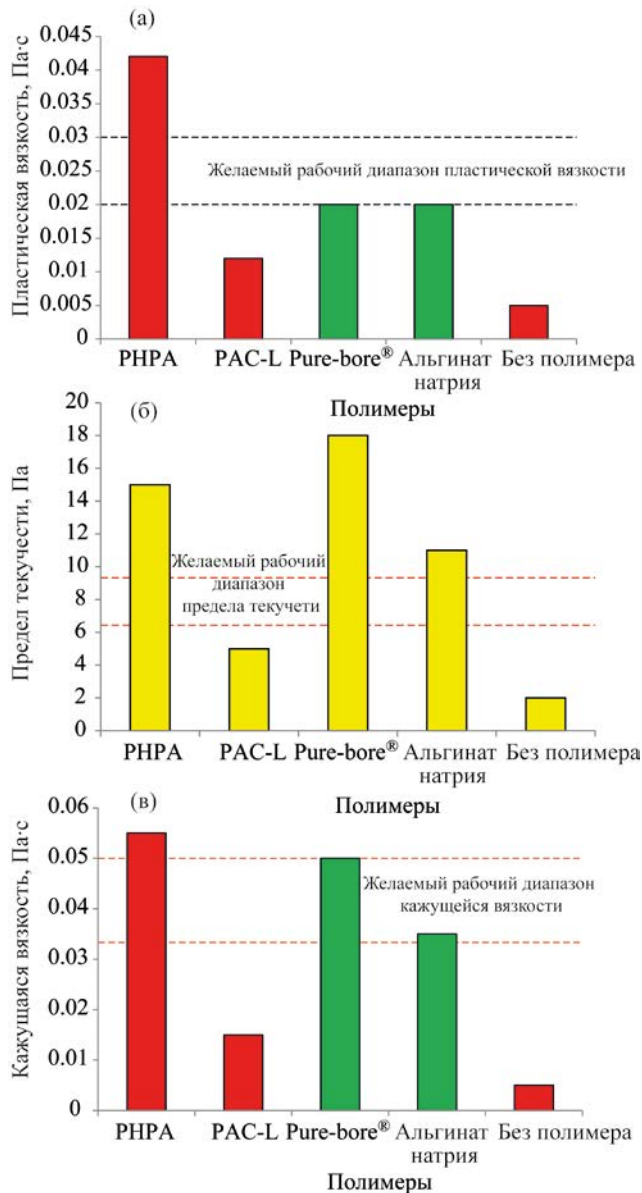


Рис. 5. Реологические свойства различных полимерных систем: а – пластическая вязкость; б – предел текучести; в – кажущаяся вязкость.

Влияние полимеров на реологические свойства WBDF. На рис. 5а–в показано влияние добавления полимера на реологические свойства WBDF. К этим свойствам относятся пластическая вязкость, предел текучести и кажущаяся вязкость. PV представляет силы трения, действующие в буровом растворе [4, 7]. Как правило, PV любого бурового раствора повышается с увеличением содержания твердых частиц [7]. Желаемый рабочий диапазон

для этого параметра составляет 0.02–0.029 Па·с [17]. В настоящем исследовании две полимерные системы Pure-bore® и альгинат натрия соответствовали желаемому рабочему диапазону (рис. 5а). Для обеих систем значение PV составляло 0.020 Па·с. Данные системы могут обеспечить эффективный механизм транспортировки шлама на поверхность и устранять проблемы, возникающие после схватывания шлама в стволе скважины [4]. При этом значение PV системы РНРА составляло 0.043 Па·с, что значительно превышало желаемый рабочий диапазон. Следовательно, система РНРА может создавать такие проблемы, как прихват труб, увеличение объема буровых работ из-за снижения скорости бурения, повышение свабирования и пульсаций давления [17, 37]. Кроме того, системы РАС-L и системы без полимеров продемонстрировали более низкие значения PV , выходящие за пределы рабочего диапазона. Ионы K^+ в системе базового бурового раствора повышают гидратацию РАС-L, что в итоге приводит к увеличению размера частиц и снижению PV [35]. Снижение этого параметра может вызвать такие проблемы, как прихват труб в скважине и уменьшение эквивалентной плотности циркуляции.

На рис. 5б показаны значения предела текучести (YP) для каждой полимерной системы. Этот параметр рассчитывается с использованием уравнения (3), представленного в табл. 2. Значения напряжения и скорости сдвига при скорости вращения 300 об/мин получали с помощью реометра, а PV , определяющий минимальное сопротивление, необходимое для инициирования потока жидкости [3], рассчитывали в соответствии с уравнением (1), приведенным в табл. 2. Электрические заряды на поверхности реактивной составляющей вызывают некоторые электрохимические силы, обуславливающие это сопротивление [3]. Более того, для любой жидкостной системы YP характеризует ее способность выносить шлам из ствола скважины на поверхность [17, 37]. Желаемый рабочий диапазон для этого показателя составляет 6.23–9.58 Па [17]. Системы, в состав которых входят РНРА, Pure-bore® и альгинат натрия, продемонстрировали более высокие значения YP , которые указывают на повышение способности системы бурового раствора эффективно очищать ствол скважины. Причиной такого повышения является улуч-

шение гелеобразующих свойств бурового раствора после добавления этих полимеров. Система РАС-L и система без полимеров показали крайне малые значения YP . Эти системы продемонстрировали низкие гелеобразующие свойства и оказались неспособными поддерживать буровой шлам во взвешенном состоянии во время простоев. Для таких систем характерна тенденция к оседанию бурового шлама и увеличению его концентрации внутри кольцевого пространства [4]. Эта проблема в итоге приводит к прихвату труб и увеличению общих затрат на бурение [4].

Кажущаяся вязкость, рассчитанная для всех образцов по уравнению (2), представленному в табл. 2, показана на рис. 5в. Повышение кажущейся вязкости наблюдалось в системах с добавками РНРА, Pure-bore® и альгината натрия. Желаемый рабочий диапазон для этого показателя составляет 0.0335–0.05 Па·с [17]. У систем с Pure-bore® и альгинатом натрия значения AV находились в пределах рабочего диапазона. Эти полимерные системы более эффективны и требуют меньшего давления, создаваемого насосом на поверхности [13]. Система бурового раствора с добавкой РНРА имела значение AV , выходящее за пределы желаемого диапазона. Увеличение этого параметра может иметь некоторые неблагоприятные последствия во время бурения, такие как потеря циркуляции бурового раствора в стволе скважины, потребность в избыточном давлении насоса на поверхности и более высокая плотность циркуляции [13]. Кроме того, гидратация полимера РАС-L делает эту систему наименее эффективной при проведении буровых работ.

Статическое напряжение сдвига образцов. Статическое напряжение сдвига (GS) определяет способность системы бурового раствора удерживать шлам во взвешенном состоянии в статических условиях [37]. На рис. 6 приведены результаты для всех исследованных образцов. Желаемый рабочий диапазон для этого специфического параметра составляет 1.43–2.39 Па [17]. У систем с Pure-bore® и альгинатом натрия значения GS находились в пределах рабочего диапазона. Система РНРА показала более высокое статическое напряжение сдвига, что является нежелательным. Чем больше значение GS , тем выше давление насоса на поверхности, необходимое для разрушения структуры геля и инициирования потока [4, 17]. Значения GS ниже желаемого

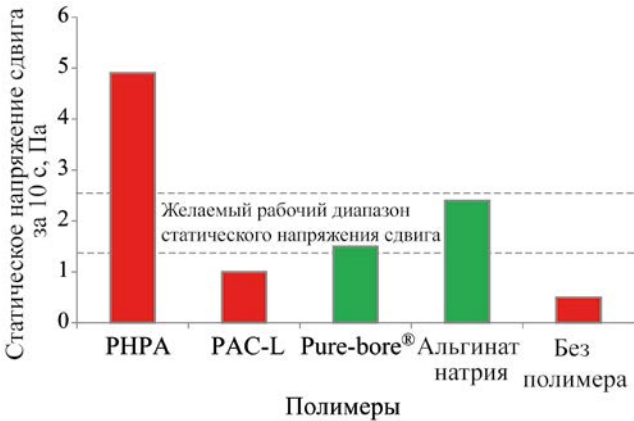


Рис. 6. Статическое напряжение сдвига всех исследованных полимерных систем.

диапазона, полученные для РАС-L и безполимерных систем, также являются неблагоприятными. Эти системы оказались неспособными удерживать буровой шлам во взвешенном состоянии в стволе скважины, что в итоге приводило к проблемам, связанным с транспортировкой шлама и очисткой ствола скважины.

В табл. 3 представлены результаты предыдущих исследований полимерных материалов, использованных в настоящей работе. Согласно этим данным, все полимерные материалы, модифицированные или синтетические, не работали в нужном диапазоне. Такое же наблюдение было сделано в ходе текущего исследования. Кроме того, биополимеры альгинат натрия и Pure-bore® хорошо показали себя в обеспечении реологических свойств в желаемом рабочем диапазоне при использовании

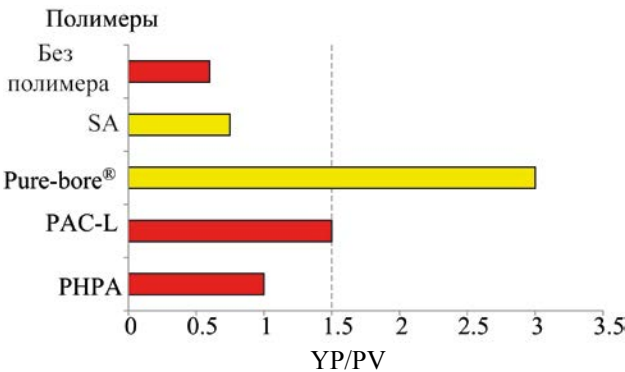


Рис. 7. Отношение YP/PV для всех исследованных образцов бурового раствора.

в качестве модификаторов реологических свойств. Эти полимеры способствуют легкому подъему бурового шлама из ствола скважины и могут помочь в поддержании целостности скважины.

Соотношение между пределом текучести и пластической вязкостью является важным параметром для любого бурового раствора. Этот фактор указывает на способность системы бурового раствора эффективно очищать ствол скважины и выносить буровой шлам на поверхность. Согласно регламенту API, рекомендуемое соотношение для любой жидкостной системы должно быть равно или превышать 1.5 [4, 37]. Системы с добавлением Pure-bore® и альгината натрия соответствуют этим требованиям (рис. 7). Данные системы способны эффективно очищать ствол скважины и поднимать буровой шлам на поверхность. Другие исследован-

Таблица 3. Реологические свойства полимерных систем, исследованных в настоящей и предыдущих работах

Свойства	Результаты исследования			
	Safi с сотр. [20]		Liю с сотр. [38]	Ahmed с сотр. [21]
Тип бурового раствора	WBDF		WBDF	WBDF
Тип полимера	PAC	CMC	PAC-UL	PAC-L РНРА
Концентрация	4 г/л	4 г/л	4 г/л	4 г/л 2 г/л
Пластическая вязкость, Па·с	0.005	0.004	0.038	0.020
Рабочий диапазон [0.020–0.029 Па·с]				
Предел текучести, Па	0.96	0.96	11.01	15.32
Рабочий диапазон [6.23–9.58 Па]				
AV, Па·с	–	–	0.062	–
Рабочий диапазон [0.0335–0.049 Па·с]				
Статическое напряжение сдвига за 10 с, Па	2.39	0.48	–	–
Рабочий диапазон [1.43–2.39 Па]				

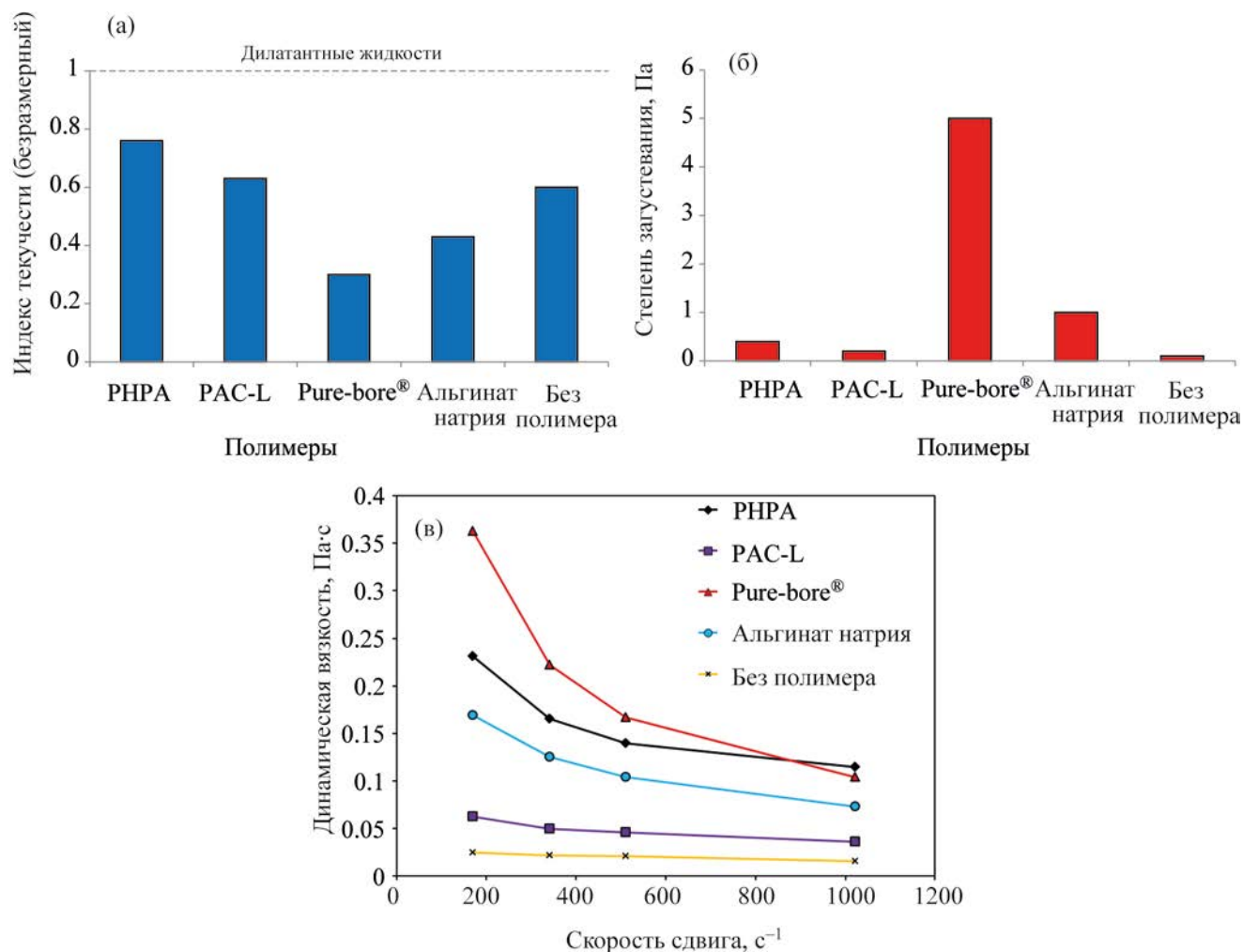


Рис. 8. Реологические параметры исследуемых систем (модель степенного закона): а – индекс текучести; б – степень загустевания; в – динамическая вязкость.

ные системы характеризовались более высокими значениями PV , поэтому значение соотношения находилось ниже требуемого API. Поэтому при использовании систем с добавлением Pure-bore® и альгината натрия в реальных условиях могут возникнуть проблемы, связанные с перекачкой, прихватом труб и осаждением бурового шлама.

Индекс текучести, степень загустевания и динамическая вязкость образцов. На рис. 8а, б приведены степенные реологические параметры для всех полимерных систем. Степенная модель является наиболее широко используемой для описания реологических свойств любой системы бурового раствора [39]. Эта модель в основном определяется двумя параметрами, а именно индексом текучести (n) и степенью загустевания (k) [39].

На рис. 8а показаны значения индекса текучести, определенные для всех полимерных систем. На основании этого параметра систему бурового раствора можно классифицировать как ньютоновскую ($n = 1$) или неньютоновскую ($n < 1$ или $n > 1$). Если $n < 1$, то жидкостная система рассматривается как жидкость, разжижающаяся при сдвиге, что соответствует пониженной вязкости [39]. Если $n > 1$, система рассматривается как жидкость, загущающаяся при сдвиге, обычно называемая дилатантной жидкостью, которая имеет тенденцию к повышению вязкости по мере увеличения скорости сдвига [39]. Все исследуемые в работе жидкости проявляли неньютоновские свойства (истончение при сдвиге) с индексом текучести менее 1. Это означает, что увеличение скорости сдвига будет соответство-

вать снижению вязкости системы. Такое поведение было подтверждено определением динамической вязкости всех образцов с использованием уравнения (4), табл. 2. Утверждение о снижении вязкости, связанном с увеличением скорости сдвига, иллюстрируется на рис. 8в. Такое снижение происходит из-за разматывания полимерных цепей при повышении скорости сдвига [39]. В результате увеличивается свободное пространство, способствующее уменьшению количества контактов между частицами, что в конечном счете снижает вязкость [39]. Системы с Pure-bore® и альгинатом натрия продемонстрировали более выраженное истончение при сдвиге по сравнению с другими системами.

Значения степени загустевания (k) для всех исследованных полимерных систем показаны на рис. 8б. Более высокие значения k свойственны жидкостным системам с эффективными операциями по очистке ствола скважины [12]. Так, для системы с Pure-bore® и альгинатом натрия значения k были выше по сравнению с другими типами буровых растворов. Это ясно показывает, что данные системы весьма продуктивны и имеют меньше проблем, связанных с седиментацией. У системы без полимеров значение k значительно ниже, чем у любой другой системы, т. е. при использовании такой системы могут возникнуть проблемы, связанные с прихватом труб в стволе скважины.

ВЫВОДЫ

В настоящем исследовании было экспериментально изучено влияние различных полимерных добавок на реологические свойства системы бурового раствора на водной основе. В соответствии с полученными результатами, все полимеры, в том числе биополимеры (альгинат натрия и Pure-bore®), синтетический полимер РНРА и модифицированный природный РАС-L, демонстрируют псевдопластические характеристики (истончение при сдвиге). Оказалось, что эффективность систем РНРА и РАС-L довольно низкая из-за высокой молекулярной массы и гидратации полимерной цепи соответственно. Напротив, анионная природа полимера Pure-bore® помогает поддерживать его реологические свойства в пределах желаемого рабочего диапазона. В случае альгината натрия баланс между внутримолекулярными и межмолекулярными взаимодействиями в карбоксильных и гидроксильных группах поддерживает реологические свойства данного полимера в пределах рабочего диапазона. Этот факт ясно указывает на то, что биополимеры являются предпочтительным средством для сохранения целостности ствола скважины. Буровые растворы, приготовленные с использованием биополимеров, более эффективны в поддержании реологических свойств в соответствии с рекомендованными API протоколами.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

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

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

Muhammad Arqam Khan, ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-8665-7705>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lalji S.M., Ali S.I., Ahmed R., Hashmi S., Awan Z.U.H., Qazi S.W.A. Influence of graphene oxide on salt-polymer mud rheology and Pakistan shale swelling inhibition behavior // Arab. J. Geosci. 2022. V. 15. art. no. 612. <https://doi.org/10.1007/s12517-022-09800-1>
2. Parizad A., Shanbazi K., Tanha A.A., Enhancement of polymeric water-based drilling fluid properties using nanoparticles // J. Petrol. Sci. Eng. 2018. V. 170. P. 813–828. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2018.06.081>
3. Bayat A.E., Harati S., Kolivandi H., Evaluation of rheological and filtration properties of a polymeric water-based drilling mud in presence of nano additives at various temperatures // Colloids Surf. A, Physicochem. Eng. Asp. 2021. V. 627. P. 127128. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.127128>
4. Elkatatny S. Enhancing the rheological properties of water-based drilling fluid using micronized starch // Arab J. Sci. Eng. 2019. V. 44. P. 5433–5442. <https://doi.org/10.1007/s13369-019-03720-1>
5. Lalji S.M., Khan M.A., Haneef J., Ali S.I., Arain A.H., Shah S.S. Nanoparticles adapted drilling fluids for the swelling inhibition for the Northern region clay formation of Pakistan // Appl. Nanosci. 2021. <https://doi.org/10.1007/s13204-021-01825-4>

6. Lalji S.M., Ali S.I., Haneef J., Quraishi R., Kapadia A., Jawaid H. Changes in Pakistan crude oil properties contaminated by water-based drilling fluids with varying KCL concentrations // *Chem. Pap.* 2022. V. 76. P. 4189–4201. <https://doi.org/10.1007/s11696-022-02154-8>
7. Prakash V., Sharma N., Bhattacharya M. Effect of silica nano particles on the rheological and HTHP filtration properties of environment friendly additive in water-based drilling fluid // *J. Petrol. Explor. Prod. Technol.* 2021. V. 11. P. 4253–4267. <https://doi.org/10.1007/s13202-021-01305-z>
8. Aftab A., Ismail A.R., Ibupoto Z.H., Akeiber H., Malghani M.G.K. Nanoparticles based drilling muds a solution to drill elevated temperature wells: A review // *Renew. Sust. Energ. Rev.* 2017. V. 76. P. 1301–1313. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.03.050>
9. Aftab A., Ali M., Sahito M.F., Mohanty U.S., Jha N.K., Akhondzadeh H., Azhar M.R., Ismail A.R., Kesha-varz A., Iglauer S. Environmental friendliness and high performance of multifunctional Tween 80/ZnO-nanoparticles-added water-based drilling fluid: An experimental approach // *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2020. V. 8. № 30. P. 11224–11243. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c02661>
10. Caenn R., Chillingar G.V. Drilling fluids: State of the art // *J. Petrol. Sci. Eng.* 1996. V. 14. P. 221–230. [https://doi.org/10.1016/0920-4105\(95\)00051-8](https://doi.org/10.1016/0920-4105(95)00051-8)
11. Li M.-C., Wu Q., Song K., Qing Y., Wu Y. Cellulose nanoparticles as modifiers for rheology and fluid loss in bentonite water-based fluids // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2015. V. 7. № 8. P. 5006–5016. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b00498>
12. Jain R., Mahto T.K., Mahto V. Rheological investigations of water-based drilling fluid system developed using synthesized nanocomposite // *Korea-Aust. Rheol. J.* 2016. V. 28. P. 55–65. <https://doi.org/10.1007/s13367-016-0006-7>
13. Ismail A.R., Mohd N.M.N.A., Basir N.F., Oseh J.O., Ismail I., Blkoor S.O. Improvement of rheological and filtration characteristics of water-based drilling fluids using naturally derived henna leaf and hibiscus leaf extracts // *J. Petrol. Explor. Prod. Technol.* 2020. V. 10. P. 3541–3556. <https://doi.org/10.1007/s13202-020-01007-y>
14. Aftab A., Ismail A.R., Ibupoto Z.H. Enhancing the rheological properties and shale inhibition behavior of water-based mud using nanosilica, multi-walled carbon nanotube, and graphene nanoplatelet // *Egypt J. Pet.* 2017. V. 26. № 2. P. 291–299. <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2016.05.004>
15. Elkhatatny S., Kamal M.S., Alakbari F., Mahmoud M. Optimizing the rheological properties of water-based drilling fluid using clays and nanoparticles for drilling horizontal and multi-lateral wells // *Appl. Rheol.* 2018. V. 28. № 4. P. 201843606. <https://doi.org/10.3933/ApplRheol-28-43606>
16. Bayat A.E., Moghanloo P.J., Piroozian A., Rafati R. Experimental investigation of rheological and filtration properties of water-based drilling fluids in presence of various nanoparticles // *Colloids Surf. A, Physicochem. Eng. Asp.* 2018. V. 555. P. 256–263. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.07.001>
17. Aftab A., Ismail A.R., Khokhar S., Ibupoto Z.H. Novel zinc oxide nanoparticles deposited acrylamide composite used for enhancing the performance of water-based drilling fluids at elevated temperature conditions // *J. Petrol. Sci. Eng.* 2016. V. 146. P. 1142–1157. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2016.08.014>
18. Sulaimon A.A., Akintola S.A., Mohd Johari M.A.B., Isehunwa S.O. Evaluation of drilling muds enhanced with modified starch for HPHT well applications // *J. Petrol. Explor. Prod. Technol.* 2021. V. 11. P. 203–218. <https://doi.org/10.1007/s13202-020-01026-9>
19. Elkhatatny S.M., Nasr-El-Din H.A., Al-Bagoury M. Properties of ilmenite water-based drilling fluids for HPHT applications // 6th Int. Petroleum Technology Conf., March 2013, Beijing, China, Paper SPE 16983. <https://doi.org/10.2523/IPTC-16983-MS>
20. Safi B., Zarouri S., Chabane-Chaouache R., Saidi V., Benmounah A. Physico-chemical and rheological characterization of water-based mud in the presence of polymers // *J. Petrol. Explor. Prod. Technol.* 2016. V. 6. P. 185–190. <https://doi.org/10.1007/s13202-015-0182-x>
21. Ahmed N., Alam M.S., Salam M.A. Experimental analysis of drilling fluid prepared by mixing iron (III) oxide nanoparticles with a KCl–Glycol–PHPA polymer-based mud used in drilling operation // *J. Petrol. Explor. Prod. Technol.* 2020. V. 10. P. 3389–3397. <https://doi.org/10.1007/s13202-020-00933-1>
22. Zheng W., Wu X., Huang Y. Impact of polymer addition, electrolyte, clay and antioxidant on rheological properties of polymer fluid at high temperature and high pressure // *J. Petrol. Explor. Prod. Technol.* 2020. V. 10. P. 663–671. <https://doi.org/10.1007/s13202-019-0732-8>
23. Lam C., Martin P.J., Jefferis S.A. Rheological Properties of PHPA Polymer Support Fluids // *J. Mater. Civ. Eng.* 2015. V. 27. № 11. P. 04015021-1–04015021-9. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0001252](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0001252)
24. Khan M.A., Haneef J., Lalji S.M., Ali S.I. Experimental study and modeling of water-based fluid imbibition process in Middle and Lower Indus Basin Formations of Pakistan // *J. Petrol. Explor. Prod. Technol.* 2021. V. 11. P. 425–438. <https://doi.org/10.1007/s13202-020-01022-z>
25. Siqueira G., Bras J., Dufresne A. Cellulosic bionanocomposites: A review of preparation, properties, and

- applications. // *Polymers*. 2010. V. 2. № 4. P. 728–765. <https://doi.org/10.3390/polym2040728>
26. John M.J. and Thomas S. Biofibres and biocomposites // *Carbohydr. Polym.* 2008. V. 71. P. 343–364. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2007.05.040>
 27. Yang X., Shang Z., Liu H., Cai J., Jiang G. Environmental-friendly salt-water mud with nano-SiO₂ in horizontal drilling for shale gas // *J. Petrol. Sci. Eng.* 2017. V. 156. P. 408–418. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2017.06.022>
 28. Tamilsai R., Palanisami P.N., Selvasekarapandian S., Maheshwari T. Sodium alginate incorporated with magnesium nitrate as a novel solid biopolymer electrolyte for magnesium ion batteries // *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 2021. V. 32. P. 22270–22285. <https://doi.org/10.1007/s10854-021-06713-9>
 29. Kosik A., Luchowska U., Swieszkowski W. Electrolyte alginate/poly-L-lysine membranes for connective tissue development // *Mater. Lett.* 2016. V. 184. P. 104–107. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.08.032>
 30. Kanasan N., Adzila S., Azimahmustaffa N., Gurubaran P. The effect of sodium alginate on the properties of hydroxyapatite // *Procedia Engineering*. 2017. V. 184. P. 442–448. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2017.04.115>
 31. Obot I.B., Onyeachu I.B., Kumar A.M. Sodium alginate: A promising biopolymer for corrosion protection of API X60 high strength carbon steel in saline medium // *Carbohydr. Polymers*. 2017. V. 178. P. 200–208. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.09.049>
 32. Fattahab K.A., Lashin A. Investigation of mud density and weighting materials effect on drilling fluid filter cake properties and formation damage // *J. Afr. Earth Sci.* 2017. V. 184. P. 442–448. <https://doi.org/10.1016/j.jafrearsci.2016.02.003>
 33. Ali I., Ahmad M., Ganat T.A.A. Experimental study on water-based mud: investigate rheological and filtration properties using cupressus cones powder // *J. Petrol. Explor. Prod. Technol.* 2022. <https://doi.org/10.1007/s13202-022-01471-8>
 34. Ahmad H.M., Iqbal T., Kamal M.S., Al-Harthi M.A. Influence of hydrophobically modified polymer and titania nanoparticles on shale hydration and swelling properties // *Energy Fuels*. 2020. V. 34. № 12. P. 16456–16468. <http://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c02445>
 35. Khodja M., Canselier J.P., Bergaya F., Fourar K., Khodja M., Cohaut N., Benmounah A. Shale problems and water-based drilling fluid optimization in the Hassi Messaoud Algerian oil field // *Appl. Clay Sci.* 2010. V. 49. № 4. P. 383–393. <https://doi.org/10.1016/J.CLAY.2010.06.008>
 36. Mohanty U.S., Awan F.U.R., Ali M., Aftab A., Keshavarz A., Iglaier S. Physicochemical characterization of zirconia nanoparticle-based sodium alginate polymer suspension for enhanced oil recovery // *Energy Fuels*. 2021. V. 35. № 23. P. 19389–19398. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c02724>
 37. Okrajni S.S., Azar J.J. The effects of mud rheology on annular hole cleaning in directional wells // *SPE Drill. Eng.* 1986. V. 1. P. 297–308. <https://doi.org/10.2118/14178-PA>
 38. Khodja M., Canselier J.P., Bergaya F., Fourar K., Khodja M., Cohaut N., Benmounah A. Effectiveness of cellulose polyanionic-based polymers on the measurement of rheological properties of water-based drilling fluids in high-pressure high-temperature fractured shale reservoirs // *Appl. Water. Sci.* 2022. V. 12. art. no. 85. <https://doi.org/10.1007/s13201-022-01595-6>
 39. Ansari S., Rashid M.I., Waghmare P.R., Nobes D.S. Measurement of the flow behavior index of Newtonian and shear-thinning fluids via analysis of the flow velocity characteristics in a mini-channel // *SN Appl. Sci.* 2020. V. 2. art. no. 1787. <https://doi.org/10.1007/s42452-020-03561-w>

НЕФТИ ДОМАНИКОВОГО ГЕНОТИПА ИЗ ОТЛОЖЕНИЙ СРЕДНЕГО ДЕВОНА ТИМАНО-ПЕЧОРСКОЙ НЕФТЕГАЗОНОСНОЙ ПРОВИНЦИИ

© 2023 г. Д. А. Бушнев^{1,*}, О. В. Валяева^{1,**}

¹ ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, 167982 Россия

*E-mail: boushnev@geo.komisc.ru

**E-mail: valyaeva@geo.komisc.ru

Поступила в редакцию 30 мая 2023 г.

После доработки 3 августа 2023 г.

Принята к публикации 15 сентября 2023 г.

Исследование состава углеводородов-биомаркеров в ряде образцов нефтей из отложений среднего девона Западно-Тэбукского, Джьерского и Мичаюского нефтяных месторождений Омра-Лыжской седловины Тимано-Печорской нефтегазоносной провинции показало значительное влияние нефтематеринских пород доманика верхнего девона на формирование состава данных нефтей. В числе показателей, указывающих на генетическую связь нефтей из среднедевонских резервуаров с этой нефтематеринской породой, прежде всего распределение стеранов $C_{27}:C_{28}:C_{29}$, отношение изопреноидных алканов к нормальным, распределение нормальных алканов. Все эти характеристики резко разграничивают изучаемые нефти и сингенетичные среднедевонским отложениям парафинистые нефти, характерные для залежей в южной части Печоро-Кожвинского мегавала.

Ключевые слова: Тимано-Печорская нефтегазоносная провинция, углеводороды-биомаркеры, изотопный состав углерода

DOI: 10.31857/S0028242123040056, **EDN:** OJFLML

Исследованиями [1–4] был детально изучен состав углеводородов-биомаркеров и другие геохимические особенности нефтей и нефтематеринских пород из различных нефтегазоносных комплексов (НГК) Тимано-Печорской нефтегазоносной провинции (ТПП). Для изученных ранее нефтей среднедевонско-нижнефранского терригенного комплекса из южной части Печоро-Кожвинского мегавала характерно исключительно высокое содержание парафиновых углеводородов (УВ), а сами нефти светлые, застывающие при сравнительно высоких температурах, малосмолистые разности. Для них характерно также очень низкое содержание изопренанов и наличие высокомолекулярного «горба» нормальных алканов на хроматограммах [5]. В то же время нефти доманиково-турнейского комплекса, демонстрирующие генетическое родство с органическим веществом среднефранского доманика, имеют свойства, кон-

трастно отличающиеся от парафинистых нефтей среднего девона [6].

При изучении нефтей среднедевонско-нижнефранского терригенного нефтегазоносного комплекса Омра-Лыжской седловины ТПП мы столкнулись с интересными особенностями некоторых из них, поэтому цель настоящей работы – попытка интерпретации этих особенностей на основе детального изучения углеводородного и изотопного состава нефтей Западно-Тэбукского, Джьерского и Мичаюского нефтяных месторождений, сопоставление с другими нефтями терригенного среднедевонско-нижнефранского комплекса, а также с нефтями, типичными для вышележащего – доманиково-турнейского комплекса отложений [7].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования. В качестве объекта исследования были выбраны нефти из отложений

Групповой состав и геохимические показатели нефтей из отложений среднедевонско-нижнефранского терригенного комплекса ТПП, данные ГХ и ГХ-МС

Показатель	Западно-Тэбукское (D ₂ ef)	Джърское (D ₂ ef)	Мичаюское (D ₂ st)
<i>Групповой состав нефтей</i>			
Плотность нефти, г/см ³	0.847	0.855	0.855
Содержание серы, %	0.69	0.61	0.74
Масла, %	67.4	63.2	65.9
Смолы, %	18.8	17.6	13.7
Асфальтены, %	2.1	1.4	2.9
Насыщенные УВ, %	35.0	36.7	41.1
Ароматические УВ, %	24.5	25.7	24.0
<i>n-Алканы и изопрены</i>			
C ₁₂ –C ₁₈	47	48	45
C ₁₉ –C ₂₄	35	33	37
C ₂₅ –C ₃₂	18	19	18
n-Алканы/изопрены	4.1	4.2	3.1
Pr/Ph	1.00	1.18	1.11
(Pr + Ph)/(C ₁₇ + C ₁₈)	0.78	0.74	1.09
Pr/C ₁₇	0.75	0.76	1.08
Ph/C ₁₈	1.22	1.40	0.92
K _{нч} C ₁₇	1.03	1.05	1.09
K _{нч} C ₂₉	1.12	1.12	1.13
CPI	1.08	1.06	1.06
<i>Стераны и гопаны</i>			
αβ-Стераны C ₂₇ :C ₂₈ :C ₂₉	32 :18:50	33:18:49	33:18:49
Dia/reg	0.47	0.45	0.55
Стераны/гопаны	0.25	0.23	0.24
C ₂₉ /C ₃₀ гопан	0.69	0.69	0.65
Три-/пентацикланы	0.22	0.23	0.19
βα C ₃₀ , %	7.71	8.04	8.77
Ts/Tm	0.70	0.86	0.73
αβ/(αβ+αα) C ₂₉	0.54	0.57	0.57
αα C ₂₉ 20S/(20S+R)	0.50	0.44	0.50
22S/(22S + 22R) C ₃₁ гопан	0.55	0.56	0.56

Примечания. Изопрены = *изо*-C₁₅ + *изо*-C₁₆ + *изо*-C₁₈ + *изо*-C₁₉ + *изо*-C₂₀; Pr – пристан; Ph – фитан; K_{нч}C₁₇ = 2C₁₇/(C₁₆ + C₁₈); K_{нч}C₂₉ = 2C₂₉/(C₂₈ + C₃₀); CPI = 0.5(ΣC_{25,27,29,31}/ΣC_{24,26,28,30} + ΣC_{25,27,29,31}/ΣC_{26,28,30,32}); Dia/Reg – отношение диастеранов C₂₇ к регулярным стеранам C₂₇, Ts – 18α(H)-22,29,30-триснорметилгопан; Tm – 17α(H)-22,29,30-триснорметилгопан.

среднего девона Западно-Тэбукского и Джърского месторождений Тэбукской ступени и Мичаюского месторождения Мичаю-Пашнинского вала. Данные нефти являются легкими и средними (плотность 0.847 и 0.855 г/см³ соответственно), среднесернистыми (содержание серы 0.61–0.74%) (таблица).

Западно-Тэбукское и Джърское нефтяные месторождения, открытые в 60-х гг. 20-го в., территориально приурочены к Тэбукской ступени, а

Мичаюское нефтяное месторождение – к Мичаю-Пашнинскому валу. Тэбукская ступень и Мичаю-Пашнинский вал – тектонические элементы второго порядка в составе Омра-Лыжской седловины Ижма-Печорской синеклизы, расположенной в западной части ТПП [8]. Омра-Лыжская седловина занимает центральную, восточную и южную части Ижма-Печорской синеклизы. Она представляет собой крупную (70 × 500 км) мери-

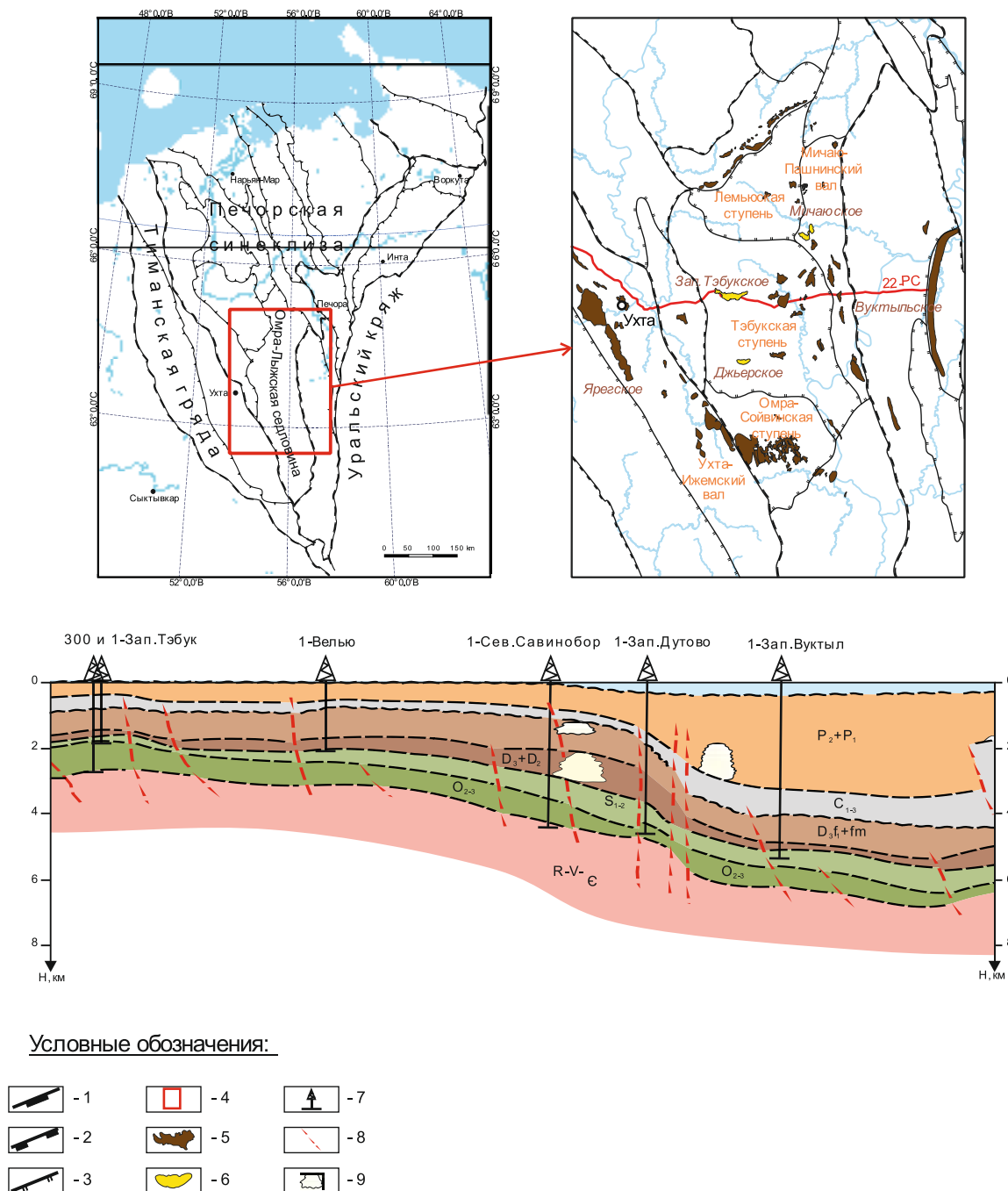


Рис. 1. Схема расположения объектов исследования и геологический разрез по линии профиля 22-РС. Условные обозначения: 1 – границы тектонических элементов I порядка, 2 – границы тектонических элементов II порядка, 3 – границы тектонических элементов III порядка, 4 – район работ, 5 – нефтяные месторождения, 6 – изученные месторождения, 7 – скважины, 8 – тектонические нарушения, 9 – рифы. Геологический разрез по линии профиля 22-РС [10].

дионально вытянутую положительную структуру I порядка, отделяющую Верхне-Печорскую впадину от Нерицкой, Ижемской и Кипиевской ступеней Ижма-Печорской синеклизы. Северным ограни-

чением седловины является Печоро-Кожвинский мегавал. В тектоническом отношении Мичаюский вал приурочен к восточному борту Ижма-Печорской синеклизы [9]. Вал осложнен локальными

поднятиями, простирающимися с северо-северо-запада на юго-юго-восток. Общая длина вала составляет около 100 км. На геологическом разрезе по профилю 22-РС (рис. 1) видно, что отложения D_2 исследуемой группы месторождений гипсометрически залегают значительно выше (до 1000 м), чем отложения D_3 fr-fm Предуральского краевого прогиба, что может сказаться на составе УВ-флюидов в залежах.

Фракционирование нефти. Из навески нефти методом осаждения 40-кратным объемом *n*-гексана были выделены асфальтены, полученная мальтевая фракция была разделена на колонке с оксидом алюминия на аполярную (масла, 50 мл 20%-го раствора дихлорметана в *n*-гексане) и полярную (смолы, 50 мл смеси 1:1 этанол-бензол) фракции. Аполярная фракция была затем разделена на колонке с силикагелем на насыщенные (элюент – *n*-гексан) и ароматические (элюент – бензол) УВ.

Анализ. Фракцию насыщенных УВ анализировали методами газовой хроматографии (ГХ) и газохромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС).

Газохроматографический анализ выполняли на приборе Кристалл-2000М. Колонка DB-5, 30 м × 0.32 мм, толщина слоя неподвижной фазы 0.25 мкм. Температуру программировали от 110 до 300°C со скоростью 5°C/мин. Температура инжектора и детектора – 300°C. ГХ-МС анализ выполняли на приборе Shimadzu 2010 Ultra. Колонка HP-5, 30 м × 0.25 мм, толщина слоя неподвижной фазы 0.25 мкм. Температуру программировали от 110 до 300°C со скоростью 5°C/мин. Температура инжектора 300°C, детектора 250°C. Для детектирования стерановых УВ использовали масс-фрагментограммы по m/z 217 и 218, для терпановых УВ – по m/z 191.

Измерения изотопного состава углерода (ИСУ) фракций нефтей производили в режиме непрерывного потока гелия (CF-IRMS) на аналитическом комплексе, включающем в себя элементный анализатор Flash EA 1112, соединенный через газовый коммутатор Conflo IV с масс-спектрометром Delta Y Advantage (фирма Thermo Fisher Scientific). В процессе работы были использованы международный стандарт USGS-40 (L-Glutamic acid) и лабораторный стандарт Acetanilide (C_9H_9NO). Значения $\delta^{13}C$ даны в промилле относительно стандарта V-PDB. Ошибка измерений составляет $\pm 0.15\text{‰}$ (1σ).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Групповой состав

В групповом составе нефтей преобладают масла (таблица), нефти характеризуются низким (от 1.4 до 2.9%) содержанием асфальтенов. Содержание смол достигает 18.8%. Процентное содержание насыщенной фракции в исследуемых нефтях находится в диапазоне 35.0–41.1%, ароматической фракции – 24.0–25.7%.

Групповой состав парафинистых нефтей южной части Печоро-Кожвинского мегавала [5] резко отличается от изучаемых в данной работе образцов из среднедевонских отложений. В ранее изученных парафинистых нефтях Югидского и Кыртаельского месторождений содержится больше насыщенных УВ, существенно меньше смол ароматических УВ, также для них характерно более низкое содержание асфальтенов. Данные по значительному количеству исследованных ранее нефтей из отложений верхнего девона, относящихся к «доманиковому генотипу», свидетельствуют, что эти нефти также резко отличаются от парафинистых нефтей среднего девона более высоким содержанием асфальтенов, смол и ароматических УВ [6, 7].

Исследуемые в данной статье нефти по групповому составу похожи именно на нефти «доманикового генотипа».

Распределение *n*-алканов и изоалканов

По данным ГХ нефти характеризуется распределением *n*-алканов с преобладанием низкомолекулярных соединений в области C_{12} – C_{20} с максимумом при *n*- C_{15} и *n*- C_{17} (рис. 2). Однако заметного преобладания нечетных УВ не наблюдается (таблица). Коэффициент нечетности $K_{нч}C_{17}$ близок к 1, что может говорить о незначительном участии водородослевого ОВ в составе исходной биомассы [11, 12].

Концентрация высокомолекулярных алканов нормального строения состава C_{25} – C_{32} незначительна и варьирует от 18 до 19% (от суммы *n*-алканов).

Ранее [5, 13, 14] были высказаны предположения, что парафинистые нефти ТПП из отложений среднедевонско-нижнефранского терригенного нефтегазоносного комплекса генетически связанных

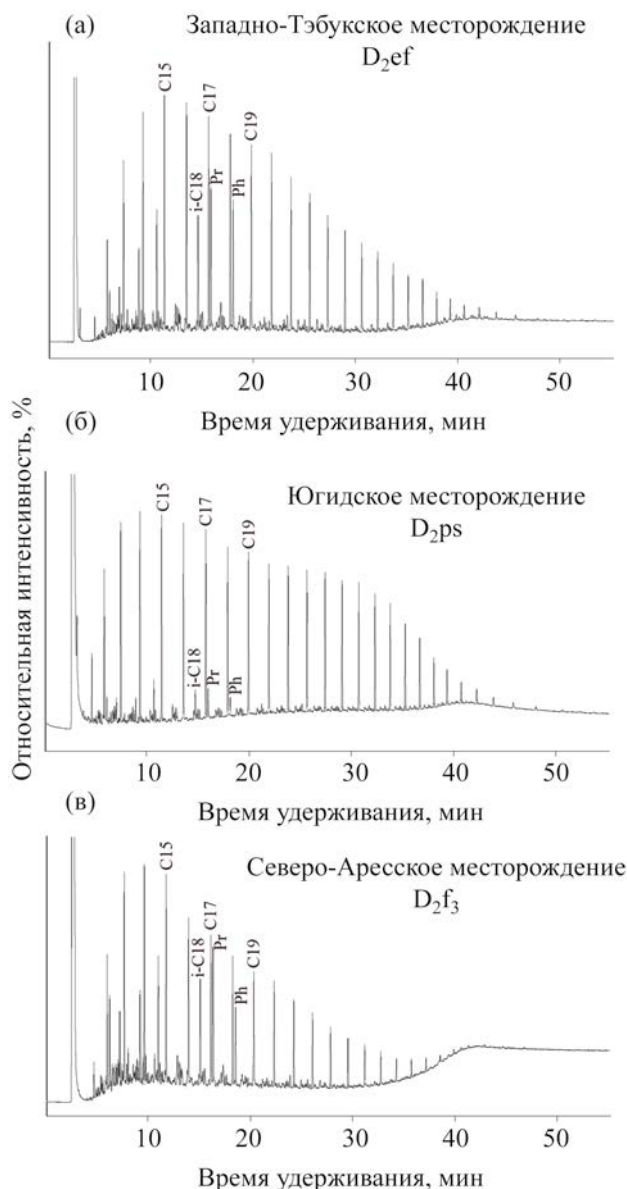


Рис. 2. Распределение *n*-алканов и изоалканов на насыщенной фракции нефтей. С (число) – *n*-алканы, Pr – пристан, Ph – фитан, *изо*-С (число) – изоалканы: а – Западно-Тэбукское месторождение; б – Югидское месторождение; в – Северо-Аресское месторождение.

с ОВ вмещающих терригенных отложений, что отражается на распределении *n*-алканов и изопре-нанов. Однако, наблюдаемое нами распределение алканов в нефтях Западно-Тэбукского, Джьерского и Мичаюского месторождений характерно для нефтей «доманикового типа» [6, 7] (рис. 2).

Отложения доманика (D₃dm формально соответствующие отложениям семилукского горизонта

среднефранского яруса) имеют широкое распространение на территории Тимано-Печорского осадочного бассейна. Изучению «доманикового» горизонта на территории ТПП с геохимической точки зрения посвящены работы многих исследователей [7, 15–22 и др.]. С литологической точки зрения доманиковый горизонт сложен преимущественно аргиллитами, в основном кремнистыми, кремнистыми мергелями, глинистыми известняками и горючими сланцами [13]. Породы характеризуются повышенным содержанием ОВ и разными стадиями катагенеза.

По данным [23] в Ижма-Печорском очаге генерации генерирующие толщи развиты в двух НГК: среднедевонско-нижнефранском терригенном и доманиково-турнейском карбонатном. Тип ОВ в обоих комплексах смешанный, с преобладанием сапропелевого материала. Нефти, выявленные на Западно-Тэбукском, Мичаюском и Джьерском месторождениях, по мнению [23] сингенетичны вмещающим толщам. Отмечается, что в доманиково-турнейском НГК имеет место латеральная миграция, она прослеживается почти по всей территории впадины, за исключением северной ее части [23].

Авторы [15] считают, что нефти Ижма-Печорской впадины терригенного НГК D₂-D₃f₁ сингенетичны своему комплексу, источником УВ послужило ОВ смешанного типа (гумито-сапропелиты).

В работах [24–26] приводятся сведения о том, что формирование залежей нефти и газа на юге ТПП происходило многоэтапно за счет латеральной и вертикальной миграции УВ как из собственных очагов (район Омра-Сойвинской ступени), так и дальней миграции с юга Ижма-Печорской синеклизы и Верхнепечорской впадины. Это обусловило образование смешанных УВС различного фазового состояния и катагенетической зрелости УВ флюидов в залежах.

Распределение полициклических биомаркеров

Распределение αβ-стеранов состава C₂₇–C₂₉ однотипно (таблица). Наблюдается преобладание этилхолестана (C₂₉) над соседними гомологами, его содержание в нефтях достигает 50%. Такое распределение стеранов характерно для нефтей «доманикового типа» [6, 7]. Как и в нефтях Татар-

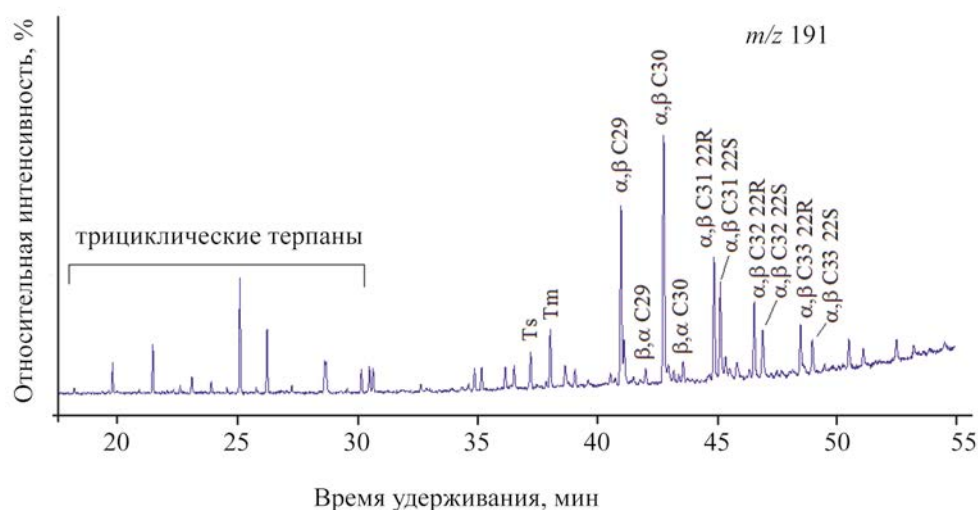


Рис. 3. Масс-хроматограмма по иону с m/z 191 типичного распределения терпеноидов в нефтях «доманикового» типа».

стана [27], в изученных нефтях наблюдаются довольно низкие концентрации стерана состава C_{28} . Другие показатели, традиционно относимые к так называемым генетическим, среди которых отношение диастеранов к регулярным стеранам, отношение стераны/гопаны, отношение трициклических терпанов к пентациклическим, демонстрируют полное соответствие типичным для нефтей «доманикового генотипа» значениям [6, 7].

Терпеноиды представлены трициклическими и пентациклическими гопаноидами (рис. 3). На масс-фрагментограммах m/z 191 идентифицированы трициклоалкановые УВ состава C_{19} – C_{25} и гопаны от C_{27} до C_{35} . Для всех изученных нефтей наблюдается преобладание гопана $\alpha\beta C_{30}$.

В геохимической практике для определения степени зрелости нефтей и исходного ОВ используют показатели, рассчитанные на основании данных о распределении пространственных изомеров стерановых и терпановых УВ [28, 29]. Судя по величинам отношений $\alpha\beta/(\alpha\beta+\alpha\alpha) C_{29}$, $\alpha\alpha C_{29} 20S/(20S+R)$, $22S/(22S + 22R) C_{31}$ гопана, Ts/Tm исследуемые нефти из среднедевонских резервуаров не имеют значительных отличий по термической зрелости от нефтей «доманикового генотипа» из верхнедевонских резервуаров, а их образование связано с трансформацией керогена в начале–середине главной фазы нефтеобразования, как и для нефтей доманика.

Изотопный состав углерода (ИСУ) нефтяных фракций

Распределение изотопов углерода в нефтях было изучено в составе их фракций. На рис. 4 показан ИСУ фракций в ряде нефтей доманикового генотипа из верхнедевонских резервуаров [6, 7], в парафинистых нефтях из отложений среднедевонско-нижнефранского НКГ, вероятно генетически связанных с ОВ терригенных отложений [5], а также в изученных нами нефтях «доманикового типа» из среднедевонских резервуаров. Из графика следует, что углерод алифатической фракции и фракции смол изучаемых нефтей (таблица) имеет промежуточное значение между ИСУ «парафинистых нефтей» и «доманиковых нефтей» ТПП. Углерод асфальтенов изучаемых нефтей ближе к углероду асфальтенов «доманиковых нефтей». Можно предполагать, что представленные изотопные данные свидетельствуют о смешении в резервуарах нефти «доманикового генотипа» и некоторого количества высокопарафинистых, безасфальтеновых разностей, сингенетичных вмещающим отложениям. Говорить о конкретных пропорциях смешения флюидов по представленным данным, вероятно, некорректно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучен групповой состав, состав углеводород-биомаркеров, состав изотопов углерода фрак-

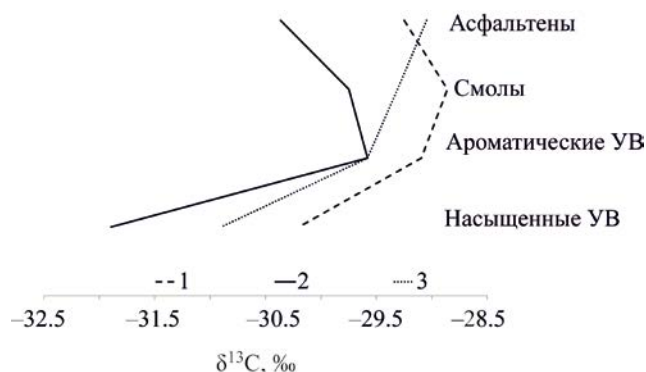


Рис. 4. Распределение изотопов углерода во фракциях нефти: 1 – среднее для нефтей «доманикового генотипа» [6]; 2 – среднее для парафинистых нефтей из отложений среднего девона [5], 3 – среднее для нефтей из таблицы.

ций нефтей из ряда среднедевонских резервуаров Омра-Лыжской седловины Тимано-Печорской провинции. Для сопоставления с изученными нефтями были выбраны парафинистые нефти из среднедевонских резервуаров и верхнедевонские нефти «доманикового генотипа», что определяется имеющимися сведениями о возможной генерации углеводородов в этих двух основных комплексах на данной территории.

Анализ совокупности данных по составу углеводородов-биомаркеров свидетельствует, что нефти Омра-Лыжской седловины, находящиеся в среднедевонских резервуарах, характеризуются набором генетических показателей, среди которых распределение $C_{27}:C_{28}:C_{29}$ стеранов, отношение диа-/рег-стераны, стераны/гопаны, три-/пентацикланы, неотличимых от средних значений таких показателей для нефтей «доманикового генотипа» Тимано-Печорской провинции. Изучаемые нефти также похожи на доманиковые и резко отличаются от сингенетичных среднедевонско-нижнефранскому терригенному комплексу парафинистых нефтей по групповому составу. Совокупность этих данных позволяет говорить о решающем вкладе органического вещества доманиковых отложений в нефтеносность среднего девона Омра-Лыжской седловины, а значит и о геохимически-доказанной миграции в нижележащие нефтегазоносные комплексы. При этом вклад сингенетичного комплексу органического вещества среднедевонских отложе-

ний также диагностируется по изотопному составу углерода нефтей. Вклад органического вещества доманика в накопление нефтей в среднедевонских резервуарах может быть объяснен перетоком УВ-флюидов из отложений D_3 fr-fm Предуральского краевого прогиба к западу в ловушки среднедевонского возраста.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность И.В. Смолевой за выполнение изотопных определений и Д.А. Полецкому за техническую подготовку графического материала.

Химико-аналитические исследования проводились в ЦКП «Геонаука» ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследования выполнены в рамках программы НИР «Геолого-геохимические закономерности образования и размещения углеводородных систем, научные основы формирования сырьевой базы углеводородного сырья в Тимано-Печорской нефтегазоносной провинции», ЕГИСУ НИОКТР – 122040600010-8; FUUU-2022-0057.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Бушнев Дмитрий Алексеевич, д.г.-м.н., г.н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3860-944X>

Валяева Ольга Викторовна, к.г.-м.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3479-4673>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Requejo A.G., Sassen R., Kennicutt M.C., Kvedchuk I., McDonald T., Denoux G. and Brooks J.M. Geochemistry of oils from the Northern Timan-Pechora Basin, Russia // Organic Geochemistry. 1995. V. 23. № 3. P. 205–222.
2. Матвеева И.А., Петров А.А. Геохимическое значение стеранов состава C_{21} – C_{22} // Геохимия. 1997. № 4. С. 456–461 [Matveeva I.A., Petrov A.A. Geochemical implications of C_{21} – C_{22} steranes // Geochem. Int. 1997. № 4. P. 398–402].

3. Abrams M.A., Apanel A.M., Timochenko O.M., Kosenkova N.N. Oil families and their potential sources in the northeastern Timan-Pechora basin, Russia // AAPG Bulletin. 1999. V. 83. № 4. P. 553–577.
4. Матвеева И.А., Гордадзе Г.Н. Прегнаны и хейлантаны как показатели геологического возраста нефти (на примере нефтей Тимано-Печорской провинции) // Геохимия. 2001. № 4. С. 455–460 [Matveeva I.A., Gorgadze G.N. Pregnanes and cheilantanes as indicators of the geological age of oil: the example of oils from the Timan-Pechora province // Geochem. Int. 2001. V. 39. № 4. P. 404–409].
5. Бушнев Д.А., Бурдельная Н.С., Деревесникова А.А., Огданец Л.В. Геохимия нефтей среднедевонско-нижнефранского терригенного нефтегазоносного комплекса Тимано-Печорского бассейна // Геохимия. 2022. Т. 67. № 4. С. 339–349. <https://doi.org/10.31857/S0016752522030025> [Bushnev D.A., Burdel'naya N.S., Derevesnikova A.A., Ogdanets L.V. Geochemistry of oils in the Middle Devonian-Lower Frasnian terrigenous hydrocarbon system of the Timan-Pechora Basin // Geochem. Int. 2022. V. 60. № 4. P. 345–354. <https://doi.org/10.1134/S0016702922030028>].
6. Бушнев Д.А., Бурдельная Н.С., Валяева О.В., Деревесникова А.А. Геохимия нефтей позднего девона Тимано-Печорского бассейна // Геология и геофизика. 2017. Т. 58. № 3–4. С. 410–422. <https://doi.org/10.15372/GiG20170306> [Bushnev D.A., Burdel'naya N.S., Valyaeva O.V., Derevesnikova A.A. Geochemistry of Late Devonian oils of the Timan-Pechora basin // Russian geology and geophysics. 2017. V. 58. № 3–4. P. 332–342. <https://doi.org/10.1016/j.rgg.2016.09.009>].
7. Бушнев Д.А., Бурдельная Н.С., Большакова М.А. Геохимия углеводородов-биомаркеров и изотопов углерода органического вещества доманиковых отложений Тимано-Печорского бассейна // Геохимия. 2023. № 2. С. 139–148. <https://doi.org/10.31857/S0016752523020036> [Bushnev D.A., Burdel'naya N.S., Bolshakova M.A. Geochemistry of hydrocarbons-biomarkers and carbon isotopes of organic matter in the Domanik Deposits of the Timan-Pechora Basin // Geochem. Int. 2023. V. 61. № 2. P. 127–136. <https://doi.org/10.1134/S0016702923020039>].
8. Прищеп О.М., Богацкий В.И., Макаревич В.Н., Чумакова О.В., Никонов Н.И., Куранов А.В., Богданов М.М. Новые представления о тектоническом и нефтегазогеологическом районировании Тимано-Печорской нефтегазоносной провинции // Нефтегазовая геология. Теория и практика. 2011. Т. 6. № 4. http://www.ngtp.ru/rub/4/40_2011.pdf
9. Джанибеков А.Ф. Геологическое строение и нефтегазоносность Мичаюского вала Печорской депрессии // Геология нефти и газа. 1962. № 2. С. 13–17.
10. Отчет №89-04-25/1 (гос. рег. номер) «Региональные геофизические работы в зонах сочленения крупных тектонических элементов Тиманского кряжа Печорской плиты Урала (профиль 22-РС)». Отв. Исп. Ченборисова Р.З. 2005 г.
11. Хант Дж. Геохимия и геология нефти и газа. М.: Мир, 1982. 704 с.
12. Тиссо Б., Вельте Д. Образование и распространение нефти и газа. М.: Мир, 1981. 501 с.
13. Данилов В.Н., Кочкина Ю.В. Геохимические и тектонические условия формирования ловушек и залежей углеводородов юга Печоро-Кожвинского мегавала // Геология нефти и газа. 2016. № 1. С. 79–88.
14. Кочкина Ю.В. Перспективы нефтегазоносности южной части Печоро-Кожвинского мегавала Тимано-Печорского нефтегазоносного бассейна // Вести газовой науки. 2017. № 3(31). С. 133–140.
15. Баженова Т.К., Шиманский В.К., Васильева В.Ф., Шапиро А.И. Яковлева (Гембицкая) Л.А., Климова Л.И. Органическая геохимия Тимано-Печорского бассейна, СПб.: ВНИГРИ, 2008. 164 с.
16. Бушнев Д.А. Органическое вещество ухтинского доманика // Доклады Академии наук. 2009. Т. 426. № 42. С. 516–519 [Bushnev D.A. Organic matter of the ukhta domanik // Dokl. Acad. Sci. 2009. V. 426. № 1. P. 677–680].
17. Клименко С.С., Анищенко Л.А. Особенности нафтидогенеза в Тимано-Печорском нефтегазоносном бассейне // Известия Коми научного центра Уральского отделения РАН. 2010. № 2. С. 61–69.
18. 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. 78–87.
19. Кирюхина Т.А., Большакова М.А., Ступакова А.В., Коробова Н.И., Пронина Н.В., Сауткин Р.С., Сулова А.А., Мальцев В.В., Сливко И.Э., Лужбина М.С., Санникова И.А., Пушкарева Д.А., Чупахина В.В., Завьялова А.П. Литолого-геохимическая характеристика доманиковых отложений Тимано-Печорского бассейна // Георесурсы. 2015. Т. 61. № 2. С. 87–100. <https://doi.org/10.18599/grs.61.2.8>
20. Бурдельная Н.С., Деревесникова А.А., Бушнев Д.А. Off-line пиролиз керогена доманиковых отложений Тимано-Печорского осадочного бассейна // Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН. 2016. № 9–10. С. 3–7. DOI: 10.19110/2221-1381-2016-10-3-7

21. Бурдельная Н.С., Бушнев Д.А. Новый показатель зрелости в органическом веществе доманиковых отложений // Геология и геофизика. 2021. № 2. С. 187–196. <https://doi.org/10.15372/GiG2020110> [Burdel'naya N.S., Bushnev D.A. A new indicator of the maturity of organic matter from domanik deposits // Russ. Geol. Geophys. 2021. V. 62. № 2. P. 149–156. DOI: 10.2113/RGG20194045].
22. Бушнев Д.А., Бурдельная Н.С., Шадрин А.Н., Фадеева Н.П., Смирнов М.Б. Органическое вещество доманикитов Тимано-Печорского бассейна – условия проявления главной фазы нефтеобразования // Геология и геофизика. 2021. Т. 62. № 8. С. 1048–1055. <https://doi.org/10.15372/GiG2021104> [Bushnev D.A., Burdel'naya N.S., Shadrin A.N., Fadeeva N.P., Smirnov M.B. Organic matter of Domanik Deposits of the Timan–Pechora Basin: the oil window conditions // Russ. Geol. Geophys. 2021. V. 62. № 8. P. 859–865. <https://doi.org/10.2113/RGG20204303>].
23. Данилевский С.А., Склярова З.П., Трифачев Ю.М. Геофлюидальные системы Тимано-Печорской провинции. Ухта, 2003. 298 с.
24. Анищенко Л.А., Клименко С.С., Валяева О.В., Котик И.С. Катагенез органического вещества осадочных толщ Омра-Сойвинского района // Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН. 2012. № 11. С. 23–26.
25. Анищенко Л.А., Клименко С.С., Котик И.С. Онтогенез углеводородов юга Тимано-Печорской нефтегазоносной провинции // Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН. 2014. № 10. С. 3–7.
26. Анищенко Л.А., Котик И.С., Машин Д.О. Формирование углеводородных систем в южной части Тимано-Печорской нефтегазоносной провинции / Геология и минеральные ресурсы Европейского Северо-Востока России: материалы XVI Геол. съезда Респ. Коми. 2014. Т. III. С. 7–9.
27. Смирнов М.Б., Фадеева Н.П., Ванюкова Н.А. Дифференциация нефтей Татарстана по составу насыщенных биомаркеров // Геохимия. 2021. Т. 66. № 5. С. 436–449. <https://doi.org/10.31857/S0016752521050071> [Smirnov M.B., Vanyukova N.A., Fadeeva N.P. Differentiation of oils in Tatarstan based on the composition of saturated biomarkers // Geochem. Int. 2021. V. 59. № 5. P. 505–515. <https://doi.org/10.1134/S0016702921050074>].
28. Waples D.W., Machihara T. Biomarkers for geologists – a practical guide to the application of steranes and triterpanes in petroleum geology // AAPG Methods in explorations, N 9. The American Association of Petroleum Geologists, Tulsa, Oklahoma, USA, 1991. 91 p.
29. Peters K.E., Walters C.C., Moldowan J.M. The Biomarker Guide. 2nd Ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2005. 1155 p.

ВЛИЯНИЕ СТАРЕНИЯ ДЕЭМУЛЬГАТОРА НА ЕГО ХАРАКТЕРИСТИКИ В СИНТЕТИЧЕСКИХ ЭМУЛЬСИЯХ ТЯЖЕЛОЙ НЕФТИ

© 2023 г. Rita de Cassia P. Nunes^{1,*}, Carla Michele F. Silva¹,
Paulo Cristiano S. Rocha¹, Elizabete F. Lucas^{1,2}

¹ Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Macromoléculas,

Laboratório de Macromoléculas e Coloides na Indústria do Petróleo, Rio de Janeiro, 21941598 Brazil

² Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais,
Laboratório de Aditivos Poliméricos para Produção de Petróleo, Rio de Janeiro, 21941599 Brazil

*e-mail: redpessanha@gmail.com

Поступила в редакцию 24 августа 2022 г.

После доработки 8 ноября 2022 г.

Принята к публикации 20 апреля 2023 г.

Оценивалось влияние старения деэмульгатора на его характеристики, моделирующее хранение нефти на месторождениях, с использованием синтетической эмульсии вода/нефть, приготовленной из тяжелой нефти и минерализованной пластовой воды при концентрации 55 000 ppm. Были определены характеристики нефти и исследованы некоторые свойства деэмульгатора. Нефть, содержащая 11.6% асфальтенов, идентифицировалась как тяжелая, что способствует стабильности эмульсии вода/нефть. Эффективность деэмульгатора увеличивалась со временем старения, результаты свидетельствовали о том, что происходит простое испарение растворителя-добавки, концентрирующее его активное вещество.

Ключевые слова: тяжелая нефть, эмульсии вода/нефть, стабильность эмульсии, деэмульгация, выдержанный деэмульгатор

DOI: 10.31857/S0028242123040068, **EDN:** OJHBQA

ВВЕДЕНИЕ

Одна из основных задач нефтегазовой отрасли – обеспечение потока для гарантии безопасной и прибыльной добычи флюидов. Нефть можно подразделять в зависимости от ее °API на следующие сорта: сверхлегкие (°API > 40), легкие (40 > °API > 33), средние (33 > °API > 27), тяжелые (27 > °API > 19), сверхтяжелые (19 > °API > 15) и асфальтовые (°API < 15); чем ниже °API, тем труднее обеспечить поток нефти. Тяжелые и сверхтяжелые сорта нефти требуют для гарантированной добычи более эффективных насосных систем [1–3]. В данном контексте важным фактором является вязкость флюида, которая зависит не только от характеристик самого флюида, но и от образования эмульсии вода/нефть (в/н) [1, 2]. На стабильность эмульсии влияет ряд факторов, таких как тип и кон-

центрация эмульгаторов, соотношение составных компонентов эмульсии вода/нефть, размер и распределение капель водной фазы по размерам, вязкость дисперсной и диспергирующей фаз, старение эмульсии [4–9].

Эмульсии образуются при добыче нефти и минерализованной пластовой воды под действием сдвиговых усилий и в присутствии природных поверхностно-активных веществ (ПАВ), которые адсорбируются на границе раздела фаз, снижая межфазное натяжение и повышая стабильность эмульсий. Асфальтены считаются одним из основных компонентов, ответственных за стабильность эмульсий вода/нефть, а их присутствие в тяжелой нефти обуславливает высокую вязкость [10–14]. В диспергированном состоянии, близком к точке флоккуляции, они обладают

наибольшей стабилизирующей способностью [9, 15]. Когда добытая жидкость поступает на верхний уровень, первым этапом процесса обработки является ее разделение на газ, нефть и воду. На этом этапе нефть подвергается процессу деэмульсации для удаления как можно большего количества воды. Данный процесс минимизирует коррозионную активность нефти и снижает ее вязкость, облегчая транспортировку, что особенно важно для тяжелых, сверхтяжелых и асфальтовых сортов нефти [1, 2, 15, 16].

Процессу деэмульсации может способствовать введение химических добавок, называемых деэмульгаторами. Существуют различные типы молекул и составов ПАВ, которые демонстрируют различные механизмы и свойства в эмульсиях нефти в зависимости от характеристик нефти. В лаборатории эффективность деэмульгаторов можно проверить с помощью процедуры, максимально точно воспроизводящей условия нефтяного месторождения: нефть и минерализованную пластовую воду нагревают до определенной температуры перед приготовлением синтетической эмульсии; рассол, моделирующий минерализованную пластовую воду, можно приготовить с разными видами и концентрациями солей; температура испытания может варьироваться; помимо этого существуют многие другие возможности [17–22].

Информации о влиянии старения деэмульгатора при хранении нефти в промышленных емкостях в литературе не обнаружено, хотя это особенно важно для эмульсий нефти, обладающих высокой вязкостью. Таким образом, цель данной работы – оценка влияния старения деэмульгатора, используемого на нефтяных месторождениях, на его эффективность при отделении воды от синтетических эмульсий, приготовленных из сверхтяжелой нефти и рассола при концентрации 55 000 ppm, с использованием отобранных в бутылки проб откачиваемых эмульсий.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы. Были использованы образцы нефти и коммерческого деэмульгатора. Хлорид натрия марки ACS и хлорид кальция марки PA были приобретены у компаний Isofar и Labsynth (Рио-де-

Жанейро) соответственно. За исключением нефти, все материалы были использованы в том виде, в каком они были получены. Из-за наблюдаемого большого количества свободной воды нефть была перенесена в контейнер и выдержана в нем в состоянии покоя. Перед проведением оценки характеристик нефти из контейнера было удалено максимально возможное количество воды.

Характеристика образцов нефти и деэмульгатора. Образец нефти был охарактеризован по следующим показателям: содержание воды по методу Карла Фишера, вязкость, содержание асфальтенов, точка начала осаждения асфальтенов, температура парафинообразования (WAT), температура застывания, плотность в °API и общее кислотное число (TAN). Образец деэмульгатора оценивали по вязкости, плотности и pH.

Содержание воды по методу Карла Фишера. Содержание воды в нефти определяли по методике, основанной на ASTM D4377 [23]. Использовали реактив Карла Фишера и титратор 803 TI Stand, Metrohm. Анализы проводили как минимум дважды, а их результаты принимали при условии среднеквадратического отклонения $\leq 1.0\%$ (согласно валидационной документации, прилагаемой к оборудованию).

Вязкость. Вязкость нефти определяли с помощью реометра Mars-II Нааке, конус-пластина C60. Около 1 мл нефти помещали в реометр и устанавливали скорость сдвига в диапазоне от 0.1 до 400 с^{-1} , при постоянной температуре 25°C. Вязкость деэмульгатора измеряли при тех же условиях, за исключением диапазона скоростей сдвига (от 100 до 400 с^{-1}).

Содержание асфальтенов. Оценочное количество асфальтенов, нерастворимых в *n*-гептане, определяли путем добавления *n*-гептана в нефть, получения осадка, растворения его в толуоле и выпаривания растворителя. Использовали пропорцию 30 г нефти и 1 л *n*-гептана. Для извлечения растворимых в ней продуктов использовали экстрактор Сокслета с *n*-гептаном. Затем меняли растворитель в экстракторе Сокслета на толуол и растворяли в нем асфальтены. Наконец, выпаривали растворитель, а асфальтены сушили и взвешивали [24].

Точка начала осаждения асфальтенов. Взвешивали нефть (7 г) в сосуде для анализа. Помещали в образец внешний датчик ближней инфракрасной области спектра (NIR). С помощью хроматографического насоса зподавали *n*-гептан со скоростью 0.1 мл/мин, поддерживая перемешивание системы магнитной мешалкой. В итоге получали график зависимости интенсивности поглощения от объема *n*-гептана. Для расчета точки, выраженной объемом *n*-гептана (мл) на грамм нефти, объем при минимальном поглощении делили на 7. [25].

Температура парафинообразования (WAT) по данным микрокалориметрии (μ DSC). Температуру парафинообразования определяли с помощью микрокалориметра Setaram μ DSC VII-D3830. Перед началом анализа образец нефти прогревали в печи при температуре 80°C в течение 30 мин. Затем 400 мг образца помещали в ячейку для образцов микрокалориметра μ DSC. В ячейку для сравнения помещали ундекан (400 мг) [26, 27]. Анализ проводили по следующей программе: повышали температуру от комнатной до 80°C со скоростью 1°C/мин; выдерживали образец 15 мин при 80°C; снижали температуру от 80 до –10°C со скоростью 0.48°C/мин и выдерживали по изотермическому закону в течение 15 мин. В конце испытания повышали температуру до 30°C со скоростью 1°C/мин. Строили график зависимости теплового потока от температуры и определяли WAT в начале экзотермического пика при охлаждении. Анализ проводили дважды, погрешность анализа составляла $\pm 0.05^\circ\text{C}$.

Анализ температуры застывания (ASTM D97/12). Для определения температуры застывания по стандарту ASTM D97/12 [28] приблизительно 40 мл нефти заливали в цилиндрическую стеклянную пробирку, которую нагревали до тех пор, пока внутренняя температура образца не достигала 45°C. Затем пробирку помещали в термостатическую ванну при температуре 24°C. С помощью термометра, вставленного непосредственно в образец, отслеживали снижение температуры, и при каждом снижении температуры на 3°C пробирку вынимали из ванны и наклоняли на 45° на 5 с, наблюдая за течением. Когда образец достигал температуры 27°C, пробирку переносили в другую термостатическую ванну с температурой 0°C. Процедуру наблюдения за течением при каждом понижении температуры на 3°C повторяли до тех пор, пока образец не пере-

ставал течь. За температуру застывания принимали показания термометра плюс 3°C [29]. Анализ проводили дважды.

Плотность в °API. Плотность нефти в °API определяли с помощью денсиметра Anton Paar DMA 4500 [30]. Перед анализом пробу нефти нагревали в печи при температуре 60°C в течение 30 мин и помещали в шприц. Поскольку нефть была очень вязкой, температуру в оборудовании изначально доводили до 60°C. Используя метод «Нефть (°API)», автоматически снижали температуру оборудования до 15°C и поддерживали на постоянном уровне на протяжении всего анализа. Соотношение плотности в °API определяется математическим выражением [2], а значения выводятся на экран в конце анализа. Плотность деэмульгатора определяли по той же методике, что и плотность нефти, за исключением нагревания образца, которое для деэмульгатора не требуется, поэтому анализ проводили при температуре 25°C.

Кислотное число нефтепродуктов. Общее кислотное число (TAN) нефти определяли с использованием оборудования для потенциометрического титрования 905 Titrando и магнитной мешалки 804 производства компании Metrohm. Измерение TAN заключалось в титровании 2 г пробы нефти раствором 0.1 моль/л КОН в изопропанолe [31].

Определение pH. pH деэмульгатора определяли с помощью прибора pHmetro 827 pH Lab производства компании Metrohm. Оборудование было откалибровано с использованием подходящих буферных растворов с погружением зонда в пробу добавки. pH считывали на экране прибора.

Старение деэмульгатора. Деэмульгатор выдерживали при комнатной температуре (прибл. 30°C) на воздухе в открытой стеклянной колбе, защищенной от грязи. Для контроля такое же количество деэмульгатора выдерживали при той же температуре в закрытой стеклянной колбе. Характеристики обоих образцов определяли в начале испытания и через 30, 55 и 90 суток. Образец в открытой стеклянной колбе, воспроизводящий промышленные условия хранения, использовали в описанных ниже испытаниях с отбором проб откачиваемых синтетических эмульсий вода/нефть в соотношении 60/40 в бутылки.

Приготовление синтетической эмульсии «вода в нефти». Синтетические эмульсии вода/

Таблица 1. Определение характеристик нефти

Характеристика	Значение
Содержание воды по методу Карла Фишера, мас./об. %	~4.5
Вязкость, Па·с (при 25°C и 200 с ⁻¹)	~7
Содержание асфальтенов, мас. %	11.6
Точка начала осаждения асфальтенов, мл С ₇ /г нефти	2.07±0.05
Температура парафинообразования, °C:	
начало 1-го пика	53.3±0.05
начало 2-го пика	20.0±0.05
Температура застывания, °C	7.5±1.5
Плотность, г/см ³ (при 15.6°C)	0.9488
°API (при 15.6°C)	17.45
Кислотное число, мг КОН/г	1.18±0.10

нефть в соотношении 60/40 готовили путем добавления в нефть солевого раствора. Сначала получали рассол следующим образом: смешивали дистиллированную воду и соли (55 000 ppm NaCl:CaCl₂ 10:1) при магнитном перемешивании в течение 30 мин при комнатной температуре. Эта концентрация солей была выбрана потому, что она близка к солёности воды, обычно встречающейся на нефтяных месторождениях Бразилии. Нефть гомогенизировали встряхиванием вручную при комнатной температуре. Желаемое количество нефти и рассола по отдельности помещали в печь при температуре 80°C на 30 мин. После извлечения их из печи к нефти медленно подливали рассол, постоянно перемешивая стеклянной палочкой при комнатной температуре с последующим механическим перемешиванием при частоте вращения 15 000 об/мин в течение 6 мин [32]. При измерении объема рассола для получения эмульсии вода/нефть в соотношении 60/40 содержание воды в нефти не принималось во внимание.

Оценка стабильности эмульсии с использованием отобранных в бутылки проб откачиваемой эмульсии. Эффективность состаренного и не состаренного деэмульгатора оценивали в ходе испытания с отбором проб откачиваемой эмульсии в бутылки при температуре 60°C. Предварительно приготовленную эмульсию переносили в градуированные конические стеклянные колбы вместимостью 100 мл, которые помещали в циркуляционную ванну при температуре 60°C и оставляли там на 30 мин. По

истечении этого времени колбы извлекали из ванны и идентифицировали их содержимое как (1) эмульсия без деэмульгатора и (2) эмульсия с деэмульгатором. В колбу (2) с помощью микропипетки добавляли 50 ppm деэмульгатора. Обе системы закрывали крышками и встряхивали вручную в течение 1 мин, затем снова помещали в ванну, немедленно запуская таймер. Объем отделенной воды считывали с интервалом 5 мин в первые 30 мин испытания. В последующие 30 мин объем воды считывали с интервалом в 10 мин, чтобы в сумме продолжительность испытания составила 60 мин. Важно отметить, что перед каждым измерением колбы встряхивали круговыми движениями [32].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристика нефти. В табл. 1 представлены результаты определения характеристик нефти. Этот образец может быть классифицирован как сверхтяжелая нефть (°API = 17.45) [1], имеющая относительно высокую вязкость (~7 Па·с) при температуре 25°C. Первые кристаллы парафина образовались при температуре 53°C, но наблюдались два экзотермических пика, первый меньше второго. Значит, большинство кристаллов образуются и растут в диапазоне от 20 до 5°C. Температура застывания была относительно высокой (7.5°C), поскольку добычу проводили на шельфе. Хотя содержание асфальтенов было относительно высоким (11.6 мас. %), нефть не обладала значительным потенциалом осаждения асфальтенов, поскольку точка начала осаждения составляла 2.07 мл *n*-гептана/г нефти. Характеристики нефти свидетельствуют о том, что при приготовлении эмульсии необходимо соблюдать некоторые меры предосторожности, связанные в основном с предварительным подогревом нефти для обеспечения текучести. Кроме того, при приготовлении синтетической эмульсии вода/нефть в определенном соотношении учитывалось содержание воды (прибл. 4.5 мас./об. %).

Эффективность деэмульгатора в зависимости от его старения. На рис. 1 показан объем отделенной воды в зависимости от времени испытания отобранных в бутылки проб разных образцов. Представлены четыре кривые: одна для эмульсии без деэмульгатора и три для эмульсии, содержащей 50 ppm свежего деэмульгатора (время старения =

Таблица 2. Свойства деэмульгатора Phasetreat® до и после выдержки в течение нескольких суток

Образец	Время старения, сутки	pH	Плотность, г/см ³ (при 25°C)	Вязкость, МПа·с (при 25°C)
MSDS	0	8 ^a	–	35*
–	0	10.6	0.8802±2.0E-5	11.70±0.65
Закрытый	30	10.6	–	11.61±0.81
Открытый	30	10.6	–	103.70±4.38
Закрытый	55	10.6	0.8975±4.3E-4	11.43±1.50
Открытый	55	10.6	1.0435±5.0E-5	2388.75±6.25
Закрытый	90	10.6	0.8812±50E-4	9.33±0.71
Открытый	90	10.6	1.0401±1.5E-5	2106.00±9.9

(–) измерение не проводилось.

(*) Значения из паспорта безопасности материала (MSDS) продукта.

ноль), 50 ppm деэмульгатора, выдержанного в течение 55 суток, и 50 ppm деэмульгатора, выдержанного в течение 90 суток. Результаты показывают, что эмульсия вода/нефть в соотношении 60/40 была очень стабильной при 60°C, поскольку к концу испытания (60 мин) отделялось только 1.5 ± 0.3 мл воды, что соответствует $2.5 \pm 0.5\%$ от общего количества воды в эмульсии. При добавлении 50 ppm свежего деэмульгатора отделилось $14.0 \pm 1.0\%$ воды, что свидетельствует о действии добавки. Такие же результаты были получены при использовании деэмульгатора, хранящегося в колбе с крышкой, что свидетельствует об отсутствии изменений в характеристиках при хранении продукта в закры-

том виде при температуре около 30°C. Однако при использовании продукта, хранящегося на воздухе, эффективность деэмульгатора возрастала по мере увеличения времени его старения. Тем не менее, большой разницы в конечном количестве отделенной воды при использовании деэмульгатора со старением 55 и 90 суток не наблюдалось (28 и 32% соответственно). Чтобы понять такое поведение, были проведены некоторые анализы для состаренного и несостаренного деэмульгатора, а также для открытого и закрытого образцов.

В табл. 2 приведены значения pH, плотности и вязкости всех образцов деэмульгатора. По истечении времени старения измерения проводились с образцом, который держали закрытым (закрытый образец), и с образцом, оставленным на воздухе на лабораторном столе (в табл. 2 он называется открытым образцом). Никаких изменений pH в зависимости от времени выдержки или воздействия воздуха не наблюдалось, значение pH было постоянным и составляло 10.6. Плотность закрытых образцов не менялась во времени по сравнению со свежим образцом (~ 0.88 г/см³). Для обоих открытых образцов (старение свыше 55 или 90 суток) плотность увеличилась приблизительно с 0.88 до 1.04 г/см³. Поведение вязкости согласуется с результатами измерения плотности: вязкость закрытого образца оставалась практически постоянной во времени (прибл. 10 МПа·с). Однако вязкость открытого образца значительно увеличивалась в зависимости от времени старения. Существенной разницы в вязкости у образцов с выдержкой 55 и 90 суток

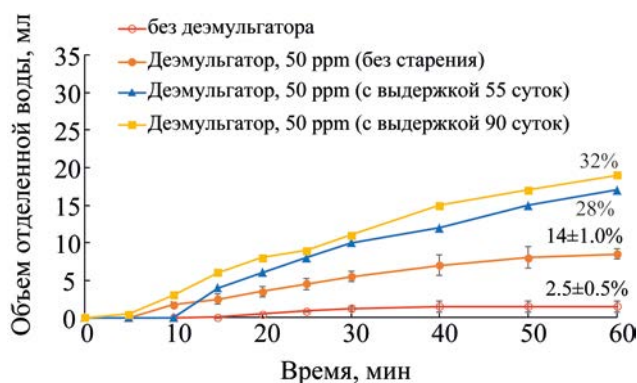


Рис. 1. Зависимость объема отделенной воды от времени для эмульсии 60/40 (вода/нефть) без деэмульгатора Phasetreat® и с добавлением 50 ppm деэмульгатора Phasetreat® без старения и со старением (в течение 55 и 90 суток), полученные при испытаниях отобранных в бутылки проб откачиваемой эмульсии (при температуре 60°C).

не наблюдалось. Это согласуется с результатами испытания отобранных в бутылки проб откачиваемой эмульсии в предположении, что процентное содержание полученной отделенной воды связано с изменениями вязкости и плотности деэмульгатора. Кроме того, наблюдалось уменьшение объема деэмульгатора с течением времени старения.

С учетом следующих трех факторов (открытый образец был защищен от загрязнения, его объем уменьшился, а вязкость увеличилась) можно предположить, что происходил только процесс испарения растворителя. Это объясняет повышение эффективности деэмульгатора по мере его старения, так как добавка концентрировалась в активном веществе. При добавлении 50 ppm выдержанного деэмульгатора фактически добавлялось активное вещество в более высокой концентрации. Анализ с использованием 350 ppm деэмульгатора без старения показал, что было отделено 25% воды. Это подтверждает повышение эффективности деэмульгатора по мере увеличения его концентрации в используемой эмульсии при испытываемой концентрации добавки.

ВЫВОДЫ

Эмульсии воды в сверхтяжелой нефти с высоким содержанием асфальтенов обладают высокой стабильностью даже при содержании воды до 60 об. %. Для отделения большого количества воды из эмульсии вода/сверхтяжелая нефть низкой концентрации деэмульгатора недостаточно.

Хранение деэмульгатора в открытой емкости провоцирует испарение растворителя, концентрируя активное вещество и повышая эффективность добавки. Следовательно, выбор идеальной концентрации деэмульгатора при использовании продукта, хранящегося в открытом резервуаре, не может быть основан на результатах, полученных ранее при применении продукта, хранящегося в закрытой емкости, из-за риска использования завышенной дозы.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа финансировалась компанией Equinor Brazil и ANP (Бразильское национальное агентство по нефти, природному газу и биотопливу) в соответствии с положениями о сборах за НИОКР.

Элизабет Ф. Лукас (Elizabete F. Lucas) благодарит FAPERJ (E-26/200.974/2021), CNPq (303.583/2019-3) и Petrobras.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Rita de Cassia Pessanha Nunes, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4888-2247>

Carla Michele F. Silva, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8017-848X>

Paulo Cristiano S. Rocha, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3300-875X>

Elizabete Fernandes Lucas, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-9454-9517>

REFERENCES

1. Farah M.A. Petróleo e seus derivados: definição, constituição, aplicação, especificações, caracterização, Rio de Janeiro: LTC, 2012.
2. Gauto M. Petróleo e Gás – Princípios de exploração, produção e refino. Porto Alegre: Bookman, 2016.
3. Díaz-Prada C.A., Guarín-Arenas F., Gonzalez-Barbosa J.-E., García-Chinchilla C.-A., de Jesus Cotes-Leon E., Rodríguez-Walteros C. // Optimization of electrical submersible pump artificial lift system for extraheavy oils through an analysis of bottom dilution scheme. CTF – Cienc. Tecn. Fut. 2010. V. 4. № 1. P. 63–73. <https://doi.org/10.29047/01225383.439>
4. Boyd J., Parkinson C., Sherman P. Factors affecting emulsion stability, and the HLB concept // J. Colloid and Interface Sci. 1972. V. 41. № 2. P. 359–370. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(72\)90122-1](https://doi.org/10.1016/0021-9797(72)90122-1)
5. Friberg S.E. Emulsion Stability. In: Emulsions – a fundamental and practical approach, sjöblom // J. (ed.). NATO ASI Series. V. 363. Dordrecht: Springer. 1992. https://doi.org/10.1007/978-94-011-2460-7_1
6. Maia Filho D.C., Ramalh, J.B.V.S., Spinelli L., Lucas E.F. Aging of water-in-crude oil emulsions: effect on water content, droplet size distribution, dynamic viscosity and stability // Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp. 2012. V. 396. P. 208–212. <https://doi.org/10.1016/j.col-surf.2011.12.076>

7. *Maia Filho D.C., Ramalho J.B.V.S., Lucas G.M.S., Lucas E.F.*, Aging of water-in-crude oil emulsions: Effect on rheological parameters // *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 2012. V. 405. P. 73–78. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2012.04.041>
8. *Goodarzi F. and Zendehboudi S.*, A comprehensive review on emulsions and emulsion stability in chemical and energy industries // *Can. J. Chem. Eng.* 2018. V. 97. № 1. P. 281–309. <https://doi.org/10.1002/cjce.23336>
9. *Yudina N.V., Loskutova Y.V., Nebogina N.A.*, Water-in-oil emulsions in paraffinic and resinous oils // *Petrol. Chemistry.* 2022. V. 62. № 2. P. 183–190. <https://doi.org/10.1134/S0965544122060068>
10. *Gafonova O.V. and Yarranton H.W.* The stabilization of water-in-hydrocarbon emulsions by asphaltenes and resins // *J. Colloid Interface Sci.* 2001. V. 241. № 2. P. 469–478. <https://doi.org/10.1006/jcis.2001.7731>
11. *Nebogina N.A., Prozorova I.V., Savinykh Yu.V., Yudina N.V.* The influence of natural surfactants on the stabilization of oil–water emulsion // *Petrol. Chemistry.* 2010. V. 50. № 2. P. 158–163. <https://doi.org/10.1134/S0965544110020131>
12. *Petrov S.M., Ibragimova D.A., Abdelsalam Ya.I.I., Kayukova G.P.*, Influence of rock forming and catalytic additives on transformation of highly viscous heavy oil // *Petrol. Chemistry.* 2016. V. 56. № 1. P. 21–26. <https://doi.org/10.1134/S0965544116010059>
13. *Orrego-Ruí, J.A. and Ruiz F.*, Finding a relationship between the composition and the emulsifying character of asphaltenes through FTICR-MS. // *CTF – Cienc. Tecn. Fut.* 2018. V. 8. № 1. P. 45–52. <https://doi.org/10.29047/01225383.90>
14. *Gorbacheva S.N. and Ilyin S.O.* Structure, rheology and possible application of water-in-oil emulsions stabilized by asphaltenes // *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 2021. V. 618. P. 126442. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.126442>
15. *Yudina N.V., Nebogina N.A., Prozorova, I.V.* Composition of the resin-asphaltene components in the interfacial layers of water-in-oil emulsions // *Petrol. Chemistry.* 2021. V. 61. № 5. P. 568–575. <https://doi.org/10.1134/S0965544121060050>
16. *Glagoleva O.F. and Kapustin V.M.*, Improving the efficiency of oil treating and refining processes (review) // *Petrol. Chemistry.* 2020. V. 60. № 11. P. 1207–1215. <https://doi.org/10.1134/S0965544120110092>
17. *Ramalho J.B.V.S., Lechuga F.C., Lucas E.F.* Effect of the structure of commercial poly(ethylene oxide- β -propylene oxide) demulsifier bases on the demulsification of water-in-crude oil emulsions: Elucidation of the demulsification mechanism // *Quim. Nova.* 2010. V. 33. № 8. P. 1664–1670. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422010000800009>
18. *Ferreira B.M.S., Ramalho J.B.V.S., Lucas E.F.*, Demulsification of W/O emulsions by microwave radiation: Effect of aging, demulsifier addition and selective heating // *Energy Fuels.* 2013. V. 27. № 2. P. 615–621. <https://doi.org/10.1021/ef301110m>
19. *Pacheco V.F., Ferreira L.S., Lucas E.F., Mansur C.R.E.*, Destabilization of petroleum emulsions: Evaluation of the influence of the solvent on additives // *Energy Fuels.* 2015. V. 5. P. 1659–1666. <https://doi.org/10.1021/ef101769e>
20. *Hajivand P. and Vaziri A.*, Optimization of demulsifier formulation for separation of water from crude oil emulsions // *Braz. J. Chem. Eng.* 2015. V. 32. P. 107–118. <https://doi.org/10.1590/0104-6632.20150321s00002755>
21. *Kang W., Yin X., Yang H., Zhao Y., Huang Z., Hou X., Sarsenbekuly B., Zhu, Z., Wang P., Zhang X., Geng J., Aidarova S.* Demulsification performance, behavior and mechanism of different demulsifiers on the light crude oil emulsions // *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 2018. V. 545. P. 197–204. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.02.055>
22. *Saad M.A., Kamil M., Abdurahman N.H., Yunus R.M., Awad O.I.* An overview of recent advances in state-of-the-art techniques in the demulsification of crude oil emulsions // *Processes.* 2019. V. 7. P. 470. <https://doi.org/10.3390/pr7070470>
23. Society for Testing and Materials, ASTM D4377-00 // Standard test method for water in crude oils by potentiometric Karl Fischer Titration. West Conshohocken, 2011.
24. *Silva J.C., Maravilha T.S.L., Nunes R.C.P., Lucas E.F.* Polymers in the production of crude oil: IV. Extraction of asphaltenes fraction using Soxhlet // *J. Mater. Educ.* 2019. V. 41. № 5–6. P. 149.
25. *Garreto M.S.E., Gonzalez G., Ramos A.C., Lucas E.F.* Looking for a model solvent to disperse asphaltenes // *Chem.Chem.Technol.* 2010. V. 4. № 4. P. 317–323. <https://doi.org/10.23939/chcht04.04.317>
26. *Vieira L.C., Buchuid M.B., Lucas E.F.*, Effect of pressure on the crystallization of crude oil waxes. II. Evaluation

- of crude oils and condensate // *Energy Fuels*. 2010. V. 24. № 4. P. 2213–2220. <https://doi.org/10.1021/ef900761t>
27. *Oliveira L.M.S.L., Nunes R.C.P., Ribeiro Y.L.L., Ribeiro D.M., Coutinho D.A., Azevedo J.C.M., Luca E.F.* Wax behavior in crude oils by pour point analyses // *J. Braz. Chem. Soc.* 2018. V. 29. № 10. P. 2158–2168. <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20180092>
28. American Society for Testing and Materials, ASTM D97-17b, Standard Test Method for Pour Point of Petroleum Products. West Conshohocken, 2017.
29. *Oliveira L.M.S.L., Nunes R.C.P., Pessoa L.M.B., Reis L.G., Spinelli L.S., Lucas E.F.*, Influence of the chemical structure of additives poly(ethylene-co-vinyl acetate)-based on the pour point of crude oils // *J. Appl. Polym. Sci.* 2020. V. 137. P. 48969. <https://doi.org/10.1002/app.48969>
30. American Society for Testing and Materials, ASTM D4052, Standard Test Method for Density, Relative Density, API Gravity of Liquids by Digital Density Meter. West Conshohocken, 2018.
31. American Society for Testing and Materials, ASTM D664-18e2, Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration. West Conshohocken, 2018.
32. *Silva J.C. et al.* Tratamento de óleo – desemulsificação. Eds. E.F. Lucas, L.S. Ferreira, B.F. Alves. Procedimentos experimentais de avaliação de aditivos poliméricos para a indústria do petróleo. Editora UFRJ: Rio de Janeiro (on press), 2022.

СУЛЬФИДНЫЕ CoRMoV-КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ НАНОТРУБОК ГАЛЛУАЗИТА В ГИДРОПРЕВРАЩЕНИИ ДИБЕНЗОТИОФЕНА И НАФТАЛИНА

© 2023 г. Н. А. Виноградов^{1,2,*}, В. В. Тимошкина¹, Е. А. Цилимбаева¹,
Г. О. Засыпалов², А. А. Пимерзин^{2,3}, А. П. Глозов²

¹ Самарский государственный технический университет, Самара, 443100 Россия

² Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Москва, 119991 Россия

³ ООО «Газпромнефть – Промышленные Инновации», Санкт-Петербург, 197350 Россия

*E-mail: nikkodym@gmail.com

Поступила в редакцию 06 апреля 2023 г.

После доработки 11 мая 2023 г.

Принята к публикации 15 сентября 2023 г.

Смешанные CoMo-сульфидные катализаторы на основе γ -оксида алюминия и галлуазитных нанотрубок (ГНТ) синтезированы методом пропитки по влагоемкости растворами солей фосфор- и ванадийсодержащих гетерополиоксидов (структуры Кеггина). Полученные материалы, охарактеризованные методами низкотемпературной адсорбции азота, рентгенофлуоресцентного энергодисперсионного анализа, термопрограммируемого восстановления в оксидной и сульфидных формах, спектроскопии комбинационного рассеяния, исследованы в реакциях гидрирования нафталина и гидродесульфуризации дибензотиофена. Установлено, что большую активность в этих реакциях показал катализатор на основе галлуазитных нанотрубок.

Ключевые слова: гидродесульфуризация, сульфидные катализаторы, гидроочистка, гидрирование, дибензотиофен, галлуазит, модибден, ванадий

DOI: 10.31857/S002824212304007X, **EDN:** OJLEQF

Гидроочистка – один из самых крупнотоннажных процессов получения экологически чистых топлив в современной нефтепереработке. В процессе гидроочистки происходит удаление серо- и азотсодержащих соединений, а также гидрирование полиароматических соединений, что приводит к повышению товарного качества продуктов [1, 2]. Однако ухудшение качества перерабатываемого сырья и необходимость вовлечения вторичных фракций нефти вызывают потребность в повышении эффективности процесса гидроочистки, в первую очередь путем использования более активных катализаторов [3].

Традиционные промышленные катализаторы гидроочистки представляют собой сульфиды Co(Ni)Mo на γ -оксиде алюминия [1]. Существуют

два основных метода повышения эффективности катализаторов гидроочистки: изменение свойств активной сульфидной Co(Ni)MoS-фазы (дисперсность, степень сульфидирования, доля частиц Co(Ni)MoS-фазы II типа); использование новых носителей, обладающих преимуществами по сравнению с традиционными (иерархическая структура пор, большее количество кислотных центров Бренстеда, модифицирование дополнительными элементами) [4, 5].

Свойства активной фазы катализатора – компонента катализатора, непосредственно участвующего в каталитической реакции, – могут быть улучшены путем изменения состава прекурсоров. Для этого в пропиточные растворы добавляю органические компоненты (оксикислоты и гликоли),

способствующие вовлечению промоторов (Co(Ni)) в состав активной сульфидной фазы [6–8]. Также ранее было показано, что гетерополисоединения (ГПС), в частности структуры Кеггина, являются перспективными прекурсорами активной фазы. ГПС представляют собой класс неорганических полиядерных комплексов, основой которых являются атомы кислорода и атомы ряда переходных металлов (Mo, W, V, Nb, Ta и др.) и неметаллов (Si, As, B, P) в высшей степени окисления. Данный класс соединений отличается необычайным разнообразием структурных типов и свойств; так, например, фосфорсодержащие гетерополиокислоты, являются предшественниками высокоактивных оксидных катализаторов окислительного дегидрирования и сульфидных катализаторов гидроочистки [4, 10]. Отличительная особенность гетерополисоединений – возможность изменения молекулярной структуры анионов при изменении pH, концентрации или состава раствора [11]. Структура аниона в пропи-точном растворе оказывает существенное влияние на активную фазу катализатора; в частности, было описано увеличение активности катализатора при добавлении ванадия в состав ГПС-прекурсора активной фазы в процессах гидрообессеривания и гидрирования [12].

Носитель катализатора гидроочистки может быть модифицирован путем добавления в его состав новых элементов (B, Si, P, La, Ti, Zr, K, Nb), что приводит к изменению кислотных свойств носителя и взаимодействия пары активная фаза–носитель [13–16]. Также перспективным является использование композитных носителей, состоящих из нескольких типов материалов [17, 18]. Так, в частности, было показано, что добавление в состав оксидного носителя галлаузитных алюмосиликатных нанотрубок (ГНТ) положительно сказывается на прочностных и текстурных свойствах катализатора [19]. Благодаря развитой поверхности, несущей электрический заряд, внешняя поверхность галлаузита состоит из отрицательного заряженного оксида кремния, а внутренняя – из положительно заряженного оксида алюминия. Преимущество этого материала – экологичность, а также большой диаметр пор (10–30 нм) [20] и возможность селективной модификации внешней или внутренней поверхности. Использование ГНТ в качестве носителей сульфидных катализаторов оказалось

эффективным в процессе гидроочистки дизельных фракций нефти; высокая активность катализатора была обусловлена стабилизацией частиц активной CoMoS-фазы внутри галлаузитных нанотрубок [21].

Цель работы – синтез и исследование сульфидных ванадийсодержащих CoMo-катализаторов на основе галлаузитных нанотрубок в процессе гидрообессеривания дибензотиофена. Таким образом, использование алюмосиликатных нанотрубок галлаузита в качестве функционального компонента носителей катализаторов, а также исследование особенностей формирования частиц активного компонента при нанесении из растворов солей фосфор- и ванадийсодержащих гетерополиокислот структуры Кеггина.

ЭСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

На первом этапе PMoV-гетерополиокислоты состава $H_4PMo_{11}V_1O_{40}$ структуры Кеггина были синтезированы по методике [13]: сначала V_2O_5 ($\geq 99.6\%$, фирма «Sigma Aldrich») растворяли в H_2O_2 (37%-ный раствор, ООО «Реактив», Россия) с получением пероксованадиевых соединений, самопроизвольно разлагающихся с образованием раствора $H_6V_{10}O_{28}$; последний стабилизировали добавлением H_3PO_4 (85%-ная, ООО «Вектон»), получая раствор $H_9PV_{14}O_{42}$. Его вводили в кипящую водную суспензию $H_3PO_4 + MoO_3$ ($\geq 99\%$, ООО «Вектон»), при упаривании которой MoO_3 постепенно растворяется, образуя $H_4PMo_{11}V_1O_{40}$. Полученный раствор концентрировали упариванием и использовали в приготовлении прекурсора активной фазы [22].

Носитель $\gamma-Al_2O_3$ представлял собой экструдат диаметром 2 мм марки Alumac 3 («Alumac», Франция).

Носитель на основе ГНТ ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$, «Sigma-Aldrich») также был получен экструзией с использованием в качестве связующего бёмита марки Pural SB («Sasol») и азотной кислоты (65 мас. %, ООО «Реактив») в качестве пептизатора; соотношение ГНТ:бёмит = 70:30 мас. %. Полученные экструдаты сушили при 80–120°C в течение 6 ч, затем прокаливали при 550°C в течение 4 ч. После сушки и прокаливания был получен носитель в виде экструдатов диаметром ок. 1 мм и длиной 1.5–2 мм.

CoPMoV-катализаторы готовили методом однократной пропитки носителя по влагоемкости совместным раствором $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{V}_1\text{O}_{40}$, $\text{CoCO}_3 \cdot m\text{Co}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 98\%$, ООО «Вектон») и лимонной кислоты (98%, ООО «Реактив»). После пропитки образцы сушили при температурах 60 и 80°C по 2 ч и при 110°C 6 ч. Содержание активных металлов было выбрано на основе литературных данных [18] – MoO_3 – 18 мас. %, количество Co рассчитано так, чтобы сохранить мольное отношение Co к Mo равным 0.50. Количество металлов в синтезированных катализаторах контролировали, используя рентгенофлуоресцентный анализатор EDX800HS «Shimadzu» (Япония). Перед проведением каталитических испытаний катализатор измельчали и далее использовали частицы фракции 0.50–0.25 мм.

Текстурные характеристики носителей и приготовленных катализаторов в оксидной форме были определены методом низкотемпературной адсорбции азота на порозиметре Quantachrome Autosorb-1. Удельную площадь поверхности катализаторов определяли по методу Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) при относительном парциальном давлении $P/P_0 = 0.05$ –0.3. Общий объем пор и их распределение по диаметрам рассчитывали с помощью модели Баррета–Джойнера–Халенды.

Температурно-программируемое восстановление (ТПВ) катализаторов в оксидной форме проводили на высокоточном автоматизированном приборе для исследования каталитической активности TPDRO 1100 (Thermo Scientific, США), оснащенном детектором по теплопроводности. Непосредственно перед анализом образцы высушивали в атмосфере аргона при 140°C в течение 2 ч. ТПВ проводили смесью N_2/H_2 (5 об. % H_2) в следующих условиях: скорость потока 25 мл/мин, скорость нагрева 10°C/мин, диапазон температур от 25 до 1000°C.

КР-спектроскопическое исследование катализаторов в оксидной форме было выполнено в режиме обратного рассеяния на микро-КР-спектрометре Renishaw InVia (Великобритания), оснащенном детектором с зарядовой связью (ПЗС), аргоновым лазером ($\lambda = 532$ нм) и решеткой 1800 штрихов/мм со спектральным разрешением 1 см^{-1} . Источник возбуждения фокусировали в пятно размером 2 мкм с мощностью лазера от 1 до 5 мВт. Все спектры КР

регистрировали при комнатной температуре в диапазоне от 100 до 3300 см^{-1} , однако из-за интенсивного фонового сигнала алюмооксидных носителей в работе представлен только спектральный диапазон 600–1200 см^{-1} , характерный для моды валентных колебаний Mo–O.

Исследование катализаторов в сульфидной форме методом ТПВ проводили в две стадии. Сначала образцы сульфидировали при 400°C в течение 4 ч в токе смеси $\text{H}_2 + \text{H}_2\text{S}$ (10 об. % H_2S , водород – баланс). Затем сульфидированные катализаторы подвергали ТПВ смесью N_2/H_2 (5 об. % H_2) в следующих условиях: скорость потока 25 мл/мин, скорость нагрева 10°C/мин, диапазон температур от 25 до 600°C.

Каталитические свойства смешанных катализаторов изучали на лабораторной установке проточного типа с неподвижным слоем катализатора. Загрузка катализатора составляла 0.9 мл (размер частиц 0.50–0.25 мм). Катализаторы сульфидировали газофазно при 400°C и 1 МПа в атмосфере $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ (10/90 об. %) в течение 2.5 ч.

Поскольку большая доля сернистых и полиароматических соединений нефти приходится на производные дибензотиофена (ДБТ) и нафталина, при исследовании активности катализаторов гидроочистки в лабораторных условиях мы в качестве модельных соединений использовали именно эти соединения. Состав модельной смеси – ДБТ (0.86 мас. %), нафталин (3.0 мас. %) в толуоле; внутренний стандарт – *n*-гексадекан (1.0 мас. %). В условиях каталитических испытаний продукты превращения толуола не наблюдались.

Каталитическую активность в реакциях гидрообессеривания и гидрирования исследовали при следующих условиях: температурный интервал 300–340°C, давление водорода в системе 3.0 МПа, объемная скорость подачи сырья (ОСПС) 20–60 ч^{-1} и объемное отношение H_2 к сырью 600 нл/л. Процесс гидроконверсии проводили не менее 8 ч после получения стабильной степени превращения реагента.

Состав жидких продуктов, определяли с хроматографически на приборе Кристалл-5000, снабженном пламенно-ионизационным детектором и колонкой с неполярной фазой OV-101 (30 м × 0.5 мм × 0.5 мкм, неподвижная фаза – диметилполисилоксан).

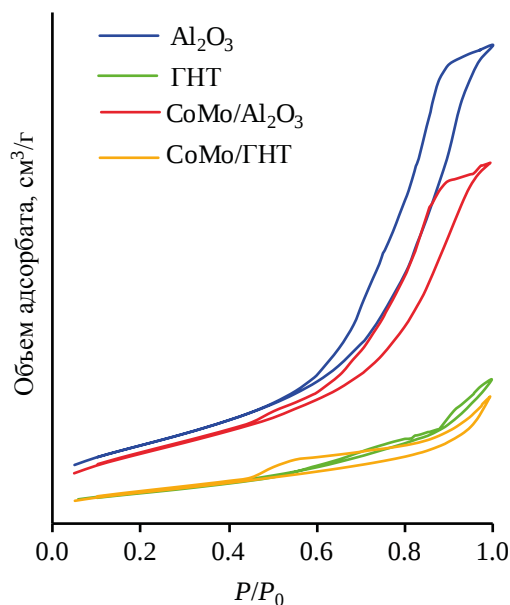


Рис. 1. Изотермы адсорбции-десорбции азота при 77 К для носителей и катализаторов в оксидной форме.

Активность катализатора в реакциях гидрообессеривания и гидрирования оценивали по величине наблюдаемой константы скорости реакции k , рассчитанной по уравнению псевдопервого порядка:

$$k = -\frac{F}{W} \ln(1-x), \quad (1)$$

где F – расход реагента (ДБТ или нафталина), моль/ч; W – масса MoO_3 , г; x – конверсия реагента, %.

Кроме этого, оценивали селективность протекания реакции гидрообессеривания ДБТ по маршрутам прямого удаления серы (ГДС) и предварительного гидрирования (ГИД). Величину ($SeI_{\text{ГИД/ГДС}}$) рассчитывали, как отношение сум-

марной концентрации продуктов, полученных по маршруту «прямого гидрирования», т.е. тетрагидродибензотиофена (ТГДБТ), дициклогексила (ДЦГ), циклогексилбензола (ЦГБ), к концентрации бифенила (БФ) – продукта, получаемого по маршруту прямого удаления серы из молекулы ДБТ:

$$SeI_{\text{ГИД/ГДС}} = \frac{C_{\text{ЦГБ}} + C_{\text{ДЦГ}} + C_{\text{ТГДБТ}}}{C_{\text{БФ}}}, \quad (2)$$

где $C_{\text{ЦГБ}}$, $C_{\text{ДЦГ}}$, $C_{\text{ТГДБТ}}$, $C_{\text{БФ}}$ – концентрации циклогексилбензола, дициклогексила, тетрагидродибензотиофена и бифенила, соответственно [23].

Величину наблюдаемой энергии активации E_a оценивали по экспериментальной зависимости $\ln k$ от температуры.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Свойства носителей и катализаторов в оксидной форме. Состав и текстурные характеристики носителей синтезированных на их основе катализаторов в оксидной форме приведены в табл. 1, а изотермы адсорбции-десорбции и распределения пор по размерам – на рис. 1 и рис. 2. Изотермы относятся к типу IV по классификации IUPAC, характерному для мезопористых материалов [24]. Образцы на основе оксида алюминия характеризуются петлей гистерезиса типа H1 с максимумом в области 0.6–0.8 P/P_0 , что характерно для цилиндрических пор.

Носитель и катализатор на основе ГНТ в оксидной форме характеризуются петлями гистерезиса типа H3. Распределение пор по размерам материалов на основе ГНТ является бимодальным с максимумами около 6 и 20–30 нм, относящимся к связующему и полостями галлуазита, соответственно.

Таблица 1. Характеристика носителя и серии катализаторов в оксидной форме

Катализатор (образец)	Содержание, мас. %			Мольное соотношение элементов CO/(Mo + V)	Текстурные характеристики		
	MoO ₃	V ₂ O ₅	CoO		$S_{\text{ВЕТ}}$, м ² /г	$V_{\text{пор}}$, см ³ /г	$D_{\text{макс}}$ *, нм
Al ₂ O ₃	–	–	–	–	300	0.819	8 и 12
ГНТ	–	–	–	–	125	0.230	6 и 30
CoMo/Al ₂ O ₃	17.3	1.0	4.7	0.50	272	0.589	8 и 11
CoMo/ГНТ	17.1	1.1	4.8	0.51	109	0.194	4 и 20

* – максимум на кривой распределения пор по размеру (рис. 2).

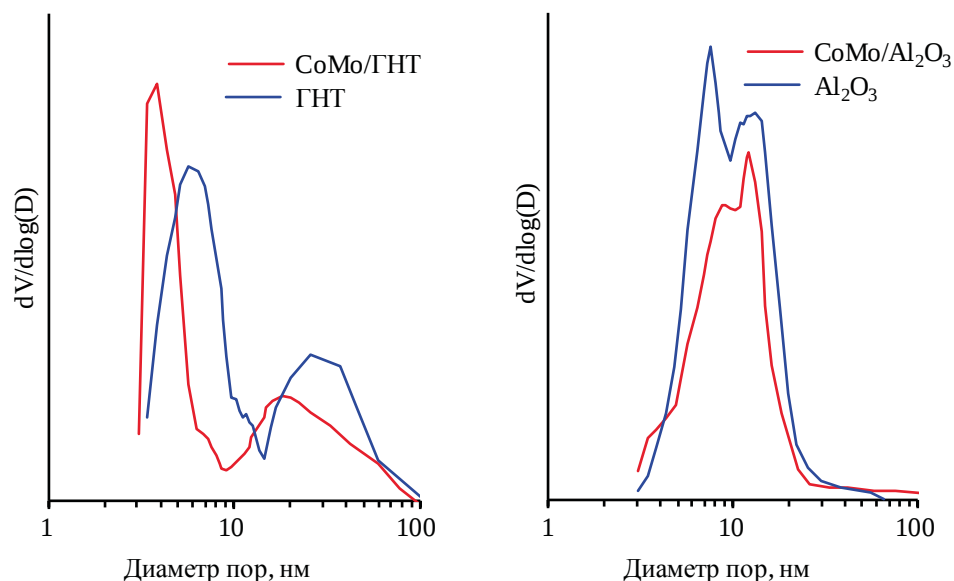


Рис. 2. Кривые распределения пор по размеру для носителей и катализаторов в оксидной форме.

Нанесение прекурсоров активных металлов приводит к снижению удельных площадей и объема пор. На кривых распределения пор по размерам происходит также смещение максимумов в сторону меньших значений.

Кривые ТПВ оксидных образцов катализаторов представлены на рис. 3. На кривых ТПВ полученных катализаторов наблюдаются два основных пика. Первый пик (при $T_{\max} = 500\text{--}520^\circ\text{C}$) связан с восстановлением октаэдрических частиц Мо и схож для обоих образцов. Второй, высокотемпературный, пик соответствует восстановлению тетраэдрических частиц молибдена; его смещение для

образца на основе ГНТ в область низких температур (850°C против 930°C) указывает на меньшее взаимодействие активной фазы и носителя. Пик при 620°C соответствует восстановлению частиц Со [25].

Состояние оксидного прекурсора на поверхности катализатора было также исследовано методом КР-спектроскопии; полученные спектры представлены на рис. 4. Основной пик при 944 см^{-1} с широким плечом около 892 см^{-1} относится к аниону $\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}^{6-}$, что согласуется с работой [26]. Кроме того, на спектре образца CoMo/ГНТ наблюдается пик при 995 см^{-1} , относящийся к исходному анио-

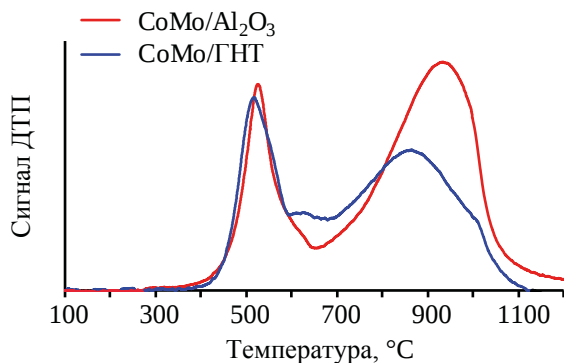


Рис. 3. Кривые термопрограммируемого восстановления образцов катализаторов в оксидной форме.

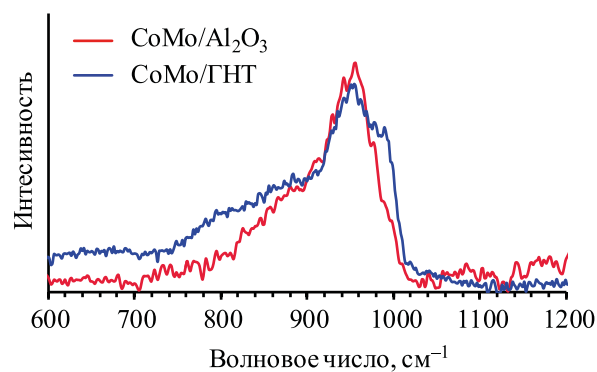


Рис. 4. КР-спектры образцов катализаторов в оксидной форме.

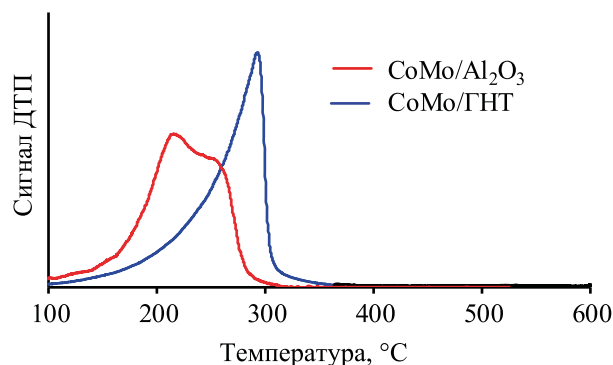


Рис. 5. Кривые термопрограммируемого восстановления образцов катализаторов в сульфидной форме.

ну $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$, что указывает на частичное сохранение комплексов со структурой Кеггина, содержащихся в пропиточном растворе [27].

Свойства катализаторов в сульфидной форме. С целью определения свойств активной фазы катализаторов для образцов в сульфидной форме также были проведены исследования ТПВ; кривые представлены на рис. 5.

В процессе восстановления сульфидированных CoMo-катализаторов происходит разрыв связей

Mo–S; таким образом становится возможным оценить силу связей и способность образования координационно-ненасыщенных центров (КНЦ). Сульфидированные образцы CoMoS/ГНТ и CoMoS/Al₂O₃ характеризуются областями поглощения водорода в диапазоне 150–300 °C [28]. Восстановление образца на основе ГНТ начинается при значительно более низкой температуре, что указывает на меньшую энергию связи Mo–S. Большая подвижность атомов серы может быть связана с уменьшением взаимодействия активной фазы и носителя из-за наличия в составе ГНТ оксида кремния, что приводит к образованию большей доли многослойных частиц CoMoS-фазы. Образование КНЦ в ходе восстановления происходит на краях и углах частиц CoMoS-фазы. Количество поглощенного водорода коррелирует с количеством образовавшихся КНЦ. Образцы CoMoS/ГНТ и CoMoS/Al₂O₃ характеризуются близкими значениями поглощенного водорода, что указывает схожее количество КНЦ.

Результаты каталитических экспериментов — значения конверсий дибензотиофена и нафталина при различных условиях для сульфидированных катализаторов представлены в табл. 2. Конверсия

Таблица 2. Результаты каталитических испытаний на сульфидированных катализаторах. Условия испытаний: температура 300–340 °C, давление водорода 3.0 МПа, ОСПС 20–60 ч⁻¹ и объемное отношение H₂ к сырью 600 нл/л

Катализатор/Скорость подачи вещества (ОСПС), ч ⁻¹		CoMoS/Al ₂ O ₃	CoMoS/ГНТ
Конверсия ДБТ (300 °C), %			
20		24	46
40		11	23
Конверсия ДБТ (320 °C), %			
20		59	84
40		31	51
Конверсия ДБТ (340 °C), %			
20		82	96
40		41	85
60		25	41
Конверсия нафталина (300 °C), %			
20		7	18
40		2	8
Конверсия нафталина 320 °C, %			
20		15	30
40		6	15
Конверсия нафталина 340 °C, %			
20		26	45
40		15	26
60		8	11

Таблица 3. Константы скорости реакции и энергии активации в реакциях гидрообессеривания дибензотиофена и гидрирования нафталина на сульфидных CoMo-катализаторах

Катализатор	Температура, °C	Константа скорости ГДС ДБТ/ГИД нафталина, $\times 10^4$, моль г ⁻¹ ч ⁻¹	Энергия активации, ГДС ДБТ/ГИД нафталина, кДж/моль
CoMoS/Al ₂ O ₃	300	22.8±0.7/28.9±1.5	129.5/98.6
	320	65.1±2.5/60.1±3.3	
	340	133.9±5.8/111.4±7.8	
CoMoS/ГНТ	300	34.8±2/54.0±3	130.0/81.5
	320	93.0±3.0/95.9±6.7	
	340	206.1±7.0/165.1±9.6	

ДБТ для образца CoMoS/ГНТ находится в интервале от 23.3% до 96.2%, для CoMoS/Al₂O₃ – от 11.4% до 82.3%.

Гидрирование нафталина при условиях проведения испытаний (300–340°C, давление водорода 3.0 МПа, ОСПС 20–60 ч⁻¹, объемное отношение Н₂ к сырью 600 нл/л) наблюдалось только в тетралин; продукты более глубокого гидрирования (*цис-/транс*-декалин) отсутствовали. Степень превращения нафталина для образца CoMoS/ГНТ варьируется в диапазоне от 7.9% до 45.2%, для CoMoS/Al₂O₃ – от 2.3% до 25.8%.

Максимальные конверсии ДБТ и нафталина (96.2% и 25.8%, соответственно) были достигнуты при 340°C и ОСПС 20 ч⁻¹ для катализатора CoMoS/ГНТ. Также стоит отметить, что при 340°C и ОСПС 40 ч⁻¹ конверсия ДБТ для CoMoS/ГНТ и CoMoS/Al₂O₃ значительно различается – 85 и 41%, соответственно. Высокая активность катализатора при высоких значениях объемных скоростей подачи сырья может быть связана с развитой системой пор образца на основе ГНТ.

Таблица 4. Селективность протекания реакции гидрообессеривания ДБТ по маршрутам прямого удаления серы (ГДС) и предварительного гидрирования (ГИД)

Катализатор	<i>Sel</i> _{ГидГДС}		
	300°C	320°C	340°C
CoMoS/ГНТ	0.31	0.24	0.20
CoMoS/Al ₂ O ₃	0.21	0.21	0.16

Значения констант скоростей и энергий активации реакций, полученные на основе каталитических экспериментов, представлены в табл. 3.

Для катализатора CoMoS/ГНТ в реакции гидрообессеривания ДБТ константы скорости во всем диапазоне исследуемых температур значительно превышали константы скорости для катализатора CoMoS/Al₂O₃: 34.8 и 22.8 при 300°C, 93.0 и 65.1 при 320°C, 206.1 и 133.9 при 340°C, соответственно. Близкие значения наблюдаемой энергии активации реакции ГДС ДБТ на двух образцах катализатора (129.5 и 130.0 кДж/моль) указывают на схожий механизм реакции. Полученные величины энергии активации согласуются с литературными данными (118.6 кДж/моль) [29] и указывают на то, что исследования каталитической активности проводились в кинетической области.

Селективности протекания реакции ГДС ДБТ по маршрутам прямого удаления серы (ГДС) и предварительного гидрирования (ГИД) представлены в табл. 4.

В реакции гидрирования нафталина катализатор на основе галлуазита также проявляет большую активность, что выражается в больших значениях константы скорости реакции. Снижение значения наблюдаемой энергии активации реакции гидрирования нафталина для катализатора CoMoS/ГНТ (81.5 против 98.6 кДж/моль) может быть связано с тем, что в реакции гидрирования активны краевые центры активной фазы, число которых увеличивается вследствие ослабления взаимодействия активная фаза–носитель, из-за присутствия в ГНТ обогащенных оксидом кремния участков поверхности для которых взаимодействие с сульфидными ча-

стицами слабее, что подтверждается данными ТПВ сульфидной форм катализатора.

Катализатор на основе ГНТ характеризуется большими значениями селективности (0.31 и 0.21, для CoMoS/ГНТ и CoMoS/Al₂O₃, соответственно), т.е. на этом катализаторе, в большей степени процесс гидрообессеривания протекает по маршруту предварительного гидрирования ароматического кольца дибензотиофена с образованием тетрагидродибензотиофена и циклогексилбензола. Увеличение отношения $SeI_{\text{Гид/ГДС}}$ указывает на изменение свойств активной фазы (конкретно количества и соотношения центров гидрирования и обессеривания) образца на основе ГНТ.

На основании результатов исследований методами термопрограммируемого восстановления в оксидной и сульфидных формах и КР-спектроскопии, а также каталитических испытаний установлено, что различие в структуре и составе носителя приводит к изменению свойств как оксидных прекурсоров, так и сульфидной активной фазы катализатора, что приводит к ослаблению взаимодействия активная фаза–носитель, о чем свидетельствуют данные физико-химических методов анализа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом пропитки по влагоемкости растворами ванадийсодержащих гетерополиоксидов со структурой Кеггина были синтезированы сульфидные CoMo-катализаторы на основе γ -оксида алюминия и галлузитных нанотрубок (ГНТ). Установлено, что катализатор на основе ГНТ обладает большей активностью в реакциях гидродесульфуризации дибензотиофена и гидрирования нафталина, по сравнению с катализатором на традиционном алюмооксидном носителе. Константа скорости реакции гидродесульфуризации при 340°C для катализатора на основе ГНТ составила 206.1×10^4 моль г⁻¹ ч⁻¹ против 133.9×10^4 моль г⁻¹ ч⁻¹ для образца на традиционном носителе. Повышенная каталитическая активность катализатора связана с ослаблением взаимодействия активная фаза–носитель при использовании в качестве носителя галлузитных нанотрубок, что приводит к образованию большего числа многослойных частиц CoMoS-фазы, обладающих высокой активностью в реакциях гидрирования.

Данное исследование показало эффективность использования ГНТ в качестве основы кобальт-мolibденового ванадийсодержащего катализатора гидроочистки. Перспективным является исследование активности данного типа катализаторов при переработке реальных дизельных фракций, в том числе вторичного происхождения.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 19-79-10016, <https://rscf.ru/project/19-79-10016/>

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Виноградов Николай Александрович, м.н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7827-7953>

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

Цилимбаева Елизавета Андреевна, инженер, ORCID: <https://orcid.org/0009-0003-7110-8393>

Засыпалов Глеб Олегович, инженер, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9712-3717>

Пимерзин Алексей Андреевич, с.н.с., к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1578-5106>

Глотов Александр Павлович, в.н.с., к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2877-0395>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. de León J.N.D., Kumar C.R., Antúñez-García J., Fuentes-Moyado S. Recent insights in transition metal sulfide hydrodesulfurization catalysts for the production of ultra low sulfur diesel: A short review // *Catalysts*. 2019. V. 9. № 1. P. 1–26. <https://doi.org/10.3390/catal9010087>.
2. Weng X., Cao L., Zhang G., Chen F., Zhao L., Zhang Y., Gao J., Xu C. Ultradeep hydrodesulfurization of diesel: mechanisms, catalyst design strategies, and challenges // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2020. V. 59. № 49. P. 21261–21274. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c04049>.
3. Garcia E.D., Chen J., Oliviero E., Oliviero L., Maugé F. New insight into the support effect on HDS catalysts: evidence for the role of Mo-support interaction on the MoS₂ slab morphology // *Appl. Catal. B: Environmental*.

2020. V. 260. P. 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.117975>
4. North J., Poole O., Alotaibi A., Bayahia H., Kozhevnikova E.F., Alsalme A., Siddiqui M.R.H., Kozhevnikov I. V. Efficient hydrosulfurization catalysts based on Keggin polyoxometalates // *Appl. Catal. A: General*. 2015. V. 508. P. 16–24. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.10.001>.
5. Tanimu A., Alhooshani K. Advanced hydrosulfurization catalysts: A review of design and synthesis: review-article // *Energy and Fuels*. Am. Chem. Soc. 2019. V. 33. № 4. P.2810–2838. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b00354>.
6. Lizama L., Klimova T. Highly active deep HDS catalysts prepared using Mo and W heteropolyacids supported on SBA-15 // *Appl. Catal. B: Environmental*. 2008. V. 82. № 3–4. P. 139–150. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.01.018>. doi: 10.1016/j.apcatb.2008.01.018
7. Oliviero L., Maugé F., Afanasiev P., Pedraza-Parra C., Geantet C. Organic additives for hydrotreating catalysts: A review of main families and action mechanisms // *Catalysis Today*. 2021. V. 377. P. 3–16. <https://doi.org/doi.org/10.1016/j.cattod.2020.09.008>
8. Berhault G. Metal sulfides: novel synthesis methods and recent developments // *New materials for catalytic applications*. Elsevier B.V. 2016. P. 313–360. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63587-7.00010-X>
9. Nikulshina M., Kokliukhin A., Mozhaev A., Nikulshin P. CoMo/Al₂O₃ hydrotreating catalysts prepared from single Co₂Mo₁₀-heteropolyacid at extremely high metal loading // *Catal. Commun.* 2019. V. 127. P. 51–57. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2019.05.003>
10. Park D.R., Kim H., Jung J.C., Lee S.H., Song I.K. Reduction potentials of H_{3+x}P₂Mo_{12-x}V_xO₄₀ and H_{6+x}P₂Mo_{18-x}V_xO₆₂ heteropolyacid (HPA) catalysts and their catalytic activity for the vapor-phase oxidative dehydrogenation of isobutyric acid // *Catal. Commun.* 2008. V. 9. № 2. P. 293–298. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2007.06.025>
11. Soogund D., Lecour P., Daudin A., Guichard B., Legens C., Lamonier C., Payen E. New Mo-V based oxidic precursor for the hydrotreatment of residues // *Appl. Catal. B: Environmental*. 2010. V. 98 № 1–2. P. 39–48. doi: 10.1016/j.apcatb.2010.04.024.
12. Betancourt P., Marrero S., Pinto-Castilla S. VN₂Mo sulfide supported on Al₂O₃: preparation, characterization and LCO hydrotreating // *Fuel Process. Technol.* 2013. Vol. 114. P. 21–25. [https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2013.03.\[1\]013](https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2013.03.[1]013).
13. Sadovniko A.A., Arapova O.V., Russo V., Maximov A.L., Murzin D.Y., Naranov E.R. Synergy of acidity and morphology of micro-/mesoporous materials in the solid-acid alkylation of toluene with 1-decene // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2022. Vol. 61. № 5. P. 1994–2009. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c0416914>
14. Наранов Е.Р., Дементьев К.И., Герзелиев И.М., Колесниченко Н.В., Ролдугина Е.А., Максимов А.Л. Роль цеолитного катализа в современной нефтепереработке: вклад отечественных разработок // *Современные молекулярные сита*. 2019. Т. 2. № 2. С. 1–14 [Naranov E.R., Dement'ev K.I., Gerzeliev I.M., Kolesnichenko N.V., Roldugina E.A., Maksimov A.L. The role of zeolite catalysis in modern petroleum refining: contribution from domestic technologies // *Petrol. Chemistry*. 2019. V. 59. P. 247–261. <https://doi.org/10.1134/S0965544119030101>].
15. Odyakov V.F., Zhizhina E.G., Rodikova Y.A., Gogin L.L. Mo-V-Phosphoric heteropoly acids and their salts: aqueous solution preparation – challenges and perspectives // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2015. V. 2015. № 22. P. 3618–3631. <https://doi.org/10.1002/ejic.201500359>
16. Шавалеев Д.А., Павлов М.Л., Басимова Р.А., Садовников А.А., Судьин В.В., Смирнова Е.М., Демикхова Н.Р., Григорьев Ю.В., Максимов А.Л., Наранов Е.Р. Синтез модифицированного катализатора для процесса жидкофазного алкилирования бензола этиленом // *Нефтехимия*. 2020. Т. 60. № 5. С. 686–692 <https://doi.org/10.31857/S0028242120050184> [Shavaleev D.A., Pavlov M.L., Basimova R.A., Sadovnikov A.A., Sudin V.V., Smirnova E.M., Demikhova N.R., Grigor'ev Yu.V., Maksimov A.L., Naranov E.R. Synthesis of modified catalyst for liquid phase alkylation of benzene with ethylene // *Petrol. Chemistry*. 2020. V. 60. P. 1073–1079. <https://doi.org/10.1134/S0965544120090182>].
17. Наранов Е.Р., Голубев О.В., Гусева А.И., Никульшин П.А., Егзарьянц С.В., Максимов А.Л., Караханов Э.А. Гидроочистка среднестиллятной фракции на сульфидных катализаторах, содержащих кристаллические пористые алюмосиликаты // *Нефтехимия*. 2020. Т. 57. № 6. С. 773–777. <https://doi.org/10.7868/S0028242117060296> [Naranov E.R., Golubev O.V., Guseva A.I., Nikulshin P.A., Maksimov A.L., Karakhanov E.A. Hydrotreating of middle-distillate fraction on sulfide catalysts containing crystalline porous aluminosilicates // *Petrol. Chemistry*. 2017. V. 57. P. 1151–1155. <https://doi.org/10.1134/S0965544117060226>].
18. Glotov A.P., Vutolkina A.V., Vinogradov N.A., Pimerzin A.A., Vinokurov V.A., Pimerzin A.A. Enhanced HDS and HYD activity of sulfide Co-PMo catalyst supported on alumina and structured mesoporous silica composite // *Catalysis Today*. 2021. V. 377. P. 82–91. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.10.010>
19. Glotov A., Leshakov N., Stavitskaya A., Artemova M., Gushchin P., Ivanov V., Vinokurov V., Lvov Y. Templated

- self-assembly of ordered mesoporous silica on clay nanotubes // *Chem. Commun.* 2019. V. 55. № 38. P. 5507–5510. <https://doi.org/10.1039/C9CC01935A>
20. Stavitskaya A., Rubtsova M., Glotov A., Vinokurov V., Vutolkina A., Fakhrullin R., Lvov Y. Architectural design of core-shell nanotube systems based on aluminosilicate clay // *Nanoscale Advances*. 2022. V. 4. № 13. P. 2823–2835. <https://doi.org/10.1039/D2NA00163B>
21. Pimerzin A.I., Vutolkina A.V., Vinogradov N.A., Vinokurov V.A., Lvov Yu.M., Glotov A.P. Core-shell catalysts with CoMoS phase embedded in clay nanotubes for dibenzothiophene hydrosulfurization // *Catalysis Today*. 2022. V. 397. P. 121–128. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2021.11.019>
22. Тимошкина В.В., Юдинцев С.В., Френкель Е.Д., Пимерзин Ал.А. Ванадийсодержащие гетерополикислоты структуры Кеггина как прекурсоры сульфидных катализаторов. Закономерности превращения дибензотиофена и нафталина на непромоцированных Mo–V-катализаторах // *Нефтехимия*. 2022. Т. 62. № 5. С. 691–700. <https://doi.org/10.31857/S0028242122050082> [Timoshkina V.V., Yudinsev S.V., Frenkel E.D., Pimerzin A.A. V-Containing heteropoly acids with keggin structure as precursors of sulfide catalysts: regularities of the conversion of dibenzothiophene and naphthalene on nonpromoted Mo–V catalysts // *Petrol. Chemistry*. 2022. V. 62. № 7. P. 779–787. <https://doi.org/10.1134/S0965544122050085>]
23. Тимошкина В.В., Виноградов Н.А., Пимерзин А.А., Вутолкина А.В., Глотов А.П. V-содержащие гетерополикислоты структуры Кеггина как прекурсоры сульфидных CoPMoV-катализаторов гидропревращения дибензотиофена и нафталина // *Наногетерогенный катализ*. 2022. Т. 7. № 1. С. 1–7. <https://doi.org/10.56304/S2414215822010129> [Timoshkina V.V., Vinogradov N.A., Pimerzin A.A., Vutolkina A.V., Glotov A.P. Vanadium-containing heteropoly acids of keggin structure as precursors of copmov sulfide catalysts for hydroconversion of dibenzothiophene and naphthalene // *Petrol. Chemistry*. 2022. V. 62. № 11. P. 1343–1349. <https://doi.org/10.1134/s0965544122110044>]
24. Thommes M., Kaneko K., Neimark A.V., Olivier J.P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K.S. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) // *Pure and applied chemistry*. 2015. V. 87. № 9–10. P. 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117i>
25. Fang B., Qi Z., Liu F., Zhang C., Li C., Ni J., Lin B., Jiang L. Activity enhancement of ceria-supported Co-Mo bimetallic catalysts by tuning reducibility and metal enrichment // *J. of Catalysis*. 2022. V. 406. P. 231–240. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2022.01.015>
26. Van Veen J.A.R., Hendriks P.A.J.M., Andrea R.R., Romers E.J.G.M., Wilson A.E. Chemistry of phosphomolybdate adsorption on alumina surfaces. 2. The molybdate/phosphated alumina and phosphomolybdate/alumina systems // *J. of Physic. Chemistry*. 1990. V. 94. № 13. P. 5282–5285. <https://doi.org/10.1021/j100376a022>
27. Bajuk-Bogdanović D., Uskoković-Marković S., Hercigonja R., Popa A., Holclajtner-Antunović I. Study of the decomposition pathway of 12-molybdophosphoric acid in aqueous solutions by micro Raman spectroscopy // *Spectrochimica Acta. Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2016. V. 153. P. 152–159. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2015.08.029>
28. Scheffer B., Dekker N.J.J., Mangnus P.J., Moulijn J.A. A temperature-programmed reduction study of sulfided CoMo/Al₂O₃ hydrosulfurization catalysts // *J. of Catalysis*. 1990. V. 121. № 1. P. 31–46. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(90\)90214-5](https://doi.org/10.1016/0021-9517(90)90214-5)
29. Wang B., Chen Z., Jiang T., Yu J., Yang H., Duan A., Xu C. Comparison of the intraparticle diffusion of DBT and 4,6-DMDBT in HDS over different mesostructured silica-based catalysts // *Fuel*. 2022. V. 324. P. 32–48. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.124516>

ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ ХИНОЛИНА НА АКТИВНОСТЬ СФОРМИРОВАННЫХ *IN SITU* NiWS-КАТАЛИЗАТОРОВ[#]

© 2023 г. А. Ф. Зиниатуллина¹, Т. С. Кучинская^{1,*}, М. И. Князева¹, А. Л. Максимов¹

¹ Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН, Москва, 119991 Россия

*E-mail: kuchinskaya@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 12 апреля 2023 г.

После доработки 2 июня 2023 г.

Принята к публикации 18 сентября 2023 г.

Изучено влияние присутствия добавок хинолина и изменения количества сульфидирующего агента на активность полученного *in situ* NiWS-катализатора в процессе гидрирования нафталина. В присутствии 1 мас. % хинолина полученный катализатор активен – конверсия нафталина составила более 95%. Физико-химические свойства катализатора были исследованы методами РФЭС, РФА и ПЭМ. При мольном соотношении W:субстрат 1:40 и температуре 360°C повышение количества сульфидирующего агента с 1 до 5 мас. % приводит к снижению селективности по декалинам с 68% до 39%, соответственно. Выявлено, что степень декорирования никелем при добавлении 1 мас. % сульфидирующего агента равна 0.1. Увеличение добавки сульфидирующего агента до 5 мас. % приводит к повышению степени декорирования никелем до 0.3.

Ключевые слова: NiWS, получение катализатора *in situ*, гидрирование, нафталин, хинолин

DOI: 10.31857/S0028242123040081, **EDN:** OJMMUN

Истощение запасов легкой нефти приводит к необходимости использования нетрадиционных видов источников сырья, в частности тяжелую нефть, содержащую в своем составе значительное количество ароматических углеводородов (УВ) и гетероатомных соединений, в состав которых входят кислород (до 3.6 мас. %), сера (до 6.5 мас. %) и азот (до 1 мас. %) [1–3].

Зачастую первым этапом в переработке тяжелой нефти является процесс перегонки, благодаря чему происходит выделение фракций с различными температурами кипения. Фракции тяжелой нефти используются для получения топлива, которое в своем составе должно содержать низкое количество серы, азота и ароматических соединений, а также соответствовать экологическим стандартам каче-

ства [1, 4]. Для достижения данных показателей полученные из тяжелой нефти фракции подвергаются гидрокрекингу и гидрогенизации, в процессе которых гетероатомные соединения и ароматические УВ удаляют посредством гидроочистки и гидрирования, соответственно [5].

В процессе гидроочистки широкое применение получили нанесенные на оксид алюминия или цеолиты [3, 6] сульфидные катализаторы на основе переходных металлов, активными компонентами которых являются Mo и W, а Ni и Co используют в качестве промоторов [6]. Недостаток таких катализаторов – их быстрая дезактивация при переработке тяжелой нефти [7, 8]. В ходе термического воздействия высокомолекулярные ароматические соединения, входящие в состав тяжелой нефти, образуют неустойчивые радикальные фрагменты, которые способствуют быстрому коксообразованию [1]. Адсорбированный кокс на поверхности удаляется при регенерации катализатора, однако в процессе происходит разрушение подложки, что

[#] Дополнительные материалы для этой статьи доступны по doi 10.31857/S0028242123040081 для авторизованных пользователей.

в свою очередь влияет на его активность. Помимо кокса на активность нанесенных катализаторов влияет присутствие гетероатомных соединений [3]. Известно, что представленные в тяжелой нефти N-содержащие соединения, такие как хинолин и акридин, оказывают сильное ингибирующее действие на реакцию гидродесульфуризации из-за конкурентной адсорбции S- и N-содержащих соединений на активных центрах, что в свою очередь приводит к дезактивации катализатора [9–11].

Также известно, что N-содержащие соединения ингибируют и процесс гидрирования. В работе [12] авторами было выявлено, что в реакции гидрирования фенантрена на промышленном сульфидном катализаторе $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ присутствие акридина снижает конверсию фенантрена из-за более высокой адсорбционной способности N-содержащих соединений. При этом в работе [13] было показано, что в реакциях гидрирования нафталина в присутствии хинолина $\text{NiWS}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализатор показал более высокую каталитическую активность и устойчивость в сравнении с $\text{NiMoS}/\text{Al}_2\text{O}_3$. В связи с этим, необходима разработка катализаторов, способных сохранять свою устойчивость и каталитическую активность в гидропроцессах при переработке тяжелой нефти, богатой ароматическими углеводородами и гетероатомными соединениями.

Для преодоления возникающих проблем, связанных с трудностью переработки высокоароматизованной тяжелой нефти, содержащей значительное количество гетероатомных соединений, была изучена возможность использования ненанесенных катализаторов. Известно, что такие катализаторы могут быть получены *in situ* непосредственно в углеводородной среде путем разложения прекурсоров [8]. В работах было отмечено, что *in situ* полученные катализаторы показали высокую активность в реакции гидрообессеривания [4, 14], гидродеоксигенации [15, 16], в процессах гидрирования [17, 18] и гидроконверсии тяжелой нефти [19, 20]. Используемые для получения ненанесенного катализатора прекурсоры подразделяются на две основные группы: маслорастворимые и водорастворимые. На сегодняшний день применение ненанесенных катализаторов, полученных на основе маслорастворимых прекурсоров, позволяет поддерживать высокую каталитическую активность в средах со высоким содержанием гетероатомных соединений [21].

Цель работы – исследование влияния добавки хинолина на устойчивость и активность ненанесенных NiWS -катализаторов, полученных *in situ* при различном количестве сульфидирующего агента, сформированных из маслорастворимых прекурсоров, в процессе гидрирования нафталина.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ненанесенный NiWS -катализатор был получен *in situ* в углеводородном сырье. В качестве маслорастворимых прекурсоров использовали $\text{W}(\text{CO})_6$ (99.99%, кат. номер 472956, «Sigma-Aldrich») и $\text{Ni}(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2$ (78%-ный раствор в 2-этилгексановой кислоте, кат. номер 338184 «Sigma-Aldrich»). Сульфидирующим агентом в процессе формирования сульфидного катализатора была выбрана элементная сера (99.9% ООО «Компонент-Реактив»). В качестве субстрата для проведения реакции гидрирования использовали 10%-ный раствор нафталина (99%, кат. номер 147141, «Sigma-Aldrich») в *n*-октане (99%, кат. номер H6703, «Sigma-Aldrich»). В качестве вещества, моделирующего азотсодержащие соединения, присутствующие в нефти, был выбран хинолин (97%, кат. номер 8.02407, «Sigma-Aldrich»).

Зависимость каталитических свойств полученного *in situ* NiWS -катализатора от присутствия хинолина исследовали в процессе гидрирования нафталина при давлении водорода 5.0 МПа в течение 5 ч в условиях постоянного перемешивания реакционной смеси. В реактор автоклавного типа помещали 10%-ный раствор нафталина в *n*-октане, хинолин в количестве 1% от массы субстрата, навески $\text{W}(\text{CO})_6$ и $\text{Ni}(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2$. В процессе варьировали мольное соотношение W :субстрат, равное 1:10.5, 1:40, 1:70.3, 1:105.3, а мольное соотношение $\text{W}:\text{Ni}$ было выбрано равным 2:1. Для определения влияния количества сульфидирующего агента на формирование структуры катализатора в реакционную смесь добавляли элементную серу в количестве 1, 2.5 и 5% от массы раствора нафталина. Температуру процесса изменяли с 360 до 380°C. Для изучения влияния добавок азотсодержащего компонента была проведена серия экспериментов гидрирования нафталина без добавления хинолина при аналогичных условиях.

Катализаторы NiWS были сформированы *in situ* в реакции гидрирования нафталина в при-

сутствии хинолина при температуре процесса 360°C в течение 5 ч, при давлении 5 МПа и добавлении сульфидирующего агента в количестве 1 и 5 мас. %. Полученный катализатор отделяли от реакционной смеси центрифугированием. Выделенные катализаторы промывали *n*-октаном (98%, ООО «Компонент-Реактив») и высушивали аргонном. Катализаторы хранили и транспортировали под слоем инертного газа в герметичной упаковке. Исследование структуры и морфологии полученных катализаторов проводили методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с использованием электронного микроскопа Tescan Osiris TEM (FEI) с ускоряющим напряжением 200 кэВ. Карты элементного распределения получены методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии с помощью высокоуглового кольцевого детектора темного поля (HAADF) (рис. А1 и А2, см. дополнительные материалы). По микрофотографиям, полученным методом ПЭМ, было определено распределение сульфидных частиц по их длине и количеству слоев в упаковке. Средняя длина L , была рассчитана по формуле:

$$\bar{L} = \frac{\sum l_i}{n}, \quad (1)$$

где l_i – длина i -го кристаллита, n – число кристаллитов.

$$n_i = \frac{10 \times \frac{\bar{L}}{3.2} + 1}{2}, \quad (2)$$

Дисперсия (D) рассчитана путем деления общего количества атомов W на краевой поверхности (W_e), включая угловые области (W_c), на общее количество атомов W (W_T) с использованием размеров частиц сульфида, измеренных на микрофотографиях ПЭМ:

$$D = \frac{W_e + W_c}{W_T}, \quad (3)$$

$$W_e = (6n_i - 12)\bar{N}, \quad (4)$$

$$W_c = 6\bar{N}, \quad (5)$$

$$W_T = (3n_i^2 - 3n_i + 1)\bar{N}, \quad (6)$$

Среднее число слоев в упаковке N было рассчитано по формуле

$$\bar{N} = \frac{\sum N_i}{n}, \quad (7)$$

где n – число кристаллитов с N_i слоев.

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) был исследован поверхностный фазовый состав с использованием электронного спектрометра «PREVAC EA15» (ООО «Экситон Аналитик»). В качестве источника излучения был выбран AlK_α ($h\nu = 1486.74$ эВ, 150 Вт). В качестве внутреннего стандарта использовали спектр $C1s$ ($BE = 284.8$ эВ). Абсолютное содержание фазы Ni–W–S на катализаторе поверхности (C_{NiWS}) рассчитывали по формуле:

$$C_{NiWS} = \frac{[NiWS]C_{Ni}}{100}, \quad (8)$$

где $[NiWS]$ — относительное содержание Ni в Ni–W–S фазе, %, C_{Ni} – содержание атомов Ni на поверхности катализатора, определенное методом РФЭС, ат. %.

Абсолютное содержание фазы WS_2 на поверхности катализатора (C_{WS_2}) рассчитывали по формуле:

$$C_{WS_2} = \frac{[WS_2]C_W}{100}, \quad (9)$$

где $[WS_2]$ – относительное содержание W в фазе WS_2 , %; C_W – содержание атомов W на поверхности, определяемое методом РФЭС, ат. %.

Степень декорирования никелем активной фазы определяли следующим образом:

$$\left(\frac{Ni}{W}\right) = \frac{C_{NiWS}}{C_{WS_2}}, \quad (10)$$

Отношение поверхностных концентраций (ат. %) Ni к W рассчитывается следующим образом:

$$\left(\frac{Ni}{W}\right)_{ат} = \frac{C_{Ni}}{C_W}, \quad (11)$$

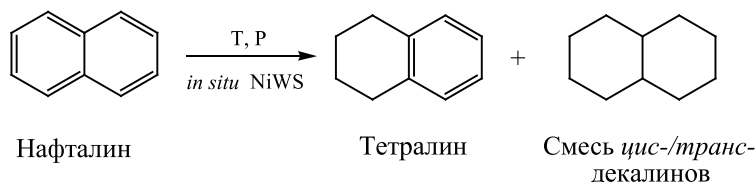


Схема 1. Схема реакций гидрирования нафталина.

Степень промотирования ребер кристаллитов NiWS определяли следующим образом:

$$\left(\frac{\text{Ni}}{\text{W}}\right)_p = \frac{\left(\frac{\text{Ni}}{\text{W}}\right)_{\text{W}_t}}{\text{W}_e + \text{W}_c}. \quad (12)$$

Для анализа фазового состава сульфидных катализаторов использовали рентгенофазовый анализ (РФА). Дифрактограммы регистрировали в диапазоне 2θ 5° – 75° с шагом 0.04 со скоростью $1^\circ/\text{мин}$ на приборе Rigaku Rotaflex D/MAX-RC (Rigaku, Япония). Фазовый состав определяли с использованием справочной базы данных порошковых дифрактограмм ICDD PDF-2.

Количественную оценку продуктов реакции гидрирования проводили на хроматографе Кристаллюкс-4000 М (ООО НПФ «Мета-хром»), снабженном пламенно-ионизационным детектором, капиллярной колонкой с неподвижной жидкой фазой SPB-1 ($30 \text{ м} \times 0.25 \text{ мм} \times 0.25 \text{ мкм}$, Superlco), газ-носитель – гелий. Качественный анализ состава полученных жидких продуктов проводили на газожидкостном хроматографе Trace 1310 GC (Thermo Scientific), снабженном моноквадрупольным масс-спектрометром ISQ 7000 (энергия ионизации 70 эВ) и капиллярной колонкой Varian VF-5MS ($30 \text{ м} \times 0.25 \text{ мм} \times 0.25 \text{ мкм}$), газ-носитель – гелий. Расчет селективности (%) по продуктам реакции и конверсии (%) нафталина были произведены по формулам:

$$\text{Селективность} = \frac{S_i}{\sum S_p} \times 100\%, \quad (13)$$

где S_i – площадь пика i -продукта, $\sum S_p$ – сумма площадей пиков всех продуктов реакции гидрирования нафталина.

$$\text{Конверсия} = \frac{\sum S_p}{\sum S_p + S_n} \times 100\%, \quad (14)$$

где S_n – площадь пика нафталина.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Гидрирование нафталина проводилось на *in situ* полученном NiWS-катализаторе. Продуктами реакции гидрирования нафталина являются тетралин и смесь *цис*-/т*ранс*-декалинов (схема 1).

Влияние изменения активности полученного *in situ* NiWS-катализатора при изменении количества сульфидирующего агента было изучено в процессе гидрирования нафталина (рис. 1 и 2). Конверсия нафталина вне зависимости от условий реакции составляла более 97%. При 360°C (рис. 1) и мольном соотношении W: субстрат 1:40 увеличение сульфидирующего агента с 1 мас. % до 5 мас. % приводит к снижению селективности по декалинам с 74% до 34%, соответственно (рис. 1а и 1в). Увеличение температуры процесса с 360 до 380°C (рис. 2) при одинаковых количествах сульфидирующего агента не привело к заметному изменению селективности по продуктам реакции. Однако повышение температуры до 380°C способствует увеличению селективности по декалинам с 51 до 75% с при соотношении W: субстрат 1:70.3, а также с 34% до 51% при соотношении W: субстрат 1:40, в случае добавления сульфидирующего агента в количестве 1 и 5 мас. %, соответственно (рис. 2а и 2в).

Влияние добавки хинолина на активность полученного *in situ* NiWS-катализатора было изучено в процессе гидрирования нафталина при изменении количества добавляемого сульфидирующего агента и температурах 360°C (рис. 3) и 380°C (рис. 4). Изменение условий процесса не оказало влияния на конверсию, которая во всех экспериментах была

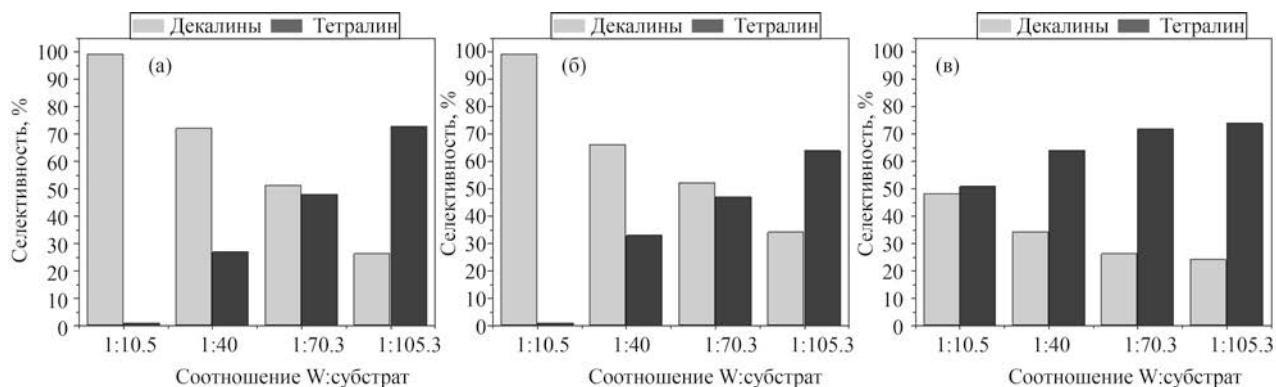


Рис. 1. Зависимость селективности продуктов гидрирования нафталина при температуре 360°C, 5 МПа, 5 ч, изменении соотношения W: субстрат и добавлении сульфидирующего агента в количестве: (а) – 1 мас. %, (б) – 2.5 мас. %, (в) – 5 мас. %.

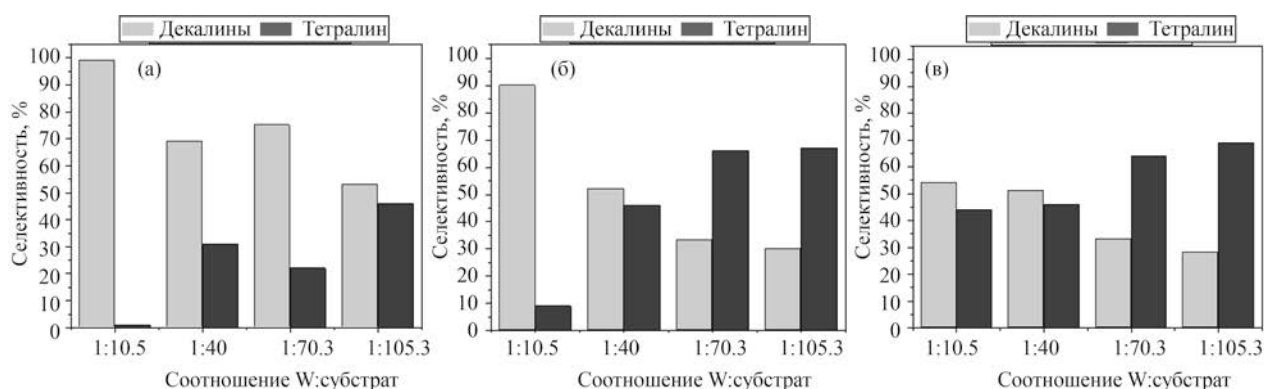


Рис. 2. Зависимость селективности продуктов гидрирования нафталина при температуре 380°C, 5 МПа, 5 ч, изменении соотношения W: субстрат и добавлении сульфидирующего агента в количестве: (а) – 1 мас. %, (б) – 2.5 мас. %, (в) – 5 мас. %.

более 95%, однако повлияло на селективность по продуктам реакции. В случае температуры процесса равной 360°C, добавлении сульфидирующего агента в количестве 2.5 мас. % (рис. 3б) при соотношении W:субстрат 1:10.5 селективность по декалинам почти в 9 раз превышает селективность по тетралину и достигает 88%. Дальнейшее уменьшение количества добавляемых прекурсоров при соотношении W:субстрат равного 1:105.3 приводит к снижению селективности по декалинам до 11%. В случае мольного соотношения W:субстрат 1:40 селективность по декалинам составила 63% (рис. 3б). При уменьшении количества добавляемого сульфидирующего агента до 1 мас. % (рис. 3а) наблюдается незначительное повышение селективности по декалинам до 68%, увеличение же количества сульфидирующего агента до 5 мас. %

(рис. 3в) приводит к снижению селективности по декалинам до 39%. Это может быть обусловлено тем, что при увеличении добавки сульфидирующего агента в систему, происходит образование избыточного количества H_2S , который в свою очередь влияет на количество каталитических центров. Так, в работе [22] для катализатора MoS_2 была отмечена аналогичная зависимость.

Повышение температуры процесса до 380°C (рис. 4), при мольном соотношении W:субстрат 1:10.5 и в случае различного количества добавок сульфидирующего агента приводит к увеличению селективности по декалинам. Однако при соотношении W:субстрат 1:40 добавление сульфидирующего агента в количестве 2.5 мас. % (рис. 4б) приводит к их снижению с 63% при 360°C до 31% при 380°C.

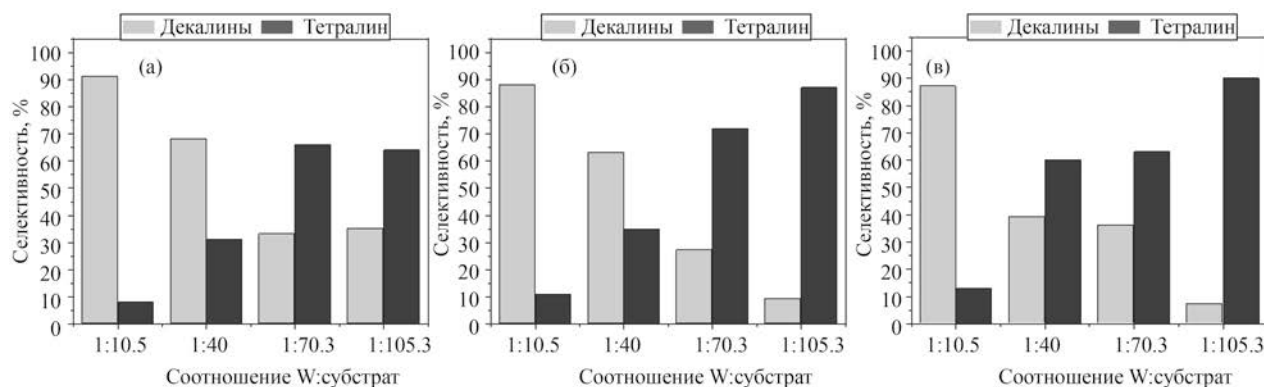


Рис. 3. Зависимость селективности продуктов гидрирования нафталина в присутствии 1 мас. % хинолина при температуре 360°C, 5 МПа, 5 ч, изменении соотношения W:субстрат и добавлении сульфидирующего агента в количестве: (а) – 1 мас. %, (б) – 2.5 мас. %, (в) – 5 мас. %.

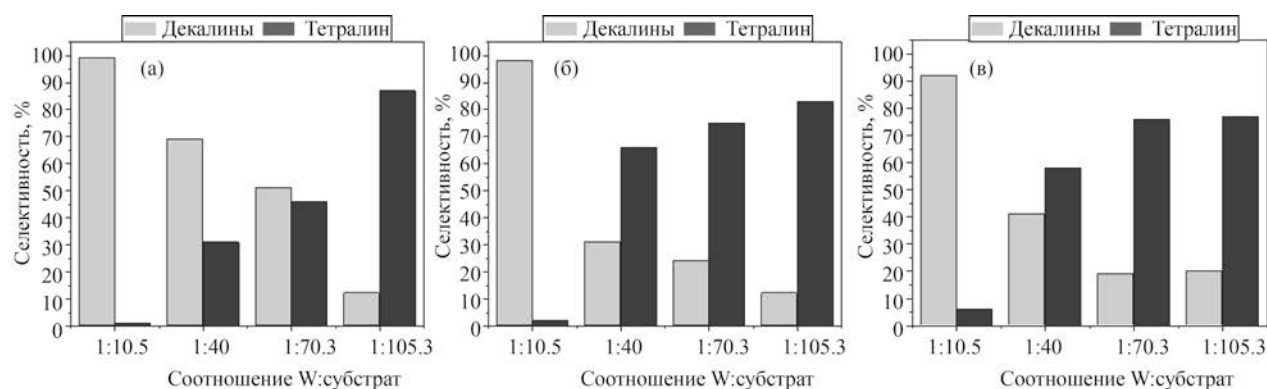


Рис. 4. Зависимость селективности продуктов гидрирования нафталина в присутствии 1 мас. % хинолина при температуре 380°C, 5 МПа, 5 ч, изменении соотношения W:субстрат и добавлении сульфидирующего агента в количестве: (а) – 1 мас. %, (б) – 2.5 мас. %, (в) – 5 мас. %.

При сравнении результатов, полученных в процессе гидрирования нафталина без добавления хинолина и в его присутствии, установлено, что добавка хинолина, хоть и не влияет на конверсию нафталина, однако снижает почти во всех случаях селективность по декалинам. Это может быть обусловлено адсорбцией хинолина, при которой не только блокируются каталитические центры, но и замедляется процесс активации водорода [23].

При изучении фазового состава полученных частиц катализатора наблюдалось значительное уширение рефлексов, что указывает на плохую кристалличность WS_2 и на существенную аморфизацию образцов, в связи с этим возникает сложность интерпретации рентгенограммы фазового состава

катализаторов (рис. 5). Рентгенограммы NiWS-катализаторов, полученных при добавлении сульфидирующего агента в количестве 1 и 5 мас. %, схожи и основные рефлексы отвечают фазе WS_2 (PDF № 8–237): $2\theta \approx 14.3^\circ$ ($hkl = 002$), 33.4° ($hkl = 101$), 39.5° ($hkl = 103$) и 59.2° ($hkl = 008$).

В табл. 1 представлен фазовый состав на поверхности катализаторов NiWS (1% S) и NiWS (5% S), концентрация атомов C, O, Ni, W и S составляет 46.4, 10.3, 0.8, 12.7, 29.8 ат. % и 42.3, 10.9, 3.0, 12.1, 31.6, ат. %, соответственно. Для оценки фазового состава поверхности всех исследованных образцов была проведена деконволюция спектров Ni2p, W4f и S2p. Деконволюция спектров Ni2p (рис. 6а и 7а) указывает, что Ni находится в

Таблица 1. Фазовый состав поверхности полученных *in situ* NiWS-катализаторов в присутствии хинолина в реакции гидрирования 10% раствора нафталина в *n*-октане при 360°C, 5 МПа, 5 ч, добавлении 1 и 5 мас. % сульфидирующего агента и мольном соотношении W:субстрат = 1:10.5

Элемент		NiWS (1% S)			NiWS (5% S)			Состояние
		энергия связи, эВ	доля, %	доля, ат. %	энергия связи, эВ	доля, %	доля, ат. %	
W4f	4f _{7/2}	32.5	70.4	5.5	32.3	57.7	7.0	WS ₂
	4f _{5/2}	34.6			34.5			
	4f _{7/2}	33.0	16.6	3.7	33.0	24.6	3.0	WO _x S _y
	4f _{5/2}	35.2			35.0			
	4f _{7/2}	36.3	13.0	3.5	36.3	17.7	2.1	WO ₃
	4f _{5/2}	38.1			38.1			
Ni2p	2p _{3/2}	853.3	16.0	0.1	853.1	16.5	0.5	NiS _x
	2p _{1/2}	870.4			870.3			
	2p _{3/2}	854.3	71.1	0.5	854.2	64.2	2.0	Ni–W–S
	2p _{1/2}	871.8			871.6			
	2p _{3/2}	856.2	12.9	0.1	856.4	19.2	0.6	NiO
	2p _{1/2}	874.7			874.5			
S2p	2p _{3/2}	162.9	77.9	23.2	162.9	58.7	18.6	S ²⁻
	2p _{3/2}	164.1	20.0	5.9	164.2	37.7	11.9	S ₂ ²⁻
	2p _{3/2}	169.7	2.1	0.6	169.6	3.6	1.1	SO ₄ ²⁻

трех состояниях NiS_x, Ni–W–S и NiO. Для NiWS (1% S) и NiWS (5% S) катализаторов Ni преимущественно находится в форме Ni–W–S в количестве 71.1 и 64.2% (табл. 1), соответственно. Вольфрам

(рис. 6б и рис. 7б) находится в трех формах: WS₂, WO_{4y} и WO₃. Для NiWS (1% S) и NiWS (5% S) катализаторов W на поверхности преимущественно находится в сульфидной форме в количестве 70.4 и 57.7%, соответственно. Деконволюция спектра S2p (рис. 6в и рис. 7в) показала, что сера находится в трех состояниях: S²⁻, S₂²⁻ и SO₄²⁻. Значительное количество присутствующей формы S²⁻, значение которой для NiWS (1% S) и NiWS (5% S) катализаторов составило 77.0 и 58.7%, соответственно, свидетельствует о высокой степени сульфидирования. Указанные в табл. 1 значения энергии связи для Ni2p, W4f и S2p во всех состояниях согласуются с литературными данными¹. Степень декорирования никелем активной фазы, рассчитанная по формуле (11), указанной в экспериментальной части, для NiWS (1% S) и NiWS (5% S) катализаторов составила 0.1 и 0.3, соответственно (табл. 2).

На микрофотографиях, полученных NiWS-катализаторов методом ПЭМ, видна типичная для

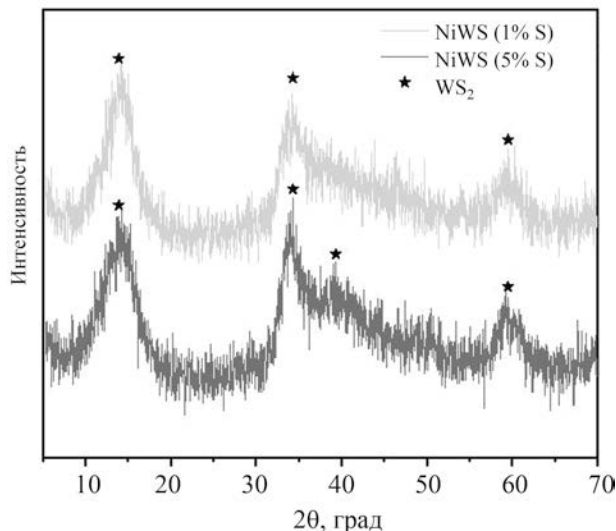


Рис. 5. Рентгенограммы полученных *in situ* NiWS-катализаторов в присутствии хинолина в реакции гидрирования 10% раствора нафталина в *n*-октане при 360°C, 5 МПа, 5 ч, мольном соотношении W:субстрат = 1:10.5 и добавлении сульфидирующего агента в количестве 1 и 5 мас. %.

¹ Naumkin A.V., Kraut-Vass A., Gaarenstroom S.W., and Powell C.J. NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, Version 4.1, Gaithersburg: National Inst. of Standards and Technology, 2012. <https://doi.org/10.18434/T4T88K>

Таблица 2. Физико-химические характеристики полученных *in situ* NiWS-катализаторов в присутствии хинолина в реакции гидрирования 10% раствора нафталина в *n*-октане при 360°C, мольном соотношении W:субстрат = 1:10.5 и количестве сульфидирующего агента равного 1 и 5 мас. %

Катализатор	Геометрические характеристики активной фазы			$(\text{Ni}/\text{W})_{\text{ат}}$	(Ni/W)	$(\text{Ni}/\text{W})_{\text{р}}$	$C_{\text{Ni-W-S, ат. \%}}$
	$\bar{L}$, нм	$\bar{N}$	D				
NiWS (1 мас. %)	8.2	3.0	0.2	0.1	0.1	0.2	0.5
NiWS (5 мас. %)	5.7	3.5	0.3	0.3	0.3	1.0	2

сульфидов слоистая сульфидная структура WS_2 . Сульфидные частицы катализаторов NiWS (1% S) (рис. 8) и NiWS (5% S) (рис. 9) образуют агломераты с различным диаметром от 40 до 580 нм. Для

NiWS (1% S) катализатора средняя длина частиц и среднее количество слоев в упаковке были равны 8.2 нм и 3.0, соответственно (табл. 2). Увеличение добавки сульфидирующего агента до 5% приводит

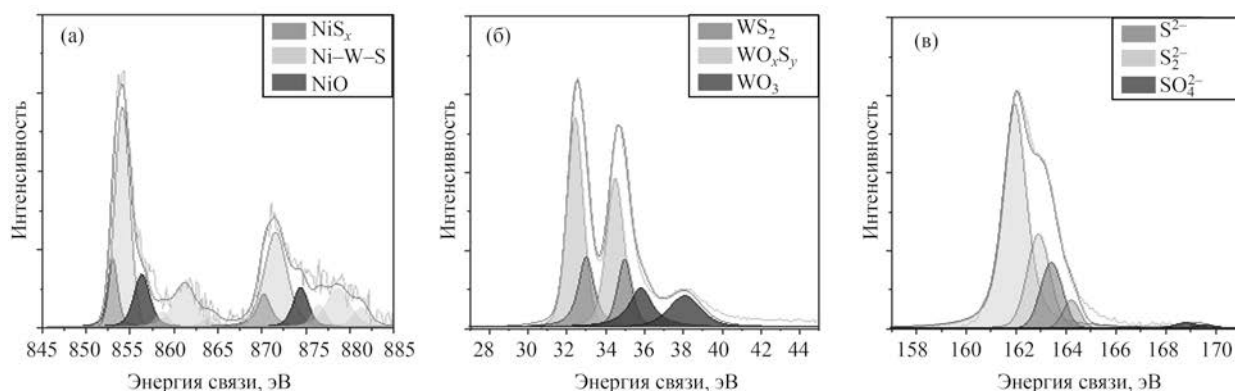


Рис. 6. Деконволюция спектров (а) – $\text{Ni}2p$, (б) – $\text{W}4f$, (в) – $\text{S}2p$ полученного *in situ* NiWS-катализатора в присутствии хинолина в реакции гидрирования 10% раствора нафталина в *n*-октане при 360°C, 5 МПа, 5 ч, добавки сульфидирующего агента в количестве 1 мас. % и мольном соотношении W:субстрат = 1:10.5.

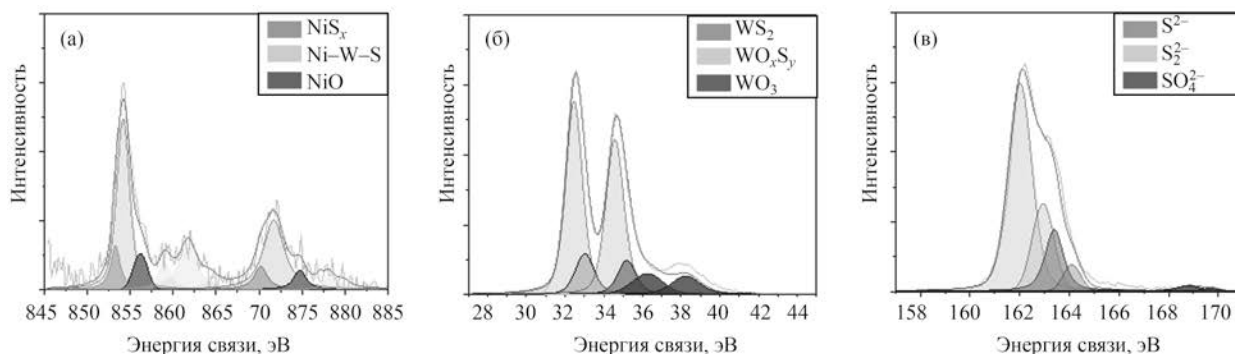


Рис. 7. Деконволюция спектров: (а) – $\text{Ni}2p$, (б) – $\text{W}4f$, (в) – $\text{S}2p$ полученного *in situ* NiWS-катализатора в присутствии хинолина в реакции гидрирования 10% раствора нафталина в *n*-октане при 360°C, 5 МПа, 5 ч, добавки сульфидирующего агента в количестве 5 мас. % и мольном соотношении W:субстрат = 1:10.5.

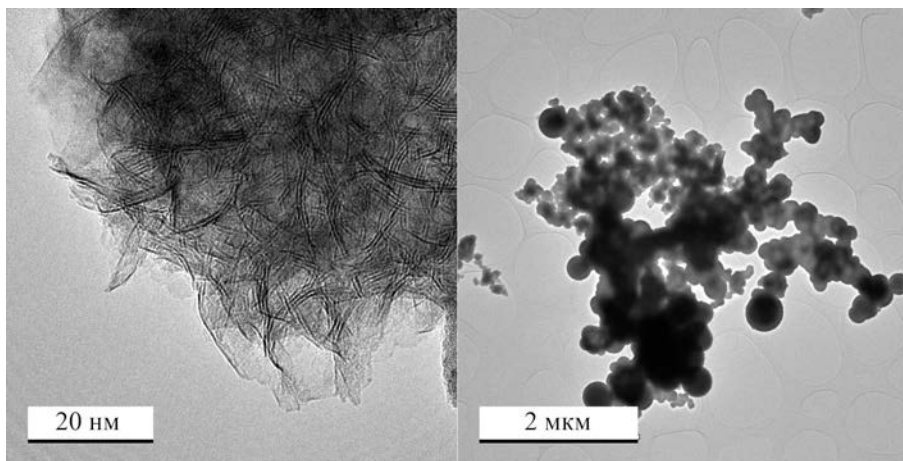


Рис. 8. Микрофотографии, полученные с использованием ПЭМ, сформированного *in situ* NiWS-катализатора в присутствии хинолина в реакции гидрирования 10% раствора нафталина в *n*-октане при 360°C, 5 МПа, 5 ч, добавлении 1 мас. % сульфидирующего агента и мольном соотношении W:субстрат = 1:10.5.

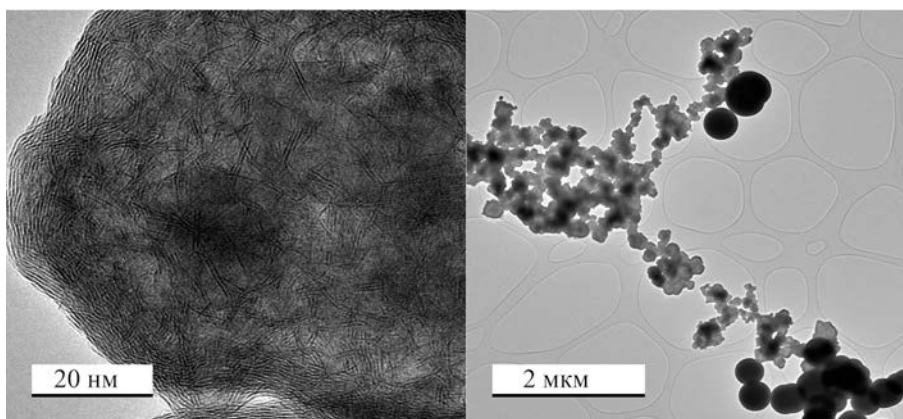


Рис. 9. Микрофотографии, полученные с использованием ПЭМ, сформированного *in situ* NiWS-катализатора в присутствии хинолина в реакции гидрирования 10%-ного раствора нафталина в *n*-октане при 360°C, 5 МПа, 5 ч, добавлении 5 мас. % сульфидирующего агента и мольном соотношении W:субстрат = 1:10.5.

к уменьшению средней длины до 5.7 нм и увеличению среднего числа кристаллитов в упаковке до 3.5.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе исследования было выявлено, что при добавлении 1 мас. % хинолина полученные *in situ* при различных количествах сульфидирующего агента NiWS-катализаторы в процессе гидрирования остаются активными. Однако добавка хинолина в системе влияет на селективность по продуктам

реакции; так при температуре 380°C, мольном соотношении W: субстрат 1:105.3, количестве сульфидирующего агента 1 мас. % добавка хинолина приводит к снижению селективности по декалинам с 53% до 12%. Для полученного *in situ* NiWS-катализатора при добавлении 5 мас. % сульфидирующего агента значение дисперсии составило 0.3, что указывает на получение ультрадисперсного катализатора, который не уступает по своим свойствам нанесенному аналогу, активность которого был изучена в присутствии хинолина в работе [13].

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

А.Л. Максимов является главным редактором журнала «Нефтехимия», у остальных авторов отсутствует конфликт интересов, требующий раскрытия в данной статье.

ИНФОРМАЦИЯ О ВКЛАДЕ АВТОРОВ

А.Л. Максимов, М.И. Князева и Т.С. Кучинская поставили цели и задачи исследования, предложили набор физико-химических методов анализа для изучения катализатора; Т.С. Кучинская и А.Ф. Зиниатуллина обработали данные, полученные методами просвечивающей электронной микроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и рентгенофазового анализа. А.Ф. Зиниатуллина провела каталитические эксперименты и интерпретировала результаты хроматографического анализа смесей продуктов, подготовила графические материалы для публикации.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Зиниатуллина Айгуль Фанисовна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5902-0194>

Кучинская Татьяна Сергеевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2908-0353>

Князева Мария Игоревна, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9054-0905>

Максимов Антон Львович, д.х.н., член-корр. РАН, ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-9297-4950>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Marafi A., Albazzaz H., Rana M.S. Hydroprocessing of heavy residual oil: opportunities and challenges // *Catal Today*. 2019. V. 329. P. 125–34. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.10.067>
2. Guerrero-Ruiz A., Sepulveda-Escribano A., Rodriguez-Ramos I., Lopez-Agudo A., Fierro J.L.G. Catalytic behaviour of carbon-supported FeM (M = Ru, Pt) in pyridine hydrodenitrogenation // *Fuel*. 1995. V. 74. P. 279–283. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(95\)92666-T](https://doi.org/10.1016/0016-2361(95)92666-T)
3. Looi P.Y., Mohamed A.R., Tye C.T. Hydrocracking of residual oil using molybdenum supported over mesoporous alumina as a catalyst // *Chem. Eng. J.* 2012. V. 181. P. 717–724. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.12.080>
4. Trakarnpruk W., Seentrakoon B., Porntangjitlikit S. HDS of diesel oils by MoS₂ catalyst prepared by in situ decomposition of ammonium thiomolybdate // *Silpakorn University Science and Technology Journal* 2. 2008. V. 7. P. 133. <https://doi.org/10.14456/sustj.2008.1>
5. Trejo F., Ancheyta J. Kinetics of asphaltenes conversion during hydrotreating of Maya crude // *Catal. Today*. 2005. V. 109. № 1–4. P. 99–103. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.08.005>
6. Raghuvver C.S., Thybaut J.W., De Bruycker R., Metaxas K., Bera T., Marin G.B. Pyridine hydrodenitrogenation over industrial NiMo/γ-Al₂O₃ catalyst: Application of gas phase kinetic models to liquid phase reactions // *Fuel*. 2014. V. 125. P. 206–218. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.02.017>
7. Marafi A., Hauser A., Stanislaus A. Deactivation patterns of Mo/Al₂O₃, Ni–Mo/Al₂O₃ and Ni–MoP/Al₂O₃ catalysts in atmospheric residue hydrodesulphurization // *Catal. Today*. 2007. V. 125. № 3–4. P. 192–202. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.03.060>
8. Сизова И.А., Максимов А.Л. Сульфидные Ni–Mo катализаторы гидрирования нафталина, полученные in situ разложением маслорастворимых прекурсоров // *Наногетерогенный катализ*. 2017. Т. 2. № 1. С. 50–54. <https://doi.org/10.1134/S2414215817010099> [Sizova I.A., Maksimov A.L. Nickel–molybdenum sulfide naphthalene hydrogenation catalysts synthesized by the in situ decomposition of oil-soluble precursors // *Petrol. Chemistry*. 2017. V. 57. P. 595–599. <https://doi.org/10.1134/S096554411707009X>].
9. Zepeda T.A., Pawelec B., Obeso-Estrella R., de León J.D., Fuentes S., Alonso-Núñez G., Fierro J.L.G. Competitive HDS and HDN reactions over NiMoS/HMS-Al catalysts: Diminishing of the inhibition of HDS reaction by support modification with P // *Appl. Catal., B*. 2016. V. 180. P. 569–579. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.07.013>
10. Humbert S., Izzet G., Raybaud P. Competitive adsorption of nitrogen and sulphur compounds on a multisite model of NiMoS catalyst: A theoretical study // *J. Catal.* 2016. V. 333. P. 78–93. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2015.10.016>
11. Rana M.S., Al-Barood A., Brouesli R., Al-Hendi A.W., Mustafa N. Effect of organic nitrogen compounds on deep hydrodesulfurization of middle distillate // *Fuel Process. Technol.* 2018. V. 177. P. 170–178. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.04.014>

12. Venuti Björkman J.J., Hruby S.L., Pettersson L.J., Kantarelis E. Investigating the Effects of Organonitrogen Types on Hydrodearomatization Reactions over Commercial NiMoS Catalyst // *Catalysts*. 2022. V. 12. № 7. P. 736. <https://doi.org/10.3390/catal12070736>
13. Никульшина М.С., Можяев А.В., Никульшин П.А. Влияние хинолина на гидрообессеривание и гидрирование на би- и триметаллических NiMo(W)/Al₂O₃-катализаторах гидроочистки // *Журнал прикладной химии*. 2019. Т. 92. № 1. С. 87–94. <https://doi.org/10.1134/S0044461819010122> [Nikul'shina M.S., Mozhaev A.V., Lancelot C., Blanchard P., Lamonier C., Nikul'shin P.A. Effect of quinoline on hydrodesulfurization and hydrogenation on bi- and trimetallic NiMo(W)/Al₂O₃ hydrotreating catalysts // *Russ. J. Appl. Chem.* 2019. V. 92. P. 105–112. <https://doi.org/10.1134/S10704272190100154>].
14. Вутолкина А.В., Махмудов Д.Ф., Занина А.В., Максимов А.Л., Копицын Д.С., Глотов А.П., Егазарьянц С.В., Караханов Э.А. Гидропревращение производных тиафена на дисперсных Ni–Mo сульфидных катализаторах // *Наногетерогенный катализ*. 2018. Т. 3. № 2. С. 130–135. <https://doi.org/10.1134/S2414215818020144> [Vutolkina A.V., Makhmutov D.F., Zanina A.V., Maximov A.L., Kopitsin D.S., Glotov A.P., Egazar'yants S.V., Karakhanov E.A. Hydroconversion of thiophene derivatives over dispersed Ni–Mo sulfide catalysts // *Petrol. Chemistry*. 2018. V. 58. P. 1227–1232. <https://doi.org/10.1134/S0965544118140141>].
15. Кучинская Т.С., Мамян Л.Г., Князева М.И. Гидродеоксигенация дифениливого эфира на полученном *in situ* NiMoS катализаторе // *Наногетерогенный катализ*. 2021. Т. 6. № 2. С. 107–113. <https://doi.org/10.56304/S2414215821020040> [Kuchinskaya T.S., Mamian L.G., Kniazeva M.I. Hydrodeoxygenation of diphenyl ether over an *in situ* NiMoS catalyst // *Petrol. Chemistry*. 2021. V. 61. P. 1124–1130. <https://doi.org/10.1134/S0965544121100054>].
16. Vutolkina A.V., Baigildin I.G., Glotov A.P., Pimerzin A.A., Akopyan A.V., Maximov A.L., Karakhanov E.A. Hydrodeoxygenation of guaiacol via *in situ* H₂ generated through a water gas shift reaction over dispersed NiMoS catalysts from oil-soluble precursors: Tuning the selectivity towards cyclohexene // *Appl. Catal., B*. 2022. V. 312. P. 121403. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.121403>
17. Сизова И.А., Сердюков С.И., Максимов А.Л. Никель-вольфрамовые сульфидные катализаторы, полученные *in situ* в углеводородной среде, для гидрирования ароматических углеводородов // *Нефтехимия*. 2015. Т. 55. № 4. С. 319–319. <https://doi.org/10.7868/S0028242115040115> [Sizova I.A., Serdyukov S.I., Maksimov A.L. Nickel-tungsten sulfide aromatic hydrocarbon hydrogenation catalysts synthesized *in situ* in a hydrocarbon medium // *Petrol. Chemistry*. 2015. V. 55. P. 470–480. <https://doi.org/10.1134/S0965544115060110>].
18. Вутолкина А.В., Махмудов Д.Ф., Занина А.В., Максимов А.Л., Глотов А.П., Синикова Н.А., Караханов Э.А. Гидрирование ароматических субстратов на дисперсных Ni–Mo сульфидных катализаторах в системе H₂O/CO // *Наногетерогенный катализ*. 2018. Т. 3. № 1. С. 12–17. <https://doi.org/10.1134/S2414215818010094> [Vutolkina A.V., Makhmutov D.F., Zanina A.V., Maximov A.L., Glotov A.P., Sinikova N.A., Karakhanov E.A. Hydrogenation of aromatic substrates over dispersed Ni–Mo sulfide catalysts in system H₂O/CO // *Petrol. Chemistry*. 2018. V. 58. P. 528–534. <https://doi.org/10.1134/s0965544118070095>].
19. Hashemi R., Nassar N.N., Almao P.P. Nanoparticle technology for heavy oil *in-situ* upgrading and recovery enhancement: Opportunities and challenges // *Appl. Energy*. 2014. V. 133. P. 374–387. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.07.069>
20. Хаджиев С.Н., Кадиев Х.М., Зекель Л.А., Кадиева М.Х. Гидроконверсия тяжелой нефти в присутствии ультрадисперсного катализатора // *Наногетерогенный катализ*. 2018. Т. 3. № 1. С. 18–24. <https://doi.org/10.1134/S2414215818010045> [Khadzhiev S.N., Kadiev K.M., Zekel' L.A., Kadieva M.K. Heavy oil hydroconversion in the presence of ultrafine catalyst // *Petrol. Chemistry*. 2018. V. 58. P. 535–541. <https://doi.org/10.1134/S0965544118070046>].
21. Ma Y., Zhang J., Wu W., Cai Z., Cao Y., Huang K., Jiang L. Trialkylmethylammonium molybdate ionic liquids as novel oil-soluble precursors of dispersed metal catalysts for slurry-phase hydrocracking of heavy oils // *Chem. Eng. Sci.* 2022. V. 253. P. 117516. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2022.117516>
22. Leglise J., van Gestel J., Duchet J.C., Promotion and inhibition by hydrogen sulfide of thiophene hydrodesulfurisation over a sulfide catalyst // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1994. № 5. P. 611–612. <https://doi.org/10.1039/C39940000611>
23. Furimsky E., Massoth F. E. Hydrodenitrogenation of petroleum // *Catal. Rev.* 2005. V. 47. № 3. P. 297–489. <https://doi.org/10.1081/CR-200057492>

***трет*-БУТИЛОВЫЕ ЭФИРЫ ВОЗОБНОВЛЯЕМЫХ ДИОЛОВ КАК ОКСИГЕНАТНЫЕ ДОБАВКИ К АВТОМОБИЛЬНЫМ БЕНЗИНАМ. ЧАСТЬ II: ЭФИРЫ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ И БУТАНДИОЛА-2,3**

© 2023 г. В. О. Самойлов¹, Т. И. Столоногова², Д. Н. Рамазанов¹, Е. В. Тюрина²,
М. У. Султанова¹, В. А. Лаврентьев^{1,*}, С. С. Красноштанова²,
Е. А. Чернышева², В. М. Капустин²

¹ Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, 119991 Россия

² Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина, Москва, 119991 Россия

*E-mail: lavrentev@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 22 мая 2023 г.

После доработки 28 июля 2023 г.

Принята к публикации 15 сентября 2023 г.

Представлены результаты второй части исследования вицинальных (*трет*-бутокси)алканолов в качестве добавок к автомобильным бензинам. Простые моно-*трет*-бутиловые эфиры этиленгликоля (ТБЭЭ) и 2,3-бутандиола (ТБЭБ) были получены прямым кислотно-каталитическим алкилированием соответствующих диолов *трет*-бутанолом. Полученные вещества были охарактеризованы по основным физическим свойствам (плотность, вязкость, температура кипения, температура кристаллизации, удельная теплота сгорания) и исследованы в качестве добавок к автомобильным бензинам. Описано влияние добавок эфиров на основные физико-химические свойства бензина (фракционный состав, давление насыщенных паров, концентрация фактических смол, детонационная стойкость), в том числе и для случая этанолсодержащих бензинов. Показано, что средние октановые числа смешения по исследовательскому/моторному методам для ТБЭЭ и ТБЭБ составили 130/103 и 115/97 единиц соответственно. Вовлечение ТБЭЭ/ТБЭБ в состав этанолсодержащих бензинов позволяло добиться значительного снижения температуры помутнения при отсутствии однозначного синергетического эффекта во влиянии на детонационную стойкость.

Ключевые слова: гликоли, 2,3-бутандиол, простые эфиры, спирты, оксигенаты, бензин, октановое число, октаноповышающие добавки

DOI: 10.31857/S0028242123040093, **EDN:** OHWBLK

В первой части настоящего исследования [1] были описаны синтезы простых *трет*-бутиловых эфиров глицерина (ТБЭГ) и пропиленгликоля (ТБЭП), а также выяснено влияние добавок этих соединений на физико-химические свойства автомобильных бензинов. Было установлено, что добавки ТБЭГ и ТБЭП к бензину повышают его детонационную стойкость: рассчитанные октановые числа смешения по исследовательскому и моторному методам (ОЧИс/ОЧМс) составили 124/104 и 120/111 соответственно. Такая эффективность повышения детонационной стойкости сопоставима с наблюдаемой для таких известных оксигенатных

добавок к бензинам, как этанол и метил-*трет*-бутиловый эфир (МТБЭ). Кроме того, было показано, что вовлечение в бензин добавок *трет*-бутиловых эфиров совместно с этанолом (содержащим около 4–5 мас. % воды) позволяет значительно снизить температуру помутнения бензинов: в этом случае эфиры препятствуют гетерогенизации фаз при низких температурах ввиду своей амфифильности, которая обуславливает потенциал соединений этого класса, в том числе в применении в качестве гидротропных растворителей [2, 3]

Вторая часть исследования посвящена характеристике *трет*-бутиловых эфиров этиленгликоля

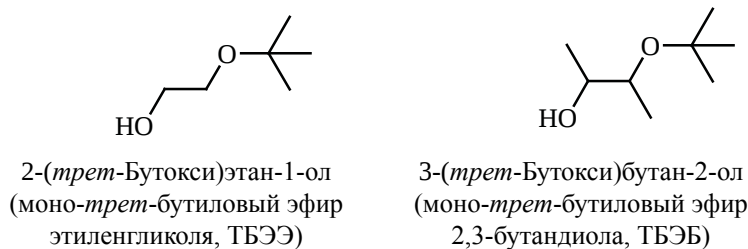


Рис. 1. Простые *трет*-бутиловые моноэфиры возобновляемых диолов.

(ЭГ) и 2,3-бутандиола (2,3-БД) в качестве потенциальных компонентов автомобильных бензинов. Технология гидрогенолиза сахаридов с получением гликолей (диолов) хорошо известна и имеет прецеденты промышленной реализации [4]; коррекция условий реакции позволяет управлять селективностью по продуктам, включая этиленгликоль [5]. 2,3-БД примечателен возможностью получения путем ферментации углеводсодержащего сырья; при этом важной особенностью является возможность достижения относительно высоких концентраций продукта в ферментационной массе (титр 2,3-БД равен 150 г/л) [6, 7] по сравнению с ферментацией ацетон–бутанол–этанол (АБЭ-ферментация), суммарный титр продуктов которой составляет 20–35 г/л [8, 9], и ферментативным получением этанола (40–60 г/л) [10, 11]. Таким образом, этиленгликоль ЭГ и 2,3-БД могут восприниматься как потенциально возобновляемое химическое сырье, методы получения которого в настоящее время активно исследуются и совершенствуются.

В ряде предыдущих исследований производные ЭГ и 2,3-БД (циклические кетали и простые эфиры) были охарактеризованы как добавки к автомобильным бензинам [12–14]. При этом сведения о применении в таком качестве моно-*трет*-бутиловых эфиров указанных диолов в бензинах в научной литературе отсутствуют. Поэтому в продолжение первой части исследования в настоящей работе описаны свойства моно-*трет*-бутиловых эфиров этиленгликоля (ТБЭЭ) и 2,3-бутандиола (ТБЭБ) (рис. 1), включая их влияние в качестве добавок на основные физико-химические свойства бензинов, определяющие их качество.

Цель настоящего исследования – установление зависимости основных физико-химических свойств

автомобильных бензинов от количества добавок ТБЭЭ и ТБЭБ.

Указанные соединения были охарактеризованы как индивидуальные вещества по ряду физико-химических свойств (плотность, температура кипения, температура начала кристаллизации, кинематическая вязкость, удельная теплота сгорания). Описано влияние добавок *трет*-бутиловых эфиров (в концентрациях от 1 до 10 об. %) на основные свойства базового автомобильного бензина (плотность, фракционный состав, давление насыщенных паров (ДНП), концентрация фактических смол, ОЧИ, ОЧМ), в том числе при одновременном вовлечении в бензин *трет*-бутиловых эфиров и этанола.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы. Этиленгликоль (ч.д.а.), *трет*-бутанол (ч.д.а.), серная кислота (х.ч.), едкий натр (ч) (все – производства «Компонент-Реактив», Москва) и бутандиол-2,3 (98%, «Sigma-Aldrich») были использованы для синтеза *трет*-бутиловых эфиров диолов без дополнительной очистки.

Компоненты базовых бензинов. Для приготовления базового бензина использовали бензиновые фракции, сведения о происхождении и свойствах которых представлены в табл. 1. Все бензиновые фракции были выработаны на нефтеперерабатывающих производствах РФ. Базовый бензин для испытания добавок эфиров и составных добавок «этанол + эфир» содержал (в об. %) следующие компоненты: прямогонный бензин – 4.0, риформат – 45.0, БКК – 25.0, алкилат – 6.0, изомеризат – 20.0. Для приготовления этанолсодержащего базового бензина использовали этанол (химически чистый, «Химмед», Москва).

Таблица 1. Основные физико-химические свойства компонентов базового бензина

Характеристики	Прямогонный бензин	БКК*	Легкий риформат	Тяжелый риформат	Изомеризат	Алкилат
Плотность при 15°C, г/см ³	748.1	722.5	766.9	864.0	628.4	697.3
Содержание серы, ppm	1.09	16.60	1.48	1.28	0.81	3.63
ДНП, кПа	DVPE**	5.0	46.2	75.9	3.5	140.3
	ASVP***	9.1	51.8	82.5	7.5	149.3
Фракционный состав						
$T_{н.к.}$	108.2	40.9	32.7	108.3	17.0	28.8
$T_{5\%}$	112.9	53.1	43.4	116.9	27.7	39.0
$T_{50\%}$	123.8	91.9	116.9	137.3	28.6	107.8
$T_{95\%}$	162.4	181.5	165.4	177.3	31.1	151.4

* Бензин каталитического крекинга.

** Давление насыщенных паров, содержащих воздух.

*** Эквивалентное давление насыщенных паров.

Перед использованием этанола фактическое содержание воды определяли по плотности, измеренной в соответствии с ГОСТ 57037-2016. Плотность этилового спирта при 20°C составляла 801.4 кг/м³, что соответствует содержанию воды 4 мас. %.

Методики определения физико-химических свойств бензиновых смесей. Перечень аналитических методик определения физико-химических свойств бензиновых смесей с указанием использованной аппаратуры представлен в табл. 2.

Октановые числа смешения по исследовательскому (ОЧИс) и моторному (ОЧМс) методу были рассчитаны по формулам (1) и (2):

$$\text{ОЧИс} = \frac{\text{ОЧИ}_{\text{смеси}} - \text{ОЧИ}_{\text{исх. бенз.}} \cdot C_{\text{об. исх. бенз.}}}{C_{\text{об. доб.}}}, \quad (1)$$

$$\text{ОЧМс} = \frac{\text{ОЧМ}_{\text{смеси}} - \text{ОЧМ}_{\text{исх. бенз.}} \cdot C_{\text{об. исх. бенз.}}}{C_{\text{об. доб.}}}, \quad (2)$$

где $\text{ОЧИ}_{\text{смеси}}$ – октановое исследовательское число смеси, $\text{ОЧИ}_{\text{исх. бенз.}}$ – октановое исследовательское число исходного бензина, $\text{ОЧМ}_{\text{смеси}}$ – октановое моторное число смеси, $\text{ОЧМ}_{\text{исх. бенз.}}$ – октановое моторное число исходного бензина, $C_{\text{об. исх. бенз.}}$ – объемная концентрация исходного бензина в смеси; $C_{\text{об. доб.}}$ – объемная концентрация добавки в смеси.

Дорожное октановое число (ДОЧ) рассчитывали, как среднее арифметическое между ОЧИ и ОЧМ.

Синтез трет-бутиловых эфиров ЭГ и 2,3-БД. В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником и мешалкой, вносили трет-бутиловый спирт и гликоль (ЭГ или 2,3-БД) в мольном соотношении 1.25:1. Добавляли серную кислоту в количестве 5 мас. % на диол. Смесь перемешивали при нагревании до 55–60°C на водяной бане в течение 36 ч. По окончании указанного времени смесь охлаждали при комнатной температуре, после чего нейтрализовали кислоту трехкратным мольным избытком едкого натра (в виде 10%-ного водного раствора). трет-Бутанол и образовавшуюся в реакции воду удаляли на ротационном испарителе (температура бани 40°C, остаточное давление 2.66 кПа или 20 мм рт. ст.). Остаток разделяли ректификацией при атмосферном давлении с использованием лабораторной насадочной колонки с выделением целевой фракции, обогащенной целевым моно-трет-бутиловым эфиром диола ($T_{\text{кип}} = 152\text{--}154$ и $162\text{--}163^\circ\text{C}$ для ТБЭЭ и ТБЭБ соответственно).

Анализ полученных образцов проведен на хроматографе Кристаллюкс-4000М, снабженном пламенно-ионизационным детектором (капиллярная-колонка Supelcowax-10, 30 м×0.32 мм×0.25 мкм, газ-носитель – гелий).

Таблица 2. Перечень аналитических методик, использованных в работе

Показатель	Методика	Оборудование
Плотность	ГОСТ 57037-2016/ASTM D 4052	Вибрационный плотномер ВИР-2МР
Фракционный состав	ГОСТ 2177-99/ASTM D 86	Аппарат определения фракционного состава ISL-PMD 110
Давление насыщенных паров	ГОСТ Р EN 13016-1-2013/ASTM D 6378	Аппарат определения давления насыщенных паров MINIVAP VPXpert
Октановое число (исследовательский метод)	ГОСТ Р 52947-2008/ASTM D 2700-08	Установка УИТ-85М
Октановое число (моторный метод)	ГОСТ Р 52946-2008/ASTM D 2699-08	Установка УИТ-85М
Концентрация фактических смол	ГОСТ 1567-97/ASTM D 381	Прибор для определения фактических смол ТОС-ЛАБ-02
Температура помутнения	ГОСТ 5066-2018/ASTM D 2500-17a	Прибор для определения низкотемпературных свойств АТЗ-70-ПХП
Удельная теплота сгорания	ASTM D4809	Бомбовый калориметр ИКА С200
Кинематическая вязкость	ГОСТ 33-2016 ASTM D445	Капиллярный вискозиметр ВПЖ-4

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Свойства и химический состав образцов моно-трет-бутиловых эфиров диолов

Прямое алкилирование спиртов *трет*-бутанолом как метод препаративного синтеза простых эфиров в лабораторных условиях позволяет добиться высоких значений выхода и селективности целевых продуктов, ввиду чего широко используется в этих целях для получения эфиров многоатомных спиртов [15–17]. Так, при синтезе *трет*-бутилового эфира этиленгликоля (ТБЭЭ) в выбранных условиях выход целевого продукта достигал 66% от теорет.

Компонентный состав синтезированных образцов ТБЭЭ и ТБЭБ (по данным анализа методом

ГЖХ) представлен в табл. 3. Основные побочные продукты реакции ди-*трет*-бутиловые эфиры соответствующих диолов, а также свободные диолы, чье присутствие является результатом выбранной методики очистки целевых соединений.

Вместе с тем, при синтезе ТБЭБ тем же методом был получен очень низкий выход целевого соединения, который не превышал 12–14 % от теорет. Повышение этого значения не было достигнуто ни увеличением времени реакции, ни повышением избытка *трет*-бутилового спирта (ТБС), ни проведением синтеза с использованием непрерывной гетероазеотропной отгонки выделяющейся воды с насадкой Дина–Старка; при этом при температуре кипящего ТБС превращения бутандиола в побочных реакциях (например, в дегидратации с образованием метилэтилкетона) также не наблюдались. Вероятнее всего, низкий выход целевого эфира связан со стерическими затруднениями, возникающими в процессе реакции вторичных ОН-групп бутандиола с молекулами ТБС, однако скудность литературных данных о реакционной способности 2,3-бутандиола при взаимодействии с третичными спиртами не позволяет продвинуться дальше уровня сформулированной гипотезы.

Целевые моно-*трет*-бутиловые эфиры (ТБЭЭ и ТБЭБ) представляют собой бесцветные прозрачные жидкости с характерным эфирным запахом и

Таблица 3. Компонентный состав синтетических образцов моно-трет-бутиловых эфиров этиленгликоля и 2,3-бутандиола (согласно данным ГЖХ)

Компонент	Массовая доля, %	
	образец ТБЭЭ	образец ТБЭБ
Моноэфир	87.8	93.7
Диэфир	11.9	4.2
Диол	0.4	2.2

Таблица 4. Основные физико-химические свойства образцов ТБЭЭ и ТБЭБ

Показатель	Вещество	
	ТБЭЭ	ТБЭБ
Брутто-формула	$C_6H_{14}O_2$	$C_8H_{18}O_2$
Молекулярная масса, г/моль	118	146
Доля кислорода, мас. %	27.12	21.92
Плотность при 20°C, кг/м ³	893.7	880.6
Кинематическая вязкость при 20°C, мм ² /с	4.7	6.9
Температура начала кристаллизации, °C	<–60	–56
Температура кипения, °C	152–154	162–163
Удельная теплота сгорания (низшая), кДж/кг	32489	34597

Таблица 5. Значения плотности, концентрации смол, промытых растворителем, давления насыщенных паров и массовой доли кислорода в бензинах с добавками ТБЭЭ

Показатель	Концентрация добавки, об. %					
	0	1.0	2.5	5.0	7.5	10.0
Плотность при 15°C, кг/м ³	754.2	756.4	757.4	760.9	763.6	766.7
Концентрация смол, промытых растворителем, мг/100 см ³	0.4	0.8	2.0	1.6	2.4	2.8
Давление насыщенных паров, кПа	DVPE	63.3	60.9	61.7	61.5	63.0
	ASVP	69.5	66.9	67.8	64.6	69.2
Массовая доля кислорода, мас. %*	0.00	0.27	0.68	1.36	2.03	2.71

* Значение определено расчетным методом.

температурой кипения 152–154°C и 162–163°C соответственно (табл. 4). Признаки кристаллизации отсутствовали при охлаждении образцов вплоть до температуры –60°C для ТБЭЭ. Значения вязкости образцов (4.7 и 6.9 мм²/с при 20°C) были сопоставимы с ранее полученными для гомологичного образца моно-трет-бутилового эфира пропиленгликоля (5.2 мм²/с при 20°C) [1].

Влияние добавок моно-трет-бутилового эфира этиленгликоля (ТБЭЭ) на показатели качества автомобильных бензинов

В качестве базовой бензиновой смеси (базовый бензин) для исследования влияния добавок эфиров на их основные эксплуатационные свойства была выбрана смесь, включающая основные бензиновые фракции, обычно использующиеся при выработке автомобильных бензинов на нефтеперерабатывающих производствах. Значения ОЧИ/ОЧМ базового бензина составляют 94.3/84.9 единиц. В связи с

этим детонационная стойкость базового бензина нуждается в повышении для удовлетворения требованиям ГОСТ 32513-2013 к бензину марки АИ-95. При этом базовый бензин, будучи составленным из углеводородных фракций, не содержит кислородсодержащих или иных октаноповышающих добавок (спирты, МТБЭ, метил-трет-амиловый эфир). По содержанию общей серы бензин соответствует экологическому классу К5. Давление насыщенных паров (ДНП) базового бензина составляет 63.3 кПа (DVPE), что отвечает требованиям ГОСТ (35–80 кПа в летний период). По показателю плотности при 15°C (754.2 кг/м³) базовый бензин имеет значительный запас относительно верхней границы, установленный ГОСТ (780 кг/м³).

Добавление ТБЭЭ в базовый бензин оказывало однозначное влияние на значения показателей: «Плотность», «Концентрация смол, промытых растворителем» и «Массовая доля кислорода», которые увеличивались пропорционально доле добавки (табл. 5). Для показателя «Давление насыщенных

Таблица 6. Фракционный состав бензиновых смесей с добавками ТБЭЭ

Показатель	ГОСТ 32513-2013	Концентрация добавки, об. %					
		0	1.0	2.5	5.0	7.0	10.0
И ₇₀ , об. %	15–48	28.8	25.4	26.8	25.6	25.3	24.5
И ₁₀₀ , об. %	40–70	44.7	42.4	43.4	41.8	40.9	38.9
И ₁₅₀ , об. %	>75	83.8	83.1	84.1	84.7	85.2	85.5
Фракционный состав							
$T_{н.к.}$, °C	–	29.6	31.5	30.2	30.7	29.8	30.5
$T_{5\%}$, °C	–	41.5	44.6	42.6	42.9	41.5	42.3
$T_{10\%}$, °C	–	49.4	52.5	50.4	50.7	50.4	51.2
$T_{50\%}$, °C	–	110.9	114.5	113.2	115.0	116.1	117.6
$T_{90\%}$, °C	–	159.5	160.2	158.7	157.2	156.1	154.9
$T_{к.к.}$, °C	<215	195.3	194.9	193.5	194.0	193.1	192.2
Остаток перегонки, об. %	<2.0	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2

паров» наблюдали отсутствие четкой зависимости от содержания добавки. Таким образом, добавки ТБЭЭ не оказывают видимого отрицательного эффекта на летучесть бензина. Все бензиновые смеси, содержащие ТБЭЭ в концентрациях от 1 до 10 об. %, соответствовали требованиям ГОСТ 32513-2013. При этом для смеси с содержанием ТБЭЭ в 10 об. % на пределе допустимого находилось значение показателя «Массовая доля кислорода».

Ввиду относительно высокой собственной температуры кипения ТБЭЭ ($T_{\text{кип}} = 152\text{--}154^\circ\text{C}$) увеличение его содержания в бензиновой смеси сопровождалось «утяжелением» общего фракционного состава топлива (табл. 6). Отсутствие влияния концентрации добавки на количество остатка при дистилляции свидетельствует о ее полном испарении и отсутствии формирующихся в процессе перегонки тяжелых продуктов.

Помимо показателей «Температура конца кипения» и «Объемная доля остатка в колбе», ГОСТ 32513-2013 регламентирует фракционный состав автомобильных бензинов через показатели объемной доли испарившегося бензина при температурах 70, 100 и 150°C (И₇₀, И₁₀₀, И₁₅₀). У базового бензина все три показателя удовлетворяют требованиям стандарта (табл. 6). При добавлении ТБЭЭ наблюдается пропорциональное содержанию добавки изменение показателей: снижение И₇₀ и И₁₀₀ и возрастание И₁₅₀, что объясняется тем-

пературой кипения ТБЭЭ (152–154°C) и увеличением его доли в смеси. Во всем интервале концентраций добавки бензиновые смеси удовлетворяют требованиям ГОСТ, за исключением показателя И₁₀₀ для бензина с 10 об. % ТБЭЭ, когда объемная доля выкипевшего до температуры 100°C бензина (38.9 об. %) оказывается меньше минимально допустимой (40.0 об. %). Таким образом, при составлении бензиновых смесей с ТБЭЭ следует учитывать возможное изменение фракционного состава и при необходимости компенсировать его добавлением больших количеств легких компонентов (изомеризат, алкилат, легкий риформат).

Детонационная стойкость бензиновых смесей монотонно возрастала с увеличением объемной доли добавленного ТБЭЭ (табл. 7). Добавления уже 2.5 об. % эфира было достаточно для достижения минимально допустимых значений ОЧИ/ОЧМ, установленных ГОСТ 32513 (95.0/85.0). Вместе с тем, добавление ТБЭЭ в концентрации до 10 об. % не позволяло достичь значений детонационной стойкости, регламентированных для бензина марки АИ-98 (ОЧИ/ОЧМ = 98.0/88.0). Расчет, произведенный исходя из средних значений ОЧИс/ОЧМс, показывает, что для достижения ОЧИ = 98.0 необходимо добавление к базовому бензину 17.0 об. % ТБЭЭ; при этом расчетное значение ОЧМ составит 87.3 единиц. Таким образом, полученный результат указывает на ограниченную возможность повышения ОЧМ путем добавления ТБЭЭ. При этом в це-

Таблица 7. Показатели детонационной стойкости бензиновых смесей с добавками ТБЭЭ

Показатель детонационной стойкости	Доля ТБЭЭ, об. %						Среднее значение
	0	1.0	2.5	5.0	7.5	10.0	
ОЧИ	94.3	94.8	95.1	95.8	96.8	97.5	–
ОЧИс	–	144	126	124	128	126	130
ОЧМ	84.9	85.2	85.4	85.6	86.1	86.0	–
ОЧМс	–	115	105	99	101	96	103
ДОЧс*	–	130	116	112	114	111	116

* Дорожное октановое число смешения.

Таблица 8. Физико-химические свойства бензиновых смесей с добавками этанола и ТБЭЭ

Характеристики	Концентрация добавки												
	Базовая смесь	5.0 об. %			7.5 об. %				10.0 об. %				
Концентрация спирта, об. %	–	5.0	3.75	2.5	7.5	6.75	5.0	2.5	10.0	8.75	7.5	5.0	2.5
Концентрация добавки, об. %	–	–	1.25	2.5	–	1.25	2.5	5.0	–	1.25	2.5	5.0	7.5
Температура помутнения, °С	–	5	–26	<–60	7	–20	<–60	<–60	8	–16	–50	<–60	<–60
ОЧИ	94.3	95.9	–	95.8	96.1	–	96.3	96.3	97.1	–	97.5	–	97.1
ОЧИс	–	126	–	124	118	–	99	96	104	–	101	–	93
ОЧМ	84.9	85.8	–	85.7	85.5	–	85.6	85.6	85.9	–	86.0	–	86.2
ОЧМс	–	103	–	101	93	–	97	94	95	–	96	–	98
ДОЧс	–	115	–	113	106	–	98	95	100	–	98	–	96

лом по характеристике октановых чисел смешения ОЧИс/ОЧМс ТБЭЭ, как октаноповышающая добавка, вполне сопоставим с этанолом и МТБЭ. Традиционно для этанола указываются значения ОЧИ 109–110 и ОЧМ 90–92, а для МТБЭ – ОЧИ 117–118 и ОЧМ 101–102 [18,19].

Вместе с тем подтверждение получила выдвинутая изначально гипотеза о действии трет-бутиловых эфиров гликолей как фазовых стабилизаторов этанолсодержащих бензинов. Дистиллированный этиловый спирт, дополнительно осушенный молекулярными ситами марки 3А, использованный для добавления в бензин, имел плотность 807.4 кг/м³, что отвечает содержанию воды в 4.0 мас. %. Бензин с добавкой 10 об. % этанола такого качества показывал первые признаки расслоения уже при положительных температурах, имея точку помутнения 15°C, что обусловлено относительно высокой мас-

совой долей воды (как правило, обводненность этанола стремятся снизить перед добавлением в бензин). При этом бензин с добавкой «этанол + ТБЭЭ = 3:1 об.» в том же количестве имел температуру помутнения на 16°C меньше, равную минус 1°C. Для добавки «этанол + ТБЭЭ = 1:1 об.» температура помутнения лежала ниже минус 50°C. Таким образом, действие ТБЭЭ аналогично наблюдаемому для традиционно используемых стабилизаторов этанолсодержащих бензинов, наиболее распространенными из которых являются алифатические спирты C₃–C₅.

Одна из проблем, возникающая при вовлечении низших алифатических спиртов в состав автомобильных бензинов, – гетерогенизация бензиновых смесей в присутствии воды, как правило наиболее явно выражающаяся при пониженных температурах. Основная причина явления – постепенное насыщение бензина влагой вследствие гигроскопич-

ности спиртовой добавки или прямого контакта топлива с водой (например, находящейся на дне резервуара), в результате чего происходит выделение отдельной фазы, обогащенной водой и спиртом. В результате топливо, подающееся в двигатель, может иметь пониженную детонационную стойкость ввиду потери оксигенатного компонента. Исследованию проблемы (для метанола и этанола) уделено много внимания [20–22].

В первой части исследования [1] было установлено, что добавки *трет*-бутилового моноэфира пропандиола-1,2 и ди-*трет*-бутилового эфира глицерина могут значительно снижать склонность спиртосодержащего бензина к образованию отдельной фазы при контакте с водой, оказывая стабилизирующий эффект.

При добавлении в базовый бензин 5.0, 7.5 и 10.0 об. % этанола (содержание воды 4 мас. %) были получены спиртосодержащие смеси с температурами помутнения 5, 7 и 8°C (табл. 8). С другой стороны, смеси, содержащие ТБЭЭ в тех же количествах, не демонстрировали признаков гетерогенизации вплоть до температуры –60°C. Одновременно с этим замещением части добавленного этанола на ТБЭЭ можно было добиться значительного снижения температуры помутнения. Так, замена одной восьмой/четвертой части спирта на ТБЭЭ при общей объемной доле оксигенатной добавки в 10 об. %, позволяла снизить температуру помутнения топлива на 24/58°C. Схожая закономерность была верна и для смесей с меньшей долей оксигенатной добавки. При этом состав двухкомпонентной оксигенатной добавки типа [спирт + ТБЭЭ] не имел четкой зависимости на ее октаноповышающие свойства (табл. 8). Так, ΔОЧИ/ΔОЧМ при добавлении к базовому бензину 10 об. % этанола составляло 2.8/1.0 единиц; при добавлении 10% ТБЭЭ это отношение также равнялось 2.8/1.0 единиц, а при добавлении 5% ТБЭЭ и 5% этанола одновременно – 3.2/1.1 единиц. В сочетании с остальными данными полученные данные указывают на отсутствие явных неаддитивных эффектов при вовлечении в бензин двухкомпонентных добавок такого состава.

Влияние добавок моно-*трет*-бутилового эфира 2,3-бутандиола (ТБЭБ) на показатели качества автомобильных бензинов

Зависимость свойств бензиновых смесей от количества ТБЭБ в целом было аналогично введению ТБЭЭ: увеличение содержания добавки приводило к возрастанию плотности и изменению показателей, характеризующих летучесть топлива. В частности, зависимость ДНП от количества ТБЭБ (табл. 9) было значительно более выраженной: так, при содержании ТБЭЭ/ТБЭБ в 7.5 об. % DVPE бензина составляло 63.0/56.9 кПа. Очевидно, основной причиной различий в изменении давления насыщенных паров является различие в температуре кипения и летучести самих эфиров: температура кипения ТБЭБ выше температуры кипения ТБЭЭ на 10°C (162 и 152°C соответственно). Той же закономерности подчиняется и изменение показателей фракционного состава, хотя в данном случае разница между значениями температур выкипания для топлив с добавками ТБЭЭ/ТБЭБ мала (до 4°C) и находится внутри интервала воспроизводимости метода ГОСТ 2177. При этом в отношении повышения детонационной стойкости добавки ТБЭЭ оказывали больший эффект по сравнению с ТБЭБ: средние значения ОЧИс/ОЧМс для этих соединений составляют 130/103 и 115/97 соответственно.

Аналогичная разница в изменении свойств топлива наблюдалась и при введении добавок ТБЭБ на низкотемпературную фазовую стабильность этанолсодержащих бензиновых смесей (табл. 10). При одинаковых составах эфирноспиртовой добавки величина депрессии температуры помутнения была значительно больше для ТБЭБ. Так, для случая бензиновой смеси с 10.0 об. % двухкомпонентной добавки [спирт + эфир = 3:1 об.] температура помутнения составляла –50°C для ТБЭЭ и –28°C для ТБЭБ. Молекула ТБЭБ является более липофильной по сравнению с ТБЭЭ ввиду большего количества алкильных заместителей; в данном случае это изменение липофильности отрицательно сказывается на способности растворять воду и этиловый спирт при низких температурах.

ВЫВОДЫ

Таким образом, в данной работе были описаны свойства моно-*трет*-бутилового эфира этиленгли-

Таблица 9. Физико-химические свойства бензиновых смесей с добавками ТБЭБ

Характеристики		ТБЭБ, об. %		
		базовая смесь	5	7.5
Плотность при 15°C, г/см ³		754.2	761.4	764.7
Массовая доля кислорода, %		0.00	1.09	1.62
ДНП, кПа	DVPE	63.3	58.0	56.9
	ASVP	69.5	64.0	62.9
	ОЧИ	94.3	95.1	96.2
	ОЧИс	—	110	120
		ОЧМ	84.9	85.6
		ОЧМс	—	99
		ДОЧс	—	105
Фракционный состав:				
$T_{н.к.}, ^\circ\text{C}$		29.6	31.3	31.2
$T_{5\%}, ^\circ\text{C}$		41.5	44.0	44.1
$T_{10\%}, ^\circ\text{C}$		49.4	52.1	52.8
$T_{50\%}, ^\circ\text{C}$		110.9	116.6	119.0
$T_{90\%}, ^\circ\text{C}$		159.5	159.8	159.9
$T_{к.к.}, ^\circ\text{C}$		195.3	194.5	193.2
Остаток образца в колбе, об. %		1.2	1.2	1.2

Таблица 10. Зависимость изменения низкотемпературных свойств этанолсодержащих бензинов при введении добавок ТБЭБ

Свойства	Количество введенной добавки										
	5.0% добавки			7.5% добавки				10.0% добавки			
Концентрация спирта, об. %	5.0	3.75	2.5	7.5	6.75	5.0	2.5	10.0	8.75	7.5	5.0
Концентрация добавки, об. %	—	1.25	2.5	—	1.25	2.5	5.0	—	1.25	2.5	5.0
Температура помутнения, °C	5	–32	–45	7	–15	–30	<–60	8	–15	–28	<–60

коля и моно-трет-бутилового эфира 2,3-бутандиола, а также определена зависимость влияния их добавок (1–10 об. %) на свойства автомобильного бензина. Для обеих добавок, как для индивидуальных веществ, были определены плотность, температура кипения, температура начала кристаллизации, кинематическая вязкость и удельная теплота сгорания. Введение полученных эфиров в бензин сопровождалось увеличением его плотности, ростом средней температуры кипения бензина и снижением ДНП; при этом для последних двух параметров более выраженный эффект наблюдался

при введении ТБЭБ. При этом повышение детонационной стойкости и понижение температуры помутнения этанолсодержащего бензина имеет большую величину при введении ТБЭЭ по сравнению с ТБЭБ. При введении данных добавок в этанолсодержащий бензин наблюдалась фазовая стабилизация, изменение температуры помутнения зависело от количества и состава двухкомпонентной добавки. Так, при использовании 5.0% добавки [спирт + ТБЭЭ = 1:1 об.] достигалось ОЧИ/ОЧМ = 95.8/85.7 (94.3/84.9 для базового бензина), а температура помутнения находилась ниже –60°C. Даль-

нейшее увеличение концентрации эфира в составе двухкомпонентной добавки вело к росту ОЧИ и ОЧМ, для добавки [спирт + ТБЭЭ = 3:1 об.] составившего 97.5 и 86.0 соответственно.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-13-00252, <https://rscf.ru/project/22-13-00252>. Определение физико-химических свойств бензинов с добавками оксигенатов выполнено с использованием оборудования кафедры Технологии переработки нефти РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Капустин В.М. является членом редколлегии журнала «Нефтехимия»; остальные авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Самойлов Вадим Олегович, н.с., к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2455-8765>

Рамазанов Джамалутдин Нажмутдинович, с.н.с., к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6281-8858>

Лаврентьев Владимир Александрович, и.о. м.н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4394-6950>

Султанова Мадина Утимуратовна, м.н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1588-3486>

Столоногова Татьяна Игоревна, ст. преп., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5286-8985>

Чернышева Елена Александровна, зам. зав. кафедрой, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3212-3748>

Капустин Владимир Михайлович, зав. кафедрой, д.т.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1814-5171>

Тюрина Елена Владимировна, инженер, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1816-5973>

Красноштанова Софья Сергеевна, инженер, ORCID: <https://orcid.org/0009-0007-5280-0105>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Самойлов В.О., Столоногова Т.И., Рамазанов Д.Н., Тюрина Е.В., Лаврентьев В.А., Порукова Ю.И., Чернышева Е.А., Капустин В.М. *трет-Бутиловые эфиры возобновляемых диолов как оксигенатные добавки к автомобильным бензинам. Часть I: эфиры глицерина и пропиленгликоля* // Нефтехимия. 2023. Т. 63. № 2. С. 220–230. <https://doi.org/10.31857/S0028242123020065> [Samoi-lov V.O., Stolonogova T.I., Ramazanov D.N., Tyurina E. V, Lavrent'ev V.A., Porukova Y.I., Cherny-sheva E.A., Kapustin V.M. *tert-Butyl ethers of renew-able diols as oxygenated additives for motor gasoline. Part I: Glycerol and propylene glycol ethers* // Petrol. Chemistry. 2023. V. 63. № 4. P. 428–436. <https://doi.org/10.1134/S0965544123010061>].
2. Soares B.P., Abranches D.O., Sintra T.E., Leal-Duaso A., García J.I., Pires E., Shimizu S., Pinho S.P., Coutinho A.P. Glycerol ethers as hydrotropes and their use to enhance the solubility of phenolic acids in water // ACS Sustain Chem. Eng. 2020. V. 8. N 14. P. 5742–5749. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c01032>
3. Moity L., Shi Y., Molinier V., Dayoub W., Lemaire M., Aubry J.M. Hydrotropic properties of alkyl and aryl glycerol monoethers // J. Phys. Chem. B. 2013. V. 117. N 31. P. 9262–9272. <https://doi.org/10.1021/jp403347u>.
4. Nadirov, N.K. and Slutskin, R.L. *Kataliticheskoe gid-rirovaniye i gidrogenoliz uglevodov*, Moscow: Khimiya, 1976, 193 p.
5. Tan Z., Shi L., Zan Y., Miao G., Li S., Kong L., Li S., Sun Yu. Crucial role of support in glucose selective con- version into 1,2-propanediol and ethylene glycol over Ni-based catalysts: A combined experimental and com- putational study // Appl. Catal. A. Gen. 2018. V. 560. P. 28–36. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.04.026>
6. Zeng A.-P., Sabra W. Microbial production of diols as platform chemicals: Recent progresses // Curr. Opin. Biotechnol. 2011. V. 22. N 6. P. 749–757. <https://doi.org/10.1016/j.copbio.2011.05.005>
7. Ji X.-J., Huang H., Ouyang P.-K. Microbial 2,3- butanediol production: A state-of-the-art review // Biotechnol Adv. 2011. V. 29. N 3. P. 351–364. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2011.01.007>
8. Xue C., Zhao J., Lu C., Yang S.-T., Bai F., Tang I.-C. High-titer n -butanol production by clostridium acetobu- tylicum JB200 in fed-batch fermentation with intermit- tent gas stripping // Biotechnol. Bioeng. 2012. V. 109. N 11. P. 2746–2756. <https://doi.org/10.1002/bit.24563>
9. Jang Y.-S., Malaviya A., Lee S.Y. Acetone-butanol-etha- nol production with high productivity using Clostridium acetobutylicum BKM19 // Biotechnol. Bioeng. 2013. V. 110. N 6. P. 1646–1653. <https://doi.org/10.1002/bit.24843>

10. Mohd Azhar S.H., Abdulla R., Jambo S.A., Marba-wi H., Gansau J.A., Mohd Faik A.A., Rodrigues K.F. Yeasts in sustainable bioethanol production: A review // Biochem. Biophys. Reports. 2017. V. 10. P. 52–61. <https://doi.org/10.1016/j.bbrep.2017.03.003>
11. Núñez Caraballo A., Iliná A., Ramos González R., Aguilar C.N., Michelena Álvarez G., Flores Gallegos A.C., Sandoval-Cortes J., Aguilar-Gonzalez M.A., Soto-Cruz N.O., Garcia Garcia J.D., Martinez-Hernandez J.L. Sustainable ethanol production from sugar-cane molasses by *saccharomyces cerevisiae* immobilized on chitosan-coated manganese ferrite // Front Sustain Food Syst. 2021. V. 5. <https://doi.org/10.3389/fsufs.2021.683170>
12. Harvey B.G., Merriman W.W., Quintana R.L. Renewable gasoline, solvents, and fuel additives from 2,3-butanediol // ChemSusChem. 2016. V. 9. № 14. P. 1814–1819. <https://doi.org/10.1002/cssc.201600225>
13. Samoilov V.O., Borisov R.S., Stolonogova T.I., Zarezin D.P., Maximov A.L., Bermeshev M.V., Chernysheva E.A., Kapustin V.M. Glycerol to renewable fuel oxygenates. Part II: Gasoline-blending characteristics of glycerol and glycol derivatives with C₃–C₄ alkyl(idene) substituents // Fuel. 2020. V. 280. P. 118585. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118585>
14. Samoilov V., Ni D., Goncharova A., Zarezin D., Kniazeva M., Ladesov A., Kosyakov D., Bermeshev M., Maximov A. Bio-based solvents and gasoline components from renewable 2,3-butanediol and 1,2-propanediol: Synthesis and characterization // Molecules. 2020. V. 25. № 7. P. 1723. <https://doi.org/10.3390/molecules25071723>
15. Roze M., Kampars V., Teivena K., Kampare R., Liepins E. Catalytic etherification of glycerol with alcohols // Mater Sci. Appl. Chem. 2013. V. 28. № 28. P. 67. <https://doi.org/10.7250/msac.2013.011>
16. González M.D., Cesteros Y., Salagre P. Establishing the role of Brønsted acidity and porosity for the catalytic etherification of glycerol with *tert*-butanol by modifying zeolites // Appl. Catal. A. Gen. 2013. V. 450. P. 178–188. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.10.028>
17. Ozbay N., Oktar N., Dogu G., Dogu T. Activity comparison of different solid acid catalysts in etherification of glycerol with *tert*-butyl alcohol in flow and batch reactors // Top. Catal. 2013. V. 56. № 18–20. P. 1790–1803. <https://doi.org/10.1007/s11244-013-0116-0>
18. Ershov M.A., Potanin D.A., Tarazanov S.V., Abdellatief T.M.M., Kapustin V.M. Blending characteristics of isooctene, MTBE, and TAME as gasoline components // Energy & Fuels. 2020. V. 34. № 3. P. 2816–2823. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b03914>
19. Abdellatief T.M.M., Ershov M.A., Kapustin V.M., Ali Abdelkareem M., Kamil M., Olabi A.G. Recent trends for introducing promising fuel components to enhance the anti-knock quality of gasoline: A systematic review // Fuel. 2021. V. 291. P. 120112. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.120112>
20. Abdellatief T.M.M., Ershov M.A., Kapustin V.M., Chernysheva E.A., Savelenko V.D., Makhmudova A.E., Potanin D.A., Salameh T., Abdelkareem M.A., Olabi A.G. Innovative conceptional approach to quantify the potential benefits of gasoline-methanol blends and their conceptualization on fuzzy modeling // Int. J. Hydrogen Energy. 2022. V. 47. № 82. P. 35096–35111. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.08.076>
21. Mužíková Z., Pospíšil M., Šebor G. Volatility and phase stability of petrol blends with ethanol // Fuel. 2009. V. 88. № 8. P. 1351–1356. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.02.003>
22. Agarwal A.K., Karare H., Dhar A. Combustion, performance, emissions and particulate characterization of a methanol–gasoline blend (gasohol) fuelled medium duty spark ignition transportation engine // Fuel Process Technol. 2014. V. 121. P. 16–24. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2013.12.014>

КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ И МЕХАНИЗМ ЖИДКОФАЗНОГО ГЕТЕРОГЕННОГО ГИДРИРОВАНИЯ ДИЦИКЛОПЕНТАДИЕНА

© 2023 г. В. В. Замалютин^{1,*}, Е. А. Кацман¹, О. Ю. Ткаченко¹, В. Р. Флид^{1,**}

¹ МИРЭА – Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий
им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия

*E-mail: zamalyutin@mail.ru

**E-mail: vitality-flid@yandex.ru

Поступила в редакцию 6 июня 2023 г.

После доработки 17 июля 2023 г.

Принята к публикации 15 сентября 2023 г.

Исследованы основные маршруты протекания жидкофазного гидрирования *эндо*-трицикло[5.2.1.0^{2,6}]-декадиена-3,8 (дициклопентадиена, **(1)**) в присутствии палладиевого катализатора ПК-25 (Pd/γ-Al₂O₃, 0.25% Pd). Идентифицированы все продукты реакции, изучен материальный баланс. Подобраны мягкие условия гидрирования соединения **(1)**, при которых сохраняется норборнанный каркас. Для соединения **(1)**, как и в случае других норборненовых производных, подтвержден эффект доминирующей адсорбции норборненовой двойной связи на активном центре (АЦ) палладия по сравнению с двойными связями другой природы. На основании совокупности экспериментальных и теоретических данных предложена последовательная схема механизма процесса, конечным и единственным продуктом которого является *эндо*-трицикло[5.2.1.0^{2,6}]-декан (**(3)**). Установлен нулевой кинетический порядок в широком интервале начальных концентраций для соединения **(1)** и первый – при гидрировании промежуточного циклоалкена – трицикло[5.2.1.0^{2,6}]-дека-3-ена (**(2)**). Определены активационные параметры реакции жидкофазного гидрирования **(1)** и **(2)**. На основе подхода Ленгмюра–Хиншелвуда и в представлении множественной адсорбции субстратов на одном АЦ разработана адекватная кинетическая модель процесса. Показано, что существенный вклад в скорость реакции вносят три стадии, реализованные двумя маршрутами. Оценены их константы скорости, а также адсорбционные константы комплексов АЦ с непредельными соединениями.

Ключевые слова: *эндо*-трицикло[5.2.1.0^{2,6}]-дека-3,8-диен; *эндо*-трицикло[5.2.1.0^{2,6}]-дека-3-ен; *эндо*-трицикло[5.2.1.0^{2,6}]-декан, кинетика; механизм, корочковый мезопористый палладиевый катализатор, жидкофазное гидрирование, активный центр, множественная адсорбция, модель Ленгмюра–Хиншелвуда

DOI: 10.31857/S002824212304010X, **EDN:** ORFXMC

Трицикло[5.2.1.0^{2,6}]-дека-3,8-диен (ДЦПД, **(1)**) – перспективное сырье для нефтехимического синтеза [1]. ДЦПД представляет собой димер 1,3-циклопентадиена (ЦПД) и образуется по реакции Дильса–Альдера уже при комнатной температуре.

ЦПД является побочным продуктом пиролиза нефти, что обеспечивает его высокую доступность и низкую стоимость [2, 3]. Фракция C₅ продуктов пиролиза нефти может содержать до 25% ЦПД.

Процесс [2+4]-циклодимеризации ЦПД – экзотермическая реакция, скорость которой возрастает

с повышением температуры. Однако при 160°C ДЦПД термически разлагается до мономерной формы [4, 5]. При димеризации ЦПД образуются как *эндо*-, так и *экзо*-изомеры (**(1)**) в соотношении 99.5 и 0.5% соответственно. Такая селективность обусловлена кинетическими факторами и стерическими особенностями ЦПД [6]. В фотохимическом процессе образуется эквимольная смесь *эндо/экзо*-изомеров **(1)** и некоторое количество продуктов деструкции норборнанового каркаса [7, 8].

ДЦПД и продукты его гидрирования находят применение в ненасыщенных полиэфирных и

углеводородных смолах, в циклических полиалкенах, в качестве мономеров для получения поли(дициклопентадиена) и этилен-пропилен-диеновых эластомеров [9, 10]; в сельском хозяйстве для синтеза стабильных при хранении и устойчивых к действиям различных растворителей и кислот низкомолекулярных серосодержащих олигомеров [11]. Производные (1) используют: в фармацевтической промышленности; при синтезе полимеров [12, 13]; в качестве пестицидов; для создания новых композиционных материалов [14]; в качестве компонентов ракетного топлива с высокой плотностью и теплотой сгорания [15].

Селективное гидрирование карбоциклических диенов по одной из двойных связей с образованием циклоалкенов представляет значительный интерес для последующей модификации структуры различными функциональными группами [16–18] и оценки относительной реакционной способности двойных связей [19, 20]. ДЦПД – один из наиболее интересных представителей бициклических диолефинов. В его структуре содержатся две эндоциклические двойные связи – одна в бициклическом норборненовом фрагменте, а другая в конденсированном с ним цикlopентеновом кольце – значительно отличающиеся по реакционной способности [1, 9, 21, 22].

Широкий спектр применения продуктов гидрирования (1) во многом определяется селективностью их образования. В этой связи разработка высокоактивного гетерогенного катализатора, а также подбор условий селективного гидрирования циклоалкенов и диенов с сохранением напряженной структуры углеродного каркаса, является актуальной научной и практической задачей.

Кинетику жидкофазного и газо-жидкофазного гидрирования (1) ранее изучали в работах [17, 19, 20, 22, 23] в присутствии катализаторов Pd/C и Pd/ γ -Al₂O₃ в среде *n*-гексана или толуола в интервале температур 40–160°C при атмосферном или повышенном давлении водорода и варьировании количеств субстрата и катализатора.

В работах [17, 23] получены сведения о кинетических особенностях жидкофазного и газо-жидкофазного гидрирования (1), предложена кинетическая модель. Процесс является двухстадийным, протекает последовательно через образование циклоалкена. Показано, что в большей степени дав-

ление водорода влияет на скорость протекания первой стадии процесса – гидрирования до циклоалкена. Давление водорода почти не влияет на максимальный выход циклоалкена. Роль температуры незначительна для процесса гидрирования (1), однако максимальный выход промежуточного циклоалкена возрастает с понижением температуры. Начальная скорость гидрирования (1) слабо зависит от его концентрации, что позволяет предположить нулевой кинетический порядок по отношению к субстрату.

Отмечено влияние формы и размеров гранул катализатора на его активность в процессе гидрирования (1). Тонкодисперсные катализаторы той же природы более предпочтительны по сравнению с гранулированными [22].

Насыщение двойных связей при использовании палладиевых катализаторов [23, 24] протекает последовательно. В (1), как и в других норборненовых производных, сначала гидрируется двойная связь бициклопентенового фрагмента молекулы [25–30]. Соотношение скоростей гидрирования зависит от природы растворителя.

Несмотря на наличие в литературе сведений об основных стадиях и кинетических особенностях процесса гидрирования (1), попытки его моделирования оказывались неудачными. В частности, это относится к недостаточной адекватности рассчитанных моделей для начальной и конечной стадий процесса. Во всех работах кинетический контроль проводили по скорости расходования водорода; этого явно недостаточно, так как для построения адекватной математической модели необходим полный хроматографический контроль состава реакционной смеси в ходе экспериментов с широким интервалом варьирования начальных концентраций и температур, а также сведением полного материального баланса. Без таких данных крайне затруднителен подбор катализаторов, типа реактора и условий реакции, позволяющих проводить селективное гидрирование с сохранением норборненового каркаса. В наших предыдущих работах был использован мезопористый корочковый катализатор ПК-25 с низким содержанием активного компонента (0.25% Pd/ γ -Al₂O₃) [25–29].

Цель настоящей работы – установление кинетических закономерностей жидкофазного гидрирования (1) в реакторе периодического типа и создание

модели, адекватно отражающей всю последовательность его превращений в присутствии катализатора ПК-25, а также определение ключевых стадий механизма этой реакции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагент – *эндо*-ДЦПД (х.ч., «Химмед», Россия) (бесцветные кристаллы с резким запахом) перед опытом перегоняли при пониженном давлении (65°C/50 мм рт. ст). В качестве растворителя и внутреннего стандарта использовали соответственно *n*-гептан (эталонный, «Химмед», Россия) и *n*-нонан (для хроматографии, х.ч., «Реахим», Россия). Эти соединения, а также газообразный водород (марка А, чистота 99.99%, ГОСТ 3022-80) применяли без дополнительной очистки.

Соединение (1) существует в виде пространственных *экзо*- и *эндо*-изомеров, соотношение которых зависит от внешних условий. *Эндо*-изомер выделяли из смеси изомеров с помощью перекристаллизации (т. пл. *эндо*- и *экзо*-изомеров 32 и 19°C соответственно [3]).

Протекание реакции контролировали методом ГЖХ на хроматографе Кристалл 5000М (колодка VS-101 50 м×0.2 мм, фаза – диметилполисилоксан). Время анализа 27 мин; температура детектора и испарителя 180°C; начальная температура колонки 70°C; температурный режим колонки 70°C (10 мин) – 15°C (12 мин) – 250°C (3 мин); газ-носитель – гелий; поток 0.8 мл/мин; деление потока 1 : 125. Идентификацию продуктов гидрирования (1) осуществляли методом ГХ-МС на масс-спектрометре Agilent 5973N, оснащенный хроматографом Agilent 6890 (тип ионизации – ионизация электронами, колонка Agilent 122-5536 DB-5ms).

Строение реагентов и продуктов гидрирования (1), включая их пространственную структуру, устанавливали методом ЯМР ^1H , ^{13}C на приборе Bruker Avance DPX 300 (внутренний стандарт – CHCl_3 (7.26 м. д.)).

Реакцию проводили на вибростенде в термостатируемом статическом реакторе периодического действия объемом 100 мл с обратным холодильником и пробоотборником в среде *n*-гептана при 26–76°C и атмосферном давлении водорода. Специальными опытами было показано, что для протекания процесса в кинетическом режиме не-

обходимо встряхивание реакционной смеси с частотой не менее 380 об/мин. Для гидрирования (1) использовали промышленный палладиевый катализатор корочкового типа ПК-25 (ТУ 38.102178-96) (0.25% Pd / $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, измельченный до гранул размера 0.1–0.2 мм) [31]; измельчение гранул катализатора до размеров требуется для снятия диффузионных ограничений при протекании процесса гидрирования.

Удельную поверхность и размеры пор образцов катализатора определяли методом БЭТ на анализаторе «Beckman Coulter» SA 3100 (время выхода газа 60 мин, температура 120°C). Методики активации катализатора и проведения кинетических экспериментов описаны в работах [25–29].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты изучения удельной поверхности и распределения пор по размерам для серии образцов катализатора – исходного, восстановленного в токе водорода и отработанного после серии опытов – представлены в табл. 1. Изученные образцы имеют изотермы адсорбции IV типа с петлей гистерезиса согласно классификации, впервые предложенной Брунауэром и др. Такой тип изотерм характерен для мезопористых катализаторов. Во всех образцах наблюдается распределение пор диаметром преимущественно от 10 до 80 нм (около 80%).

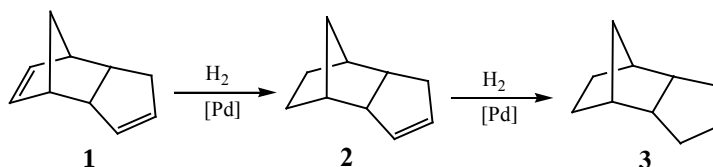
Удельная поверхность всех образцов катализатора находится в диапазоне 155–180 м²/г. Наибольшее значение обнаружено у свежего катализатора после активации водородом, а наименьшее – у отработанных после гидрирования образцов. В последнем случае это явления объясняется присутствием продуктов в порах катализатора, так как последующая термическая обработка приводит к восстановлению удельной поверхности до первоначального значения.

Для изучения особенностей кинетики жидкофазного гидрирования (1) проведены девять серий опытов с варьированием его начальной концентрации (0.2–0.6 моль/л) и температуры (26–76°C) в *n*-гептане в присутствии тонкоизмельченного (0.1–0.2 мм) палладиевого катализатора ПК-25. Каждый опыт дублировали с целью определения параметров воспроизводимости кинетических данных и статистической обработки (описания мате-

Параметр	Исходный образец	Образец, восстановленный в токе водорода	Отработанный образец
Распределение пор по размерам (диаметр пор и % распределения)	< 6 нм – 11%	< 6 нм – 11%	< 6 нм – 10%
	6–8 нм – 5%	6–8 нм – 4%	6–8 нм – 4%
	8–10 нм – 5%	8–10 нм – 4%	
	10–12 нм – 8%	10–12 нм – 7%	10–12 нм – 8%
	12–16 нм – 13%	12–16 нм – 15%	12–16 нм – 17%
	16–20 нм – 25%	16–20 нм – 28%	16–20 нм – 37%
	20–80 нм – 32%	20–80 нм – 29%	20–80 нм – 18%
	> 80 нм – 1%	> 80 нм – 2%	> 80 нм – 2%
Удельная поверхность, м ² /г	167	177	155

За кинетикой процесса следили волюмометрически по поглощению водорода и хроматографически, проводя анализ отобранных проб в ходе всего экс-

перимента. Анализ реакционных смесей методами ГЖХ и ГХ-МС свидетельствует о последовательной схеме гидрирования с образованием промежуточного продукта (**2**), конечного продукта гидрирования – (**3**) и полном отсутствии продуктов изомеризации или деструкции норборнанового каркаса:



эндо-трицикло[5.2.1.0^{2,6}]декадиен-3,8 (1); эндо-трицикло[5.2.1.0^{2,6}]децен-3 (2); эндо-трицикло[5.2.1.0^{2,6}]декан (3).

тат наблюдался и для других соединений норборненового ряда, таких как 5-винилнорборнен-2, норборнадиен-2,5 и норборнен-2 [25–29].

Линейный характер убывания концентрации (1) соответствует нулевому кинетическому порядку. Типичные кинетические кривые расходования (1) и продуктов его гидрирования (2) и (3) приведены на рис. 2.

Процесс жидкофазного гидрирования соединения (1) имеет четко выраженный последовательный характер. Особенности кинетики хорошо иллюстрируются кривой поглощения водорода, представляющей собой ломаную линию с двумя участками. На первом участке кривой происходит гидрирование норборненовой двойной связи соединения (1). Как и для других соединений норборненового ряда, эта реакция протекает селек-

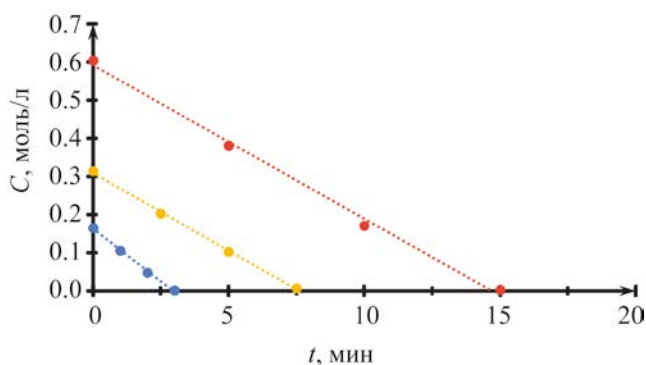


Рис. 1. Кинетические кривые расходования дициклопентадиена при его различных начальных концентрациях.

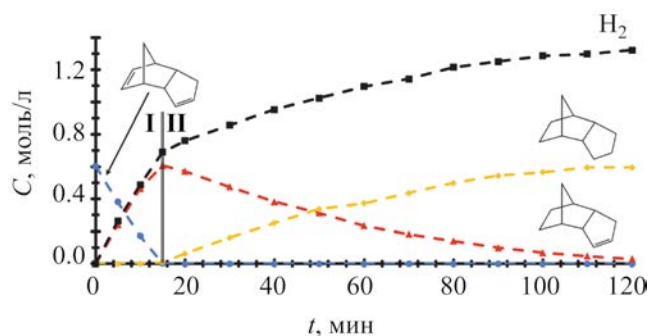


Рис. 2. Кинетические кривые реакции гидрирования дициклопентадиена (1) и продуктов реакции при начальной концентрации субстрата 0.6 моль/л (76°C, *n*-гептан). Вертикальная черта разделяет две области рисунка: I – превращение дициклопентадиена в циклоалкен, II – гидрирование циклоалкена в циклоалкан.

тивно, очевидно за счет более сильной адсорбции норборненовой связи на активных центрах (АЦ) катализатора. В результате практически количественно образуется соединение (2). На этой стадии скорость поглощения водорода максимальна, она совпадает со скоростями расходования субстрата и образования промежуточного продукта. Пока в системе присутствует соединение (1), гидрирование соединения (2) не происходит. Скорости гидрирования (1) и других норборненов в идентичных условиях практически совпадают. Как было отмечено ранее, количественное гидрирование норборненовой связи, не затрагивающее двойные связи другой природы – циклопентеновую, винильную и этилиденую, свидетельствует о ее более высокой реакционной способности.

На втором участке кривой поглощения водорода процесс жидкофазного гидрирования (1) значительно замедляется: циклоалкен (2) медленно превращается в циклоалкан (3) (рис. 2). При отсутствии в системе соединения (1) эта стадия имеет близкий к первому кинетический порядок по 2. Это существенно отличает процесс гидрирования (1) от гидрирования норборнадиена-2,5, для которого при протекании обеих стадий наблюдается нулевой кинетический порядок.

Изучение зависимости скорости жидкофазного гидрирования (1) $\ln k$ от температуры в интервале 26–76°C не приводит к каким-либо четким закономерностям (рис. 3). Температура оказывает незначительное влияние на скорость процесса.

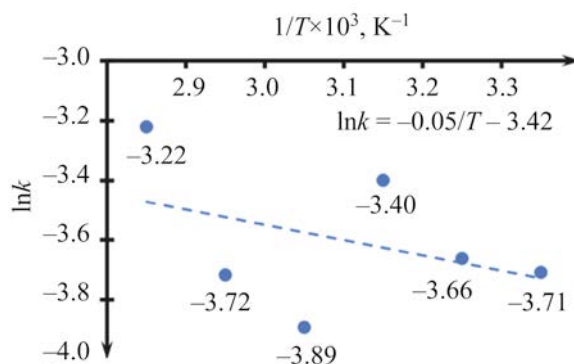


Рис. 3. Зависимость $\ln k$ от обратной температуры для первой стадии жидкофазного гидрирования дициклопентадиена.

Наблюдаемая энергия активации первой стадии гидрирования практически равна нулю. Полагая, что она представляет собой сумму истинной E_a (ДЦПД) и теплоты его адсорбции на поверхности катализатора $\Delta H_{\text{адс}}$, вероятно, эти величины близки по величине и обратны по знаку.

Напротив, скорость жидкофазного гидрирования (2) существенно зависит от температуры и уменьшается в 10 раз при ее понижении с 76 до 26°C (рис. 4). Наблюдаемая энергия активации этой стадии составляет 29 кДж/моль. Полученные результаты подтверждают значительно большую реакционную способность норборненовой связи по сравнению с циклопентеновой.

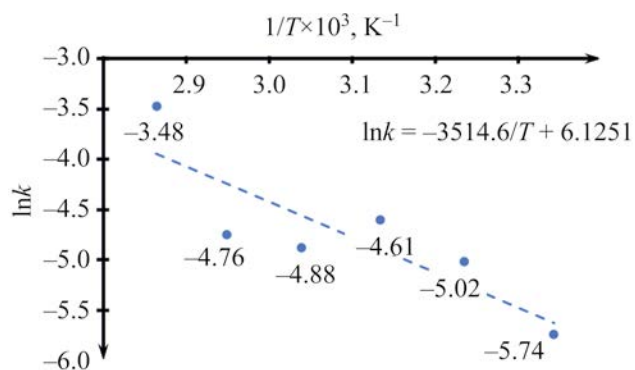
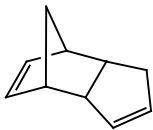
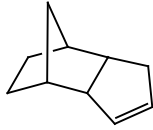


Рис. 4. Зависимость $\ln k$ от обратной температуры для второй стадии – жидкофазного гидрирования циклоалкена.

Таблица 2. Состав адсорбционных комплексов неперелых реагентов с активным центром катализатора и их константы устойчивости

Координационное число	Показатели	(1)		(2)	
					
1	Адсорбаты	(1)	(1)	(2)	(2)
	Константы устойчивости, л/моль	K_1	K_2	—	—
2	Значения	малы	79	—	—
	Адсорбаты	(1)·(1)	(1)·(2)	(2)·(2)	—
3	Константы устойчивости, л ² /моль ²	K_3	K_4	K_5	—
	Значения	1.0×10^7	5.7×10^2	4.9×10^8	—
3	Адсорбаты	(1)·(1)·(1)	(1)·(1)·(2)	(1)·(2)·(2)	(2)·(2)·(2)
	Константы устойчивости, л ³ /моль ³	K_7	K_8	K_9	K_{10}
3	Значения	малы	8.9×10^9	6.0×10^3	малы

Кат + П $\leftrightarrow$ Кат·П (обратимое связывание поверхности зерна катализатора с суммарным количеством полициклических участников реакции); $K_6 = 2.3$.

Построение кинетической модели

Для построения структурной кинетической модели применяли подход [29, 31], использование которого включает несколько этапов. На первом из них задаются составами всех компонентов реакции, включая комплексы активного центра (центров) АЦ с реагентами, продуктами и интермедиями. Далее для обоснованного ограничения числа АЦ применяют правила, носящие характер ограничений или даже запретов, основанных на актуальных законах физики, химии, термодинамики и т.п. Этот второй шаг носит дедуктивный характер, поскольку с его помощью исключают «лишние» АЦ.

Для рассматриваемого процесса такими «ножницами» служило ограничение числа молекул, адсорбированных на одном АЦ, которое последовательно варьировали значениями 1, 2 и 3. Полагая, что при формировании АЦ адсорбируются преимущественно моно- и диолефины, получаем 2, 5 и 9 АЦ различного состава. На этом этапе возможное отличие в строении и активности АЦ одного и того же состава во внимание не принимали, так как такой уровень дифференциации не требуется для получения адекватного описания.

На следующем этапе были заданы стадии механизма, причем подход по-прежнему включает индукцию и дедукцию, как это описано выше. Для «координационного числа» (КЧ), равного 3, таких стадий будет 15. Опуская общеизвестные детали, отметим, что для отбрасывания (дедукции) стадий широко используют результаты решения обратной кинетической задачи. Если эти результаты неопровержимо указывают на незначимо низкое участие в процессе некоторой (некоторых) стадии рассматриваемой кинетической модели, ее (их) следует исключить. При этом целесообразно обсудить причины малого вклада отброшенных стадий, которые могут затрагивать важные для теории энергетические, квантово-химические, геометрические или иные аспекты. Если неоднозначность не элиминируется, для отбора целесообразно использовать источники научной информации.

Исключению подлежат все гипотезы, которые не обеспечивают адекватного описания экспериментальных данных по критерию Фишера. Здесь необходимо пояснить, что мы не применяем нестандартные уровни доверительной вероятности, например, 0.95. Дело в том, что они резко уменьшают жесткость критерия Фишера, допуская к по-

следующему рассмотрению гипотезы, которые уже «на глаз» экспериментатора не способны адекватно описывать данные эксперимента. Погрешность данных эксперимента при этом оценивали, как общепринято, дублированием опытов. В принципе, допустим и экспертный способ оценки, в который входит расчет ожидаемой погрешности.

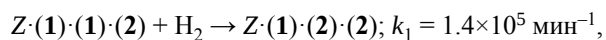
В табл. 2 сведены общие данные о рассмотренных кинетических моделях. Ограничение КЧ = 1 приводит к неадекватным моделям и поэтому отброшено. При ограничении КЧ = 2 или 3 предельными молекулами описания адекватны, хотя при КЧ в пределах 3 описание значительно лучше. Среднеквадратическая погрешность адекватности 3.8 и 3.5% соответственно. Критерий Фишера меньше 1. Использование численного анализа показало, что для предельного КЧ = 2 можно свести количество стадий к пяти, а для КЧ = 3 – к трем без увеличения критерия Фишера. Этот факт делает дальнейшее применение так называемой «бритвы Оккама» неоднозначным. А именно, за более простую можно принять модель либо с меньшим предельным КЧ, либо с меньшим числом стадий. Нами выбрано оптимальное по критерию Фишера описание модели с меньшим числом стадий и предельным КЧ = 3. Здесь следует подчеркнуть, что может существовать не единственная такая модель. Уточним, что по структуре она единственная, но набор параметров, равных по откликам, не единственный. В англоязычной литературе это именуется равносильностью по выходу (output equivalence). Соответственно переход от одного набора параметров к другому при сохранении структуры модели и равносильности по выходу будем называть эквивалентным преобразованием. Другое название – численная репараметризация. Она состоит в численном анализе связей оценок параметров [29, 31] и на основе ее результатов исключении незначимых по скорости, например слишком медленных параллельных стадий или слишком быстрых последовательных стадий. По окончании процедуры программный алгоритм определяет функционально связанные оценки параметров модели, представляя их в виде линейных или логарифмических (степенных) комбинаций. Эти две формы «комплексов» или «нелинейных параметрических функций» (НПФ) наиболее распространены в практике моделирования кинетики химических

реакций. В завершение процедуры обращением матрицы Фишера полного ранга вычисляются стандартные погрешности численных оценок параметров и вышеуказанных «комплексов». Представим избранную модель детально, показывая только значимые составляющие.

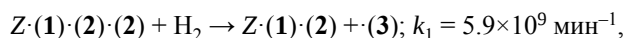
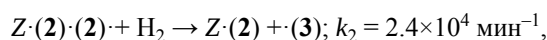
Результаты моделирования процесса жидкофазного гидрирования (1) при его различных начальных концентрациях представлены на рис. 5а, б, в.

Как видно из рис. 1 наблюдается небольшое уменьшение скорости гидрирования с увеличением суммарной концентрации соединений (1), (2) и (3). Именно суммарная концентрация, а не иная возможная комбинация концентраций, установлена отбором гипотез по критерию Фишера. Таким образом, здесь имеет место блокировка незначительной части общей поверхности зерна катализатора обратимой неизбирательной адсорбцией ненасыщенных полициклических соединений.

(1) + H₂ → (2). Первая стадия гидрогенизации реализуется одним маршрутом,



(2) + H₂ → (3). Вторая стадия гидрогенизации реализуется двумя маршрутами,



где Z – активный центр.

Рассмотрим результаты численного анализа однозначности оценок параметров. Установлено, что из всех констант равновесия однозначную оценку получила K₆. Погрешность составляет ±25%. Остальные константы равновесия определены с точностью до соотношения, поскольку происходит практически полное связывание активных центров адсорбатами:

$$\frac{K_5}{K_8} \pm 30\%; \frac{K_4}{K_2} \pm 25\%.$$

Ситуация со значениями констант скорости следующая. Две константы скорости определены однозначно: k₁±25%; k₂±30%.

Одна константа скорости определена в составе НПФ. Это типичный для гетерогенного катализа

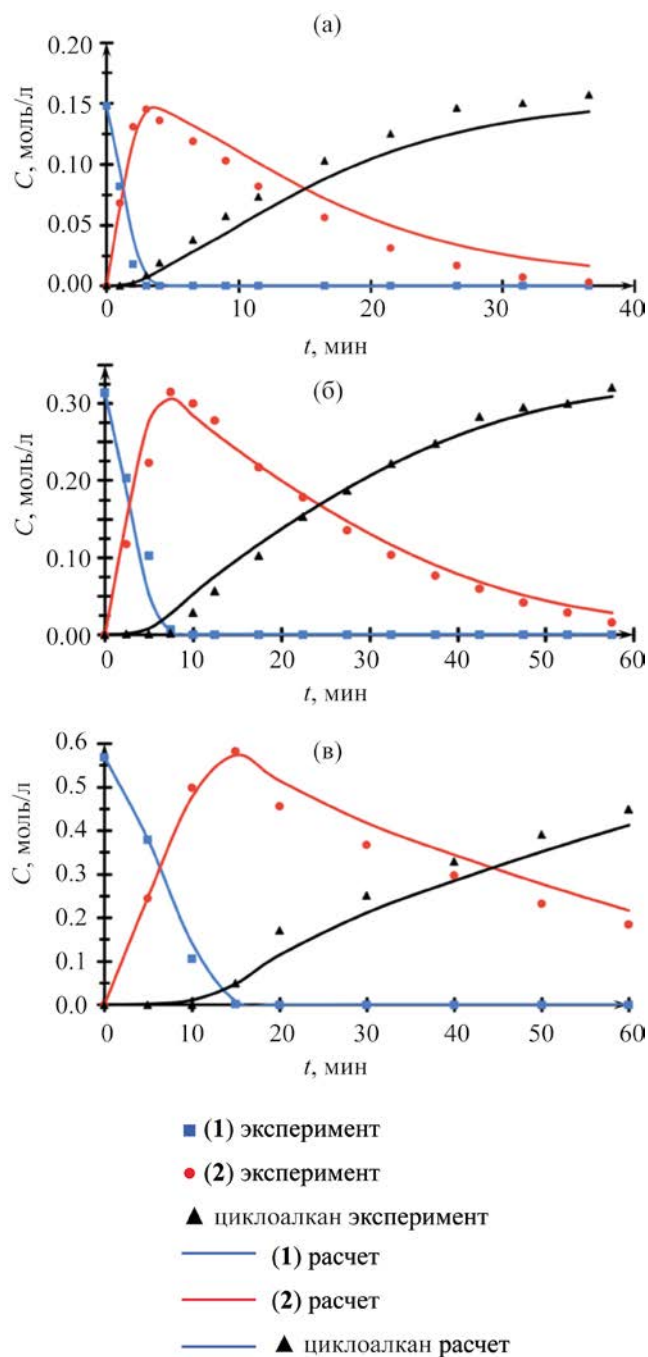


Рис. 5. Моделирование кинетических кривых гидрирования (1) и продуктов реакции при различных начальных концентрациях субстрата (а – 0.15 моль/л; б – 0.33 моль/л; в – 0.57 моль/л) (76°C, *n*-гептан).

случай малого заполнения активных центров адсорбированными молекулами:

$$\frac{k_3 K_9}{K_8} \pm 35\%.$$

Остальные константы равновесия определены с большими погрешностями из-за высоких значений (практически полное смещение равновесия вправо), либо из-за очень низких значений (практически незначительное связывание олефинов активным центром). Следует также принимать во внимание, что незначимость некоторого параметра может объясняться тривиальной невозможностью участия соответствующего адсорбционного комплекса в происходящем химическом превращении. Так, адсорбционные комплексы с участием (1) могут существовать только в первой фазе реакции до его исчерпания. Поэтому во второй фазе реакции они не могут принять участие. Если такая константа адсорбции определяется однозначно, то только благодаря значимому участию соответствующего комплекса в балансе общего числа активных центров. Напомним, что для определенности мы принимаем общую концентрацию активных центров в системе за 10^{-6} моль/л.

Таким образом, на основании проведенных кинетических исследований предложена последовательная схема механизма гидрирования (1). Подтвержден эффект доминирующей адсорбции напряженной норборненовой двойной связи вследствие ее повышенной реакционной способности. В рамках подхода Ленгмюра–Хиншелвуда с учетом множественной адсорбции субстратов на одном АЦ катализатора разработана адекватная кинетическая модель. Показано, что существенный вклад в скорость реакции вносят три стадии, реализованные двумя маршрутами. В рамках модели оценены константы скорости стадий реакции, а также адсорбционные константы комплексов АЦ с непредельными соединениями. Для ряда норборненовых соединений скорости гидрирования по первой стадии имеют близкие значения.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования Российского технологического университета МИРЭА.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа проводилась при финансовой поддержке РНФ (проект №23-73-00123).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Замалютин Вячеслав Вадимович, ст.преподаватель, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9457-3912>

Кацман Евгений Александрович, д.х.н., проф., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3730-058X>

Ткаченко Олег Юрьевич, к.х.н., доц., ORCID: <https://orcid.org/0009-0002-5479-2114>

Флид Виталий Рафаилович, д.х.н., проф., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6559-5648>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ушаков Н.В. Селективное гидрирование дидицклопентадиена // Журн. прикл. химии. 2020. Т. 93. С. 155–163. <https://doi.org/10.31857/S0044461820020012> [Ushakov N.V. Selective hydrogenation of dicyclopentadiene // Russ. J. Appl. Chem. 2020. V. 93. P. 159–166. <https://doi.org/10.1134/s1070427220020019>].
2. Флид В.Р., Грингольц М.Л., Шамсиев Р.С., Финкельштейн Е.Ш. Норборнен, норборнадиен и их производные – перспективные полупродукты для органического синтеза и получения полимерных материалов // Усп. хим. 2018. Т. 87. С. 1169–1205. <https://doi.org/10.1070/RCR4834> [Flid V.R., Gringolts M.L., Shamsiev R.S., Finkelshtein E.Sh. Norbornene, norbornadiene and their derivatives: promising semi-products for organic synthesis and production of polymeric materials // Russ. Chem. Rev. 2018. V. 87. P. 1169–1205. <https://doi.org/10.1070/RCR4834>].
3. Jamróz M.E., Gałka S., Dobrowolski J.C. On dicyclopentadiene isomers // J. Mol. Struct. (Theochem). 2003. V. 634. P. 225–233. [https://doi.org/10.1016/S0166-1280\(03\)00348-8](https://doi.org/10.1016/S0166-1280(03)00348-8)
4. Keenan M.J. (Eds.). Kirk-Othmer Encyclopedia of chemical technology. Wiley & Sons. Inc. Hoboken: New York, 1993. V. 7. P. 859–876.
5. Flammersheim H.J., Opfermann J. The dimerization of cyclopentadiene – a test reaction for the kinetic analysis of DSC measurements and the performance of a kinetic evaluation program // Thermochim. Acta. 1999. V. 337. P. 149–153. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(99\)00163-X](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(99)00163-X)
6. Woodward R.B., Hoffmann R. The conversion of orbital symmetry // Angew. Chem. Int. Ed. 1969. V. 8. P. 781–853. <https://doi.org/10.1002/anie.196907811>
7. Hammond G.S., Turro N.J., Liu R.S.H. Mechanisms of photochemical reactions in solution XVI. Photosensitized dimerization of conjugated dienes // J. Org. Chem. 1963. V. 28. P. 3297–3303. <https://doi.org/10.1021/Jo01047A005>
8. Turro N.J., Hammond G.S. The photosensitized dimerization of cyclopentadiene // J. Am. Chem. Soc. 1962. V. 84. P. 2841–2842. <https://doi.org/10.1021/Ja00873A050>
9. Kovačič S., Slugovc C. Ring-opening metathesis polymerisation derived poly (dicyclopentadiene) based materials // Mater. Chem. Front. 2020. V. 4. № 8. P. 2235–2255. <https://doi.org/10.1039/D0QM00296H>
10. Leguizamón S.C., Cook A.W., Appelhans L.N. Employing Photosensitizers for rapid olefin metathesis additive manufacturing of poly(dicyclopentadiene) // Chem. Mater. 2021. V. 33. № 24. P. 9677–9689. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.1c03298>
11. Mann M., Zhang B., Tonkin S.J., Gibson C.T., Jia Z., Hasell T., Chalker J.M. Processes for coating surfaces with a copolymer made from sulfur and dicyclopentadiene // Polym. Chem. 2022. V. 13. P. 1320–1327. <https://doi.org/10.33774/chemrxiv-2021-n91h4>
12. Keenan M.J. (Eds.). Kirk-Othmer Encyclopedia of chemical technology. Wiley & Sons. Inc. Hoboken: New York, 2001. V. 24. P. 540.
13. Worzakowska M. Novel DCPD-modified polyester containing epoxy groups: thermal, viscoelastic, and mechanical properties of their wood flour filled copolymers // Polym. Bull. 2012. V. 68. P. 775–787. <https://doi.org/10.1007/s00289-011-0585-x>
14. Khan A., Ali S.S., Chodimella V.P., Farooqui S.A., Anand M., Sinha A.K. Catalytic conversion of dicyclopentadiene into high energy density fuel: a brief review // Ind. Eng. Chem. Res. 2021. V. 60. P. 1977–1988. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c06168>
15. Zhang Z., Liu R., Li W., Liu Y., Pei Z., Qiu J., Wang S. Frontal polymerization-assisted 3D printing of short carbon fibers/dicyclopentadiene composites // J. Manuf. Process. 2021. V. 71. P. 753–762. <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2021.10.014>
16. Behr A., Manz V., Lux A., Ernst A. Highly Selective Mono-hydrogenation of dicyclopentadiene with Pd-nanoparticles // Catal. Lett. 2013. V. 143. № 3. P. 241–245. <https://doi.org/10.1007/s10562-013-0960-3>
17. Skála D., Hanika J. Dicyclopentadiene hydrogenation in trickle-bed reactor under forced periodic control // Chem. Papers. 2008. V. 62. № 2. P. 215–218. <https://doi.org/10.2478/s11696-008-0013-3>
18. Hao M., Yang B., Wang H., Liu G., Qi S. Kinetics of liquid phase catalytic hydrogenation of dicyclopentadiene over Pd/C catalyst // J. Phys. Chem. A. 2010. V. 114. № 11. P. 3811–3817. <https://doi.org/10.1021/jp9060363>

19. Верецагина Н.В., Антонова Т.Н., Копушкина Г.Ю., Абрамов И.Г. Кинетика насыщения и относительная реакционная способность двойных связей алициклических диенов в процессе гидрирования // Кинетика и катализ. 2017. Т. 58. № 3. С. 266–273. <https://doi.org/10.7868/S0453881117030133> [Vereshchagina N.V., Antonova T.N., Kopushkina G.Yu., Abramov I.G. // *Kin. Catal.* 2017. V. 58. P. 255–261. <https://doi.org/10.1134/S0023158417030120>].
20. Бермешев М.В., Антонова Т.Н., Шангареев Д.Р., Данилова А.С., Пожарская Н.А. Селективное каталитическое гидрирование алициклических диенов водородом в жидкой фазе // Нефтехимия. 2018. V. 58. С. 580–587 [Bermeshev M.V., Antonova T.N., Shangareev D.R., Danilova A.S., Pozharskaya N.A. // *Petrol. Chemistry*. 2018. V. 58. P. 869–875. <https://doi.org/10.1134/S0028242118050039>].
21. Chung S.H., Park G.H., Schukkink N., Lee H., Shiju N.R. Structure-sensitive epoxidation of dicyclopentadiene over TiO₂ catalysts // *Chem. Commun.* 2023. V. 59. P. 756–759. <https://doi.org/10.1039/D2CC05305E>
22. Антонова Т.Н., Абрамов И.А., Фельдблюм В.Ш., Абрамов И.Г., Данилова А.С. Каталитическое гидрирование дициклопентадиена в дициклопентен в жидкой фазе // Нефтехимия. 2009. Т. 49. № 5. С. 386–388 [Antonova T.N., Abramov I.A., Feldblyum V.Sh., Abramov I.G., Danilova A.S. // *Petrol. Chemistry*. 2009. V. 49. № 5. P. 366–368. <https://doi.org/10.1134/S0965544109050041>].
23. Liu G., Mi Z., Wang Li, Zhang X. Kinetics of dicyclopentadiene hydrogenation over Pd/Al₂O₃ catalyst // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2005. V. 44. P. 3846–3851. <https://doi.org/10.1021/ie0487437>
24. Zou J.-J., Zhang X., Kong J., Wang L., Zou J.-J., Zhang X., Kong J., Wang L. Hydrogenation of dicyclopentadiene over amorphous nickel alloy catalyst SRNA-4 // *Fuel*. 2008. V. 87. P. 3655–3659. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2008.07.006>
25. Замалютин В.В., Рябов А.В., Ничуговский А.И., Скрыбина А.Ю., Ткаченко О.Ю., Флид В.Р. Особенности гетерогенно-каталитического гидрирования 5-винил-2-норборнена // Изв. АН. Сер. хим. 2022. С. 70–75 [Zamalyutin V.V., Ryabov A.V., Nichugovskii A.I., Skryabina A.Yu., Tkachenko O.Yu., Flid V.R. // *Russ. Chem. Bull.* 2022. V. 71. P. 70–75. <https://doi.org/10.1007/s11172-022-3378-5>].
26. Замалютин В.В., Рябов А.В., Соломаха Е.А., Кацман Е.А., Флид В.Р., Ткаченко О.Ю., Шпынева М.А. Жидкофазное гетерогенное гидрирование дициклопентадиена // Изв. АН. Сер. хим. 2022. Т. 71. С. 1204–1208 [Zamalyutin V.V., Ryabov A.V., Solomakhina E.A., Katsman E.A., Flid V.R., Tkachenko O.Yu., Shpinyova M.A. // *Russ. Chem. Bull.* 2022. V. 71. P. 1204–1208. <https://doi.org/10.1007/s11172-022-3521-3>].
27. Замалютин В.В., Шамсиев Р.С., Флид В.Р. Механизм каталитической миграции двойной связи в 2-винилнорборнанах // Изв. АН. Сер. хим. 2022. № 10. С. 2142–2148 [Zamalyutin V.V., Shamsiev R.S., Flid V.R. Mechanism of catalytic migration of the double bond in 2-vinylnorbornanes // *Russ. Chem. Bull.* 2022. P. 2142–2148. <https://doi.org/10.1007/s11172-022-3639-3>].
28. Замалютин В.В., Кацман Е.А., Данюшевский В.Я., Флид В.Р., Подольский В.В., Рябов А.В. // Коорд. химия. 2021. Т. 47. С. 628–634 [Zamalyutin V.V., Katsman E.A., Danyushevsky V.Y., Flid V.R., Podolskii V.V., Ryabov A.V. // *Russ. J. Coord. Chem.* 2021. T. 47. № 10. P. 695–701. <https://doi.org/10.31857/S0132344X21100091>].
29. Замалютин В.В., Кацман Е.А., Рябов А.В., Скрыбина А.Ю., Шпынева М.А., Данюшевский В.Я., Флид В.Р. Кинетическая модель и механизм гидрирования ненасыщенных карбоциклических соединений на основе норборнадиена // Кинетика и катализ. 2022. Т. 63. № 2. С. 267–276 [Zamalyutin V.V., Katsman E.A., Ryabov A.V., Skryabina A.Y., Shpinyova M.A., Danyushevsky V.Y., Flid V.R. // *Kinet. Catal.* 2022. V. 63. № 2. P. 234–242. <https://doi.org/10.31857/S0453881122020150>].
30. Menges N., Balci M. Catalyst-free hydrogenation of alkenes and alkynes with hydrazine in the presence of oxygen // *SYNLETT*. 2014. № 25. P. 671–676. <https://doi.org/10.1055/S-0033-1340554>.
31. Temkin O.N. Homogeneous catalysis with metal complexes: kinetic aspects and mechanisms. New York: Wiley. 2012. 830 p.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА АКТИВНОСТЬ ПАЛЛАДИЙ–МЕДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ КОНВЕРСИИ ЭТАНОЛА В БУТАНОЛ

© 2023 г. С. А. Николаев^{1,*}, Д. И. Эзжеленко¹, А. В. Чистяков²,
П. А. Чистякова², М. В. Цодиков²

¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет,
Москва, 119991 Россия

² Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, 119991 Россия

*E-mail: serge2000@rambler.ru

Поступила в редакцию 27 марта 2023 г.

После доработки 26 июля 2023 г.

Принята к публикации 18 сентября 2023 г.

Изучено влияние условий синтеза на активность Pd–Cu-катализаторов конверсии этанола в бутанол. Установлено, что оптимальными условиями для формирования наиболее активной системы 0.2%Cu/0.3%Pd/Al₂O₃ являются: синтез образца пропиткой Al₂O₃ из водных растворов нитратов Pd и Cu; последовательный порядок нанесения прекурсоров металлов; суммарное содержание Pd и Cu в образце – 0.5 мас. %; мольное отношение Pd:Cu = 1:1; температура восстановления катализатора – 200°C. На основании данных ПЭМ, РФЭС, ТПД-NH₃, ТПВ-H₂, РФА и адсорбции N₂, установлено, что поверхность наиболее активного катализатора содержит частицы Pd⁰Cu⁰ со средним размером 4 ± 2 нм. Биметаллические частицы представляют собой сплав с гранецентрированной кристаллической структурой и мольным отношением Pd к Cu = 40:60.

При 275°C, активность 0.2%Cu/0.3%Pd/Al₂O₃ равна 182×10⁻⁴ моль·ч⁻¹г⁻¹. Полученное значение на несколько порядков выше значений активности катализаторов сравнения состава M₁/Al₂O₃ (M₁ = Fe, Ni, Co) и на порядок выше активности катализаторов сравнения состава M₂/Al₂O₃ (M₂ = Ru, Rh, Pt, Pd, Pt–Re, Ni–Mo).

Ключевые слова: PdCu, наночастицы, этанол, бутанол

DOI: 10.31857/S0028242123040111, **EDN:** OMKRKY

Один из перспективных процессов конверсии этанола – реакция: 2C₂H₅OH → C₄H₉OH + H₂O, приводящая к образованию бутанола, широко используемого в фармацевтике, нефтехимии и парфюмерии [1, 2].

В настоящее время разработано более 100 высокоактивных гетерогенных катализаторов синтеза бутанола из этанола, которые можно разделить на две группы: оксидные системы и нанесенные системы. Оксидные катализаторы (Mg₂AlO₆, BaO/MgO; Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂, Mg_xSeO_y и др.) эксплуатируются при температурах 400–600°C и по-

зволяют получать бутанол с выходом 15–20%. Нанесенные катализаторы (M⁰/носитель, M = Pd, Rh, Pt, Cu, Ni; носитель = MgAlO_x, Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂ и др) позволяют проводить процесс при температурах 200–300°C и с более высоким выходом бутанола (20–30%).

Известной проблемой катализаторов конверсии этанола в бутанол является их низкая стабильность работы. Изменение активности оксидных систем в ходе реакции обусловлено дезактивацией кислотно-основных центров в результате хемосорбции побочных олигомеров [1–3]. Так, авторы [3] сооб-

щали, что при 450°C высокоактивные катализаторы $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ теряли 40–50% начальной активности через 7 ч эксплуатации. Было установлено, что причиной дезактивации $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ является отложение на их поверхности тяжелых органических продуктов C_{15+} .

Низкая стабильность нанесенных катализаторов, как правило, обусловлена дезактивацией металлических центров [1, 2] за счет спекания фаз металлов и/или хемосорбции продуктов крекинга интермедиатов целевого процесса. Так, авторы [4] проводили реакцию в присутствии нанесенных катализаторов $\text{M/Al}_2\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Ru}, \text{Rh}, \text{Pt}, \text{Pd}, \text{Ni}, \text{Au}, \text{Ag}$) и показали, что выход бутанола изменяется в ряду нанесенных на оксид алюминия металлов: $\text{Ni} > \text{Au} > \text{Pd} > \text{Rh} > \text{Pt} > \text{Ru} > \text{Ag}$. При 250°C на наиболее эффективном $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ -катализаторе конверсия этанола составила 25%, а селективность по бутанолу – 80%. С течением времени в составе продуктов наблюдался рост содержания предшественников кокса (CH_4 и CO), что приводило к снижению скорости образования бутанола на $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ на 80–95% спустя всего 12 ч работы катализатора.

Другой пример высокоактивного катализатора – система $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$, которая при 275°C позволяет проводить конверсию этанола с начальной скоростью 0.7 моль·л⁻¹·ч⁻¹ [5]. Спустя 3 ч эксплуатации $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$ скорость образования бутанола снижается до 0.02 моль·л⁻¹·ч⁻¹. В ходе исследований структуры исходного и отработанного катализатора было установлено, что причиной дезактивации $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$ является блокировка активных центров Pd^0 молекулами побочного продукта (CO).

Недавно было показано, что промотирование $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$ вторым металлом M ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Zn}$) позволяет снизить сорбцию побочных продуктов на поверхности катализатора и повысить стабильность его работы на несколько порядков [6, 7]. С помощью комплекса физико-химических методов исследования, было установлено, что наиболее активными центрами промотированных систем являются входящие в состав биметаллических частиц и расположенные на поверхности носителя атомы Pd^0 ($(\text{Pd}^0\text{Cu}^0)\text{-Pd}^0\text{-Al}_2\text{O}_3$). Среди испытанных в работах [6, 7] катализаторов наибольшую активность проявил образец состава $\text{Pd-Cu/Al}_2\text{O}_3$. Его активность равна 66.2×10^{-4} моль·ч⁻¹·г⁻¹, что примерно в 2 раза выше, чем у монометаллического аналога

$\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$, и на порядок выше активности $\text{Cu/Al}_2\text{O}_3$. В 20-ти последовательных циклах тестирования по 5 ч каждый активность $\text{Pd-Cu/Al}_2\text{O}_3$ составила $(66.2 \pm 0.6) \times 10^{-4}$ моль·ч⁻¹·г⁻¹, что указывает на высокую стабильность работы катализатора.

По данным работ [6, 7] стабильный Pd-Cu -катализатор содержал 0.1 мас. % Pd и 0.06 мас. % Cu . Катализатор получали в три этапа: на первом этапе методом осаждения из щелочного раствора $\text{Pd(NO}_3)_2$ готовили $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$; на втором этапе проводили пропитку $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$ из водного раствора $\text{Cu(NO}_3)_2$; на третьем – катализатор восстанавливали водородом при 180°C. Полученный описанным выше способом биметаллический катализатор содержал частицы Cu^0 , частицы Pd^0 и частицы Pd^0Cu^0 с размером 3, 9 и 4 нм, соответственно. Относительное содержание частиц Pd^0Cu^0 составило 70%.

Известно, что химия прекурсоров металлов [8, 9], температура восстановления катализатора [10], состав наносимой фазы [11, 12] и выбор восстановителя для частиц металлов [13, 14] во многом определяют активность нанесенных катализаторов. Анализ литературных данных за последние 20 лет показал, что влияние параметров синтеза на активность $\text{Pd-Cu/Al}_2\text{O}_3$ -катализаторов конверсии этанола в бутанол не изучалось, что существенно затрудняет разработку метода получения оптимальных $\text{Pd-Cu/Al}_2\text{O}_3$ -катализаторов конверсии этанола в бутанол и доведения их до стадии промышленных испытаний.

Цель настоящей работы – установление зависимости активности $\text{Pd-Cu/Al}_2\text{O}_3$ -катализаторов конверсии этанола в бутанол от: температуры восстановления образцов; природы прекурсоров металлов и способа формирования Pd-Cu -частиц; мольного отношения Pd:Cu ; порядка нанесения металлов; суммарного содержания Pd и Cu в катализаторе; структуры оптимального Pd-Cu -катализатора с оценкой эффективности его работы в ходе сравнительных экспериментов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Носители и катализаторы

Предшественник 0.1% $\text{Pd(DP)/Al}_2\text{O}_3$ ($\text{Pd} = 0.1$ мас. %) с зародышами наночастиц Pd раз-

мером 1–3 нм готовили осаждением из щелочного раствора по методике, приведенной в [6, 7, 10].¹

В типовом синтезе 0.13 г $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($v(\text{Pd}) = 5 \times 10^{-4}$ моль) растворяли в 150 мл воды. С помощью NaOH доводили pH раствора до 7.0 и добавляли 50 г прокаленного при 350°C носителя Al_2O_3 . Смесь перемешивали при 70°C в течение 1 ч. Далее образец промывали 4 л воды, сушили при 25°C в течение 24 ч и прокаливали при 350°C в течение 1 ч.

Катализатор 0.1%Cu(IMP-i)/0.1%Pd(DP)/ Al_2O_3 готовили пропиткой предшественника 0.1%Pd(DP)/ Al_2O_3 из водного раствора нитрата Cu. Здесь и далее по тексту аббревиатура IMP означает impregnation, а i – тип прекурсора (inorganic).

В типовом синтезе к 5 г 0.1%Pd(DP)/ Al_2O_3 добавляли 5 мл водного раствора нитрата Cu ($v(\text{Cu}) = 5 \times 10^{-5}$ моль), сушили при 25°C в течение 24 ч и прокаливали при 350°C в течение 2 ч. Часть свежеприготовленного 0.1%Cu(IMP-i)/0.1%Pd(DP)/ Al_2O_3 использовали в опытах по изучению влияния температуры восстановления на активность катализатора, для чего образец восстанавливали H_2 при 50, 150, 180, 200, 250, 300, 350 и 400°C в течение 2 ч. Часть свежеприготовленного 0.1%Cu(IMP-i)/0.1%Pd(DP)/ Al_2O_3 , восстановленного H_2 при 200°C в течение 2 ч и использовали в качестве эталонного катализатора сравнения.

Катализаторы 0.2%Pd–0.1%Cu(IMP-bim)/ Al_2O_3 и 0.4%Pd–0.2%Cu(IMP-bim)/ Al_2O_3 готовили пропиткой Al_2O_3 раствором гетероатомного ацетатного комплекса Pd–Cu в метаноле [15].

Образец 0.2%Cu(IMP-ac)/0.3%Pd(IMP-ac) получали пропиткой Al_2O_3 : сначала из раствора ацетилацетоната Pd в хлороформе, а затем из раствора ацетилацетоната Cu в хлороформе.

Образец 0.3%Pd(IMP-i)/0.2%Cu(IMP-i)/ Al_2O_3 получали пропиткой Al_2O_3 : сначала водным раствором нитрата Cu, а затем водным раствором нитрата Pd.

Образец 0.3%Pd+0.2%Cu(IMP-i)/ Al_2O_3 получали пропиткой Al_2O_3 водным раствором, содержащим нитрат Pd и нитрат Cu.

Катализаторы Cu(IMP-i)/Pd(IMP-i)/ Al_2O_3 с различным содержанием металлов получали последовательной пропиткой носителя сначала водным раствором нитрата Pd, а затем нитрата Cu.

Катализаторы M(IMP-i)/ Al_2O_3 (M = Ru, Rh, Pt, Pd, Fe, Ni, Co) с массовым содержанием металлов 0.2–0.3%, готовили пропиткой носителя водным раствором соответствующих нитратов металлов.

Катализаторы сравнения: 0.3%Pt–0.3%Re/ Al_2O_3 (марка РБ-35ЮКА) и 5%Ni–10%Mo/ Al_2O_3 (марка СГК-5) были приобретены в ОАО «АЗКиОС». Перед использованием катализаторы восстанавливали H_2 при 200°C в течение 2 ч.

Методы изучения структуры катализаторов

Адсорбционные измерения проводили на приборе «NOVA 2000» (Quantachrome Instruments, США). Перед исследованием образцы дегазировали при 300°C в течение 2 ч, помещали в прибор и записывали изотермы адсорбции и десорбции азота. Расчет удельной поверхности ($S_{\text{ВЕТ}}$) осуществляли по изотермам адсорбции в интервале $p/p_0 = 0.05$ –0.3 с помощью уравнения Брунауэра–Эммета–Теллера. Относительная погрешность определения $S_{\text{ВЕТ}}$ составляла 7–10%.

Для построения дифференциальных кривых (ДКР) использовали изотерму десорбции азота и уравнение Баррета–Джойнера–Халенды. При расчетах применяли программное обеспечение, входящее в комплектацию прибора. Основной размер пор (D) определяли из ДКР. Относительная погрешность определения D составляла 10–14%.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на приборе Bruker D8 (Bruker Optik GmbH, Германия). Запись данных вели в диапазоне 2θ от 20 до 80° с шагом 0.02°. Для идентификации рефлексов использовали заводскую базу данных PDF.

Кислотность образцов измеряли с помощью температурно-программированной десорбции NH_3 (ТПД- NH_3) на приборе УСГА-101 (Новокуйбышевский завод катализаторов, Россия). Для этого 0.2 г образца помещали в кварцевый реактор и прокаливали в токе He (скорость подачи – 20 мл/мин) при температуре 400°C в течение 1 ч. Реактор охлаждали до 25°C и насыщали образец парами аммиака в течение 30 мин. Адсорбирован-

¹ Здесь и далее по тексту аббревиатура DP означает deposition-precipitation.

ный физически аммиак удаляли прокаливанием в токе He при 100°C в течение 1 ч. Затем проводили линейный нагрев образца со скоростью 8°C/мин до 750°C в потоке гелия (30 мл/мин). Выделяющийся аммиак регистрировали детектором по теплопроводности. Расчет кислотности образца проводили отнесением количества выделившегося аммиака к массе навески образца. Погрешность определения кислотности составила $\pm 7\%$.

Температурно-программированное восстановление катализаторов водородом проводили на анализаторе хемосорбции УСГА-101 (Новокуйбышевский завод катализаторов, Россия). Навеску невосстановленного образца массой 0.1 г помещали в кварцевый реактор и прокаливали в токе аргона (скорость подачи – 20 мл/мин) при температуре 400°C в течение 1 ч. Образец охлаждали до 60°C, замещали ток аргона на смесь (5%Н₂ + 95%Аг, скорость подачи 30 мл/мин) и осуществляли нагрев образца со скоростью 10°C/мин. Поглощение водорода регистрировали детектором по теплопроводности.

Микрофотографии восстановленных образцов получали с помощью метода просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на приборе JEOL JEM 2100F/UHR (JEOL, Япония) с разрешающей способностью 0.1 нм. Средний размер частиц определяли обработкой данных по 200–250 частицам. Идентификацию состава частиц проводили с помощью энергодисперсионного анализа (ЭДА) на приборе JED-2300.

Рентгеновские фотоэлектронные спектры палладия регистрировали на спектрометре Axis Ultra DLD (Kratos, Великобритания) с использованием монохроматического AlK_α-излучения (1486.6 эВ). Запись спектров производили с использованием электронной пушки для компенсации статического заряда на гранулах катализатора. Спектры регистрировали с энергией пропускания анализатора 40 эВ с шагом 0.1 эВ. Для калибровки шкалы энергии использовали Au-фольгу с энергией связывания электронов Au 4f_{7/2} = (83.96 ± 0.03) эВ.

Каталитическая конверсия этанола в бутанол

Каталитические тесты проводили на установке Parr 5000 Series при подобранной ранее оптимальной температуре 275°C [6, 7]. В стандартном опыте

в реактор помещали 30 мл этанола и 5 г катализатора. Реактор продували Аг, нагревали до 275°C и проводили перемешивание смеси при 1200 об/мин. Спустя 5 ч отключали перемешивание и нагрев, вскрывали реактор и проводили отбор проб газовой смеси и жидкой фракции продуктов. Газообразные углеводороды C₁–C₄ анализировали на хроматографе Кристалл-4000М («Мета-хром», Россия), детектор ПИД, колонка HP-PL0T; CO, CO₂ и Н₂ – на хроматографе Кристалл-4000 («Мета-хром», Россия), детектор по теплопроводности, колонка СКТ). Состав жидких органических продуктов определяли на приборах MSD 6973 («Agilent Technologies», США, ПИД, колонка HP-5MS) и Automass-150 («Delsi Nermag», Франция, ПИД, колонка CPSil-5) с EI = 70 эВ. Содержание жидких органических веществ определяли на приборе Varian 3600 («Varian», США), ПИД, колонка Хроматэк SE-30, внутренний стандарт – *n*-октан.

Активность катализаторов рассчитывали по формуле:

$$A = v(C_4H_9OH) \cdot \tau^{-1} \cdot m^{-1},$$

где $v(C_4H_9OH)$ – количество образованного в ходе реакции бутанола, моль; τ – время реакции, ч; m – масса навески катализатора, г. Относительная погрешность измерения активности составляет $\pm 8\%$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Зависимость активности катализаторов от условий из синтеза

Температура восстановления. Влияние температуры восстановления предшественника катализатора на состав нанесенных Pd–Cu-частиц и их активность в конверсии этанола изучали на катализаторе 0.1%Cu(IMP-i)/0.1%Pd(DP)/Al₂O₃, полученном с помощью пропитки и ионного обмена из нитратов Pd и Cu [6, 7]. Результаты приведены на рис. 1. Видно, что зависимость активности катализатора от температуры восстановления его предшественника носит экстремальный характер. Природа наблюдаемой зависимости выявлена с помощью ПЭМ-исследований, основные результаты которых приведены на рис. 2а–г и рис. 3.

Из рис. 2а видно, что в невосстановленном катализаторе нанесенные частицы имеют мало-

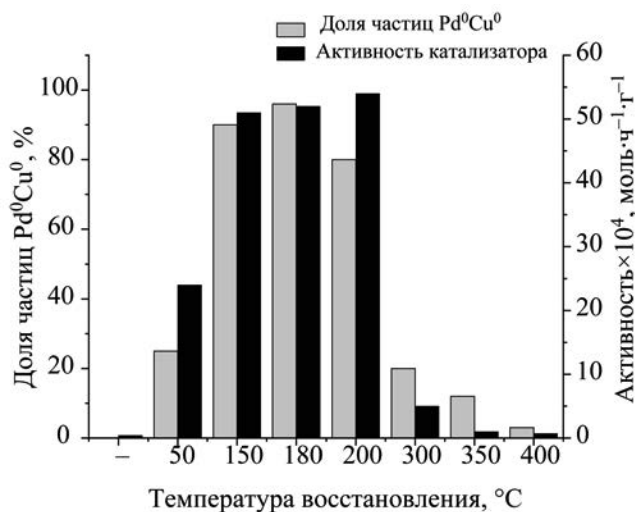


Рис. 1. Активность по бутанолу и доля частиц Pd⁰Cu⁰ регулярного строения в 0.1%Cu(IMP-i)/0.1%Pd(DP)/Al₂O₃-катализаторе, как функция от температуры восстановления катализатора.

активный состав (PdO)_n–(CuO_x)_m, поэтому формируемые на поверхности катализатора центры (PdO)_n–(CuO_x)_m–Al₂O₃ обладают низкой активностью (0.1×10⁻⁴ моль·ч⁻¹·г⁻¹, рис. 1). При 50°C начинается процесс восстановления (PdO)_n–(CuO_x)_m, что приводит к формированию и росту концентрации высокоактивных частиц Pd⁰Cu⁰ регулярного строения и средним размером 4 нм (рис. 2б и 3). По результатам обработки серии карт ПЭМ-ЭДА установлено, что их доля возрастает с 0 до 25%. Одновременно с этим увеличивается число наиболее активных и стабильных центров реакции (Pd⁰Cu⁰)–Pd⁰–Al₂O₃ и активность образца увеличивается до 24×10⁻⁴ моль·ч⁻¹·г⁻¹. При 150–200°C доля Pd⁰Cu⁰ частиц регулярного строения увеличивается до 75–95% и активность катализатора достигает максимальных значений (55 ± 2)×10⁻⁴ моль·ч⁻¹·г⁻¹ (рис. 1).

При повышении температуры восстановления до 300°C атомы меди начинают выходить из объема частиц сплава Pd⁰Cu⁰, образуя при этом малоактивные структуры Pd_(ядро)Cu_(оболочка) (рис. 2в).

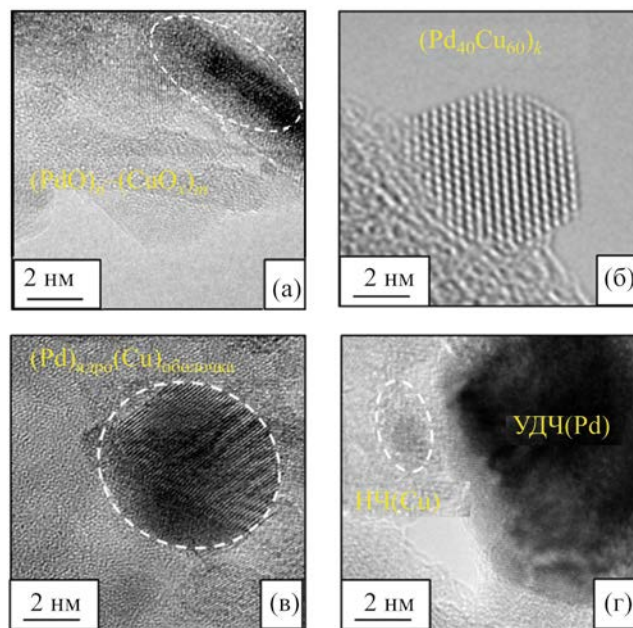


Рис. 2. Микрофотографии ПЭМ биметаллических частиц катализатора 0.1%Cu(IMP-i)/0.1%Pd(DP)/Al₂O₃: а – не восстановленный катализатор; б – катализатор, восстановленный при 50–200°C; в – катализатор, восстановленный при 300°C; г – катализатор, восстановленный при 350°C. УДЧ – ультрадисперсная частица, НЧ – наночастица.

В результате доля частиц Pd⁰Cu⁰ уменьшается до 20%, а активность катализатора снижается до 5×10⁻⁴ моль·ч⁻¹·г⁻¹ (рис. 1). При восстановлении предшественника катализатора при температуре свыше 350°C происходит сегрегация частиц сплава (рис. 2г) с образованием крупных и быстро дезактивируемых частиц Pd⁰ [7] и малоактивных частиц Cu⁰ [7]. В результате процесс синтеза бутанола практически останавливается (рис. 1). Таким образом, для формирования в Pd–Cu-катализаторе высокой плотности наиболее активных частиц Pd⁰Cu⁰ необходимо использовать температуру восстановления в области 150–200°C. Исходя из рис. 1 оптимальной температурой восстановления, при которой проявляется максимальная активность Pd–Cu-катализатора, является 200°C.

Методы нанесения Pd и Cu. Для исследования влияния способа нанесения Pd и Cu на активность PdCu-систем с помощью методов мокрой химии были получены образцы катализаторов, восстановленные при определенной ранее оптимальной температуре (200°C). Активность образцов пред-

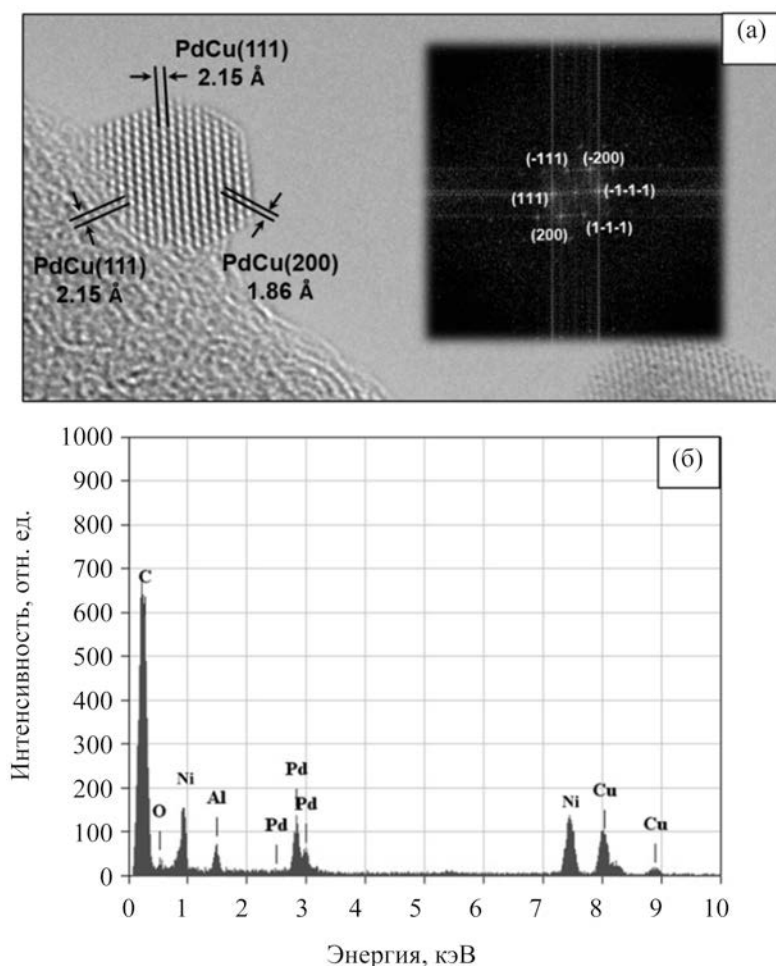


Рис. 3. Микрофотография ПЭМ-ВР высокоактивных Pd–Cu-частиц регулярного строения в катализаторе 0.1%Cu(IMP-i)/0.1%Pd(DP)/Al₂O₃: а – с паттерном дифракции электронов; б – спектр ЭДА Pd–Cu-частиц.

ставлена на рис. 4а–ж вместе с измеренной в предыдущем разделе активностью катализатора состава 0.1%Cu(IMP-i)/0.1%Pd(DP)/Al₂O₃. Образцы катализаторов, в которых фазы Pd–Cu были сформированы в порах носителя методом пропитки из раствора гетероатомного ацетатного комплекса Pd–Cu в метаноле, показали меньшую активность по бутанолу, чем реперный катализатор 0.1%Cu(IMP-i)/0.1%Pd(DP)/Al₂O₃, который был сформирован с использованием водных растворов нитратов палладия и меди (рис. 4а–в). Относительно низкая активность полученных из органического предшественника систем, по-видимому, обусловлена большим размером формируемых Pd–Cu-частиц (рис. 4а и 4б). Некоторый вклад в снижение активности образцов 0.2%Pd–0.1%Cu(IMP-bim)/Al₂O₃ и

0.4%Pd–0.2%Cu(IMP-bim)/Al₂O₃ так же может вносить сорбция на поверхности носителя продуктов разложения ацетатного комплекса и органического растворителя. Последнее приводит к снижению доступных для катализа кислых центров Al³⁺, на которых протекает промежуточная реакция целевого процесса (конденсация этанала в бутаналь [1, 6, 7]).

Образец 0.2%Cu(IMP-ac)/0.3%Pd(IMP-ac)/Al₂O₃ (рис. 4г), полученный пропиткой Al₂O₃ сначала раствором ацетилацетоната Pd в хлороформе, а затем раствором ацетилацетонлата Cu в хлороформе, продемонстрировал несколько более высокую активность по бутанолу, чем эталонный катализатор 0.1%Cu(IMP-i)/0.1%Pd(DP)/Al₂O₃ (рис. 4в). По данным ПЭМ, средний размер частиц в

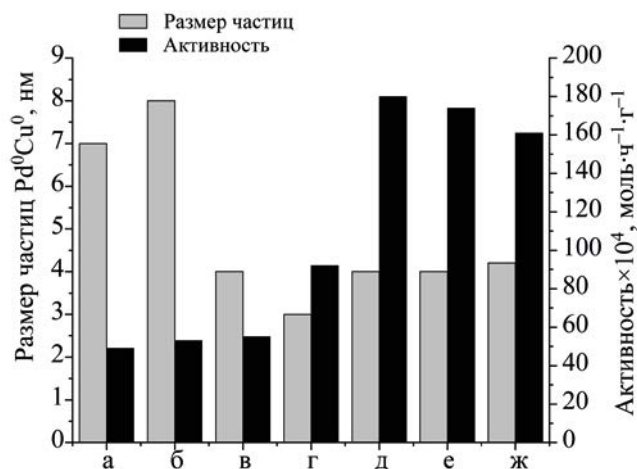


Рис. 4. Активность по бутанолу и размер биметаллических частиц в Pd–Cu-катализаторах, полученных с использованием различных методов, прекурсоров металлов и порядка нанесения металлов: а – 0.2%Pd–0.1%Cu(IMP-bim)/Al₂O₃ (пропитка Al₂O₃ раствором ацетатного комплекса Pd–Cu в метаноле); б – 0.4%Pd–0.2%Cu(IMP-bim)/Al₂O₃ (пропитка Al₂O₃ раствором ацетатного комплекса Pd–Cu в метаноле); в – 0.1%Cu(IMP-i)/0.1%Pd(DP)/Al₂O₃ (пропитка 0.1%Pd(DP)/Al₂O₃* водным раствором нитрата Cu); г – 0.2%Cu(IMP-ac)/0.3%Pd(IMP-ac)/Al₂O₃ (пропитка Al₂O₃: сначала раствором ацетилацетоната Pd в хлороформе, а затем раствором ацетилацетоната Cu в хлороформе); д – 0.2%Cu(IMP-i)/0.3%Pd(IMP-i)/Al₂O₃ (пропитка Al₂O₃: сначала водным раствором нитрата Pd, а затем водным раствором нитрата Cu); е – 0.3%Pd(IMP-i)/0.2%Cu(IMP-i)/Al₂O₃ (пропитка Al₂O₃: сначала водным раствором нитрата Cu, а затем водным раствором нитрата Pd); ж – 0.3%Pd+0.2%Cu(IMP-i)/Al₂O₃ (пропитка Al₂O₃ водным раствором, содержащим нитрат Cu и Pd).

0.2%Cu(IMP-ac)/0.3%Pd(IMP-ac)/Al₂O₃ составил 3 нм, что меньше чем в 0.1%Cu(IMP-i)/0.1%Pd(DP)/Al₂O₃, поэтому наблюдаемый рост активности 0.2%Cu(IMP-ac)/0.3%Pd(IMP-ac)/Al₂O₃ можно объяснить ростом числа активных металлических центров реакции.

Наибольшую активность среди всех образцов показали катализаторы, в которых Pd–Cu-частицы были сформированы в порах носителя пропиткой носителя из водных растворов нитратов Pd и Cu (рис. 4д–ж). Несмотря на одинаковый размер частиц их активность оказалась в 3 раз выше, чем у эталонного 0.1%Cu(IMP-i)/0.1%Pd(DP)/Al₂O₃

(рис. 4в и 4д–ж). Полученный результат вероятно обусловлен отсутствием модификации поверхности носителя раствором щелочи, который использовался при синтезе 0.1%Cu(IMP-i)/0.1%Pd(DP)/Al₂O₃, что позволило сохранить значительное число необходимых для альдольной конденсации этаноля центров Al³⁺.

Порядок нанесения Pd и Cu. После установления оптимальной температуры восстановления и метода синтеза Pd–Cu-частиц было изучено влияние порядка нанесения прекурсоров металлов на активность катализаторов. Результаты исследования приведены на рис. 4д–ж.

Из приведенных данных видно, что активности образцов с последовательным нанесением металла из водных растворов соответствующих нитратов (0.2%Cu(IMP-i)/0.3%Pd(IMP-i)/Al₂O₃ и 0.3%Pd(IMP-i)/0.2%Cu(IMP-i)/Al₂O₃) составляют $(178 \pm 2) \times 10^{-4}$ моль·ч⁻¹·г⁻¹. В то же время при совместном нанесении металлов эффективность PdCu катализатора уменьшается примерно на 10%.

Снижение активности при совместном нанесении металлов можно объяснить спецификой процессов формирования биметаллических частиц в образцах. При последовательном нанесении металлов формирование биметаллических частиц происходит в ходе селективной сорбции прекурсора одного металла на заранее сформированные зародыши частиц второго металла (процесс детально описан в работе [16]). В результате доля биметаллических частиц в катализаторах 0.3%Pd(IMP-i)/0.2%Cu(IMP-i)/Al₂O₃ и 0.2%Cu(IMP-i)/0.3%Pd(IMP-i)/Al₂O₃ высокая: по данным ПЭМ-ЭДА настоящей работы, было показано, что относительное содержание биметаллических частиц в образцах составляет 90±4%. При совместном нанесении двух металлов формирование биметаллических частиц в катализаторе происходит более спонтанно, и их доля снижается – из полученных нами данных ПЭМ-ЭДА видно, что относительное содержание биметаллических частиц в образце 0.3%Pd+0.2%Cu(IMP-i)/Al₂O₃ составляет 77% от общего числа всех частиц). Поэтому оптимальным порядком нанесения металлов является последовательное осаждение Pd и Cu методом пропитки из водных растворов соответствующих нитратов.

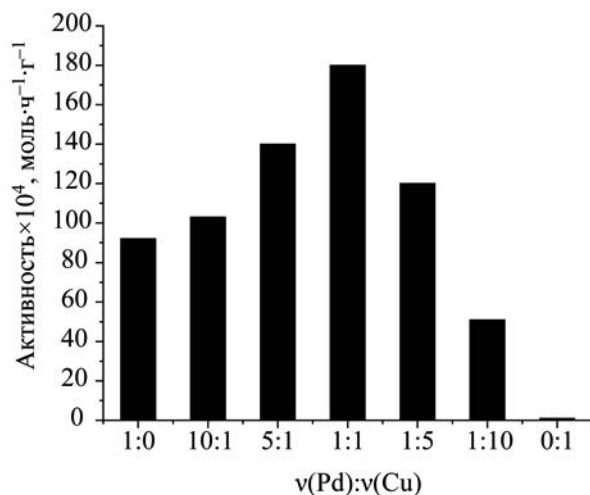


Рис. 5. Активность по бутанолу катализаторов Cu(IMP-i)/Pd(IMP-i)/Al₂O₃ с различным мольным отношением Pd:Cu. Содержание Pd = 0.3 мас. %.

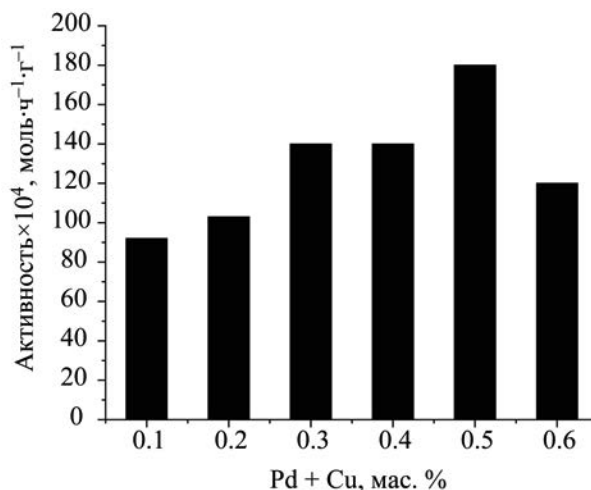


Рис. 6. Активность по бутанолу катализаторов Cu(IMP-i)/Pd(IMP-i)/Al₂O₃ с различным суммарным содержанием Pd и Cu. Мольное отношение Pd : Cu = 1 : 1.

Мольное отношение Pd:Cu. Активности по бутанолу серии катализаторов Cu(IMP-i)/Pd(IMP-i)/Al₂O₃ с различным мольным отношением Pd:Cu и фиксированным содержанием палладия (0.3 мас. %) приведены на рис. 5. Из него видно, что зависимость активности по бутанолу от мольного отношения Pd:Cu в катализаторах носит экстремальный характер. При увеличении параметра Pd:Cu с 1:0 до примерно 1:1 – активность систем резко возрастает, что обусловлено формированием на поверхности носителя все большего количества биметаллических частиц. По данным ПЭМ-ЭДА настоящей работы показано, что относительное содержание биметаллических частиц в наиболее активном образце 0.3%Cu(IMP-i)/0.2%Pd(IMP-i)/Al₂O₃ составляет 94%.

Дальнейший рост мольного отношения Pd:Cu с 1:1 до 0:1, напротив, приводит к снижению активности катализатора. Наблюдаемую зависимость можно объяснить формированием на поверхности биметаллических частиц слоя из атомов меди, который приводит к конверсии высокоактивных частиц Pd⁰Cu⁰ регулярного строения в малоактивные структуры Pd_(ядро)Cu_(оболочка) (рис. 2в). Из полученных данных следует, что оптимальное мольное отношение Pd:Cu в катализаторе должно быть близким к 1:1.

Массовое содержание Pd и Cu. Активности по бутанолу серии катализаторов Cu(IMP-i)/Pd(IMP-i)/

Al₂O₃ с различным весовым содержанием металлов и фиксированным мольным отношением Pd:Cu (1:1) приведены на рис. 6. Из него видно, что с увеличением суммарного содержания металлов от 0.1 до 0.5 мас. % активность катализатора возрастает примерно в 2 раза.

Наблюдаемый результат обусловлен тривиальным увеличением плотности биметаллических частиц на поверхности носителя и, как следствие, увеличения числа активных центров (Pd⁰Cu⁰)_n–Pd–Al₂O₃ в реакционной среде. Дальнейшее увеличение содержания металлов (свыше 0.6 мас. %) ведет к снижению активности катализатора. Снижение активности высокопроцентных катализаторов можно объяснить двумя факторами:

- значительное увеличение весового содержания металлов приводит к формированию на поверхности носителя избытка металлсодержащих частиц, что приводит к снижению необходимых для катализа активных центров Al₂O₃;

- с ростом массового содержания металлов интенсифицируются процессы спекания НЧ металлов в малоактивные агломераты, что также приводит к снижению скорости целевого процесса. Из представленных данных следует, что оптимальным содержанием металлов, обеспечивающим высокий выход бутанола, является 0.5 мас. %.

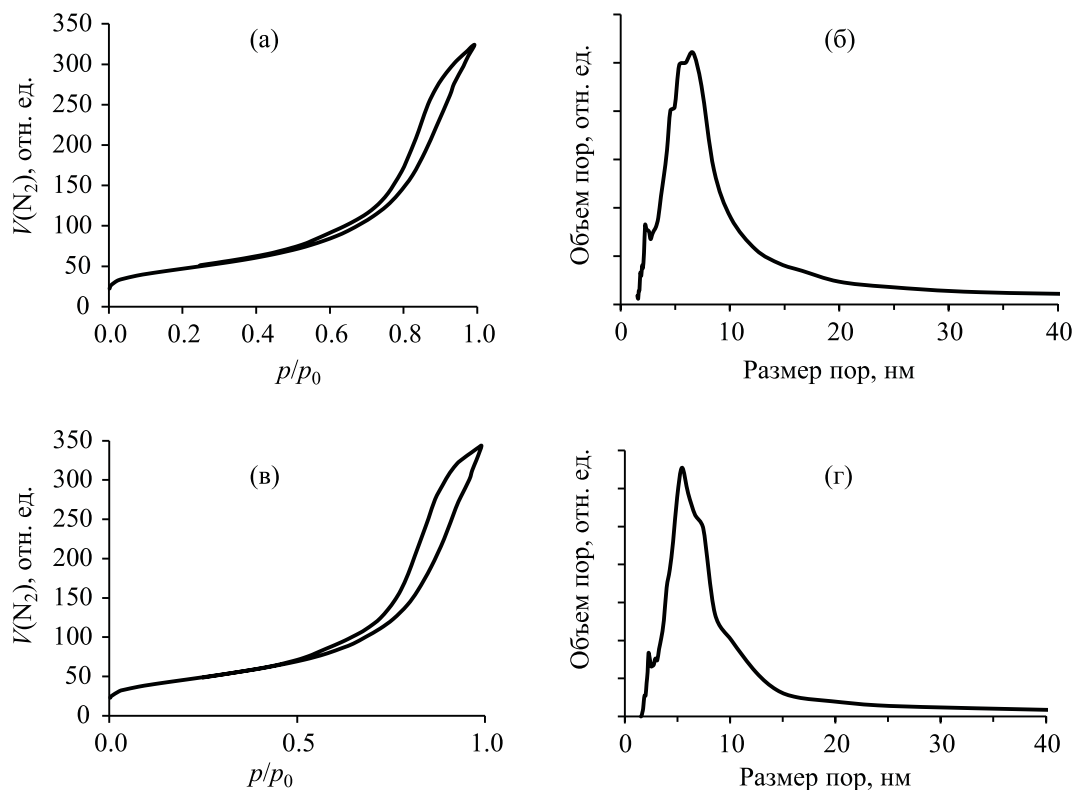


Рис. 7. Изотермы адсорбции и десорбции азота и дифференциальная кривая распределения объема пор по размерам: а и б – для Al_2O_3 ; в и г – для катализатора $0.2\%\text{Cu(IMP-i)}/0.3\%\text{Pd(IMP-i)}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Структура оптимального образца $0.2\%\text{Cu(IMP-i)}/0.3\%\text{Pd(IMP-i)}/\text{Al}_2\text{O}_3$

По итогам описанных в предыдущих разделах исследований были выбраны оптимальные условия для синтеза наиболее активного $\text{Pd-Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализатора: метод нанесения Pd и Cu – пропитка; прекурсоры – $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$; суммарное содержание металлов – 0.5 мас.%; отношение $\text{Pd}:\text{Cu} = 1:1$; последовательный порядок нанесения металлов; $T_{\text{восст}} = 200^\circ\text{C}$. Структура образца была исследована комплексом физико-химических методов, результаты которых приведены ниже на рис. 7–12.

Низкотемпературная адсорбция азота. Изотермы адсорбции и десорбции азота на Al_2O_3 приведены на рис. 7а. Видно, что изотермы образуют петлю капиллярно-конденсационного гистерезиса, что указывает на наличие у оксида алюминия пористой структуры. По классификации Де Бура [17] форма петли гистерезиса близка к типу А, который характерен для материалов с цилиндрическими порами.

Дифференциальная кривая распределения объема пор по размерам (ДКР) для Al_2O_3 приведена на рис. 7б. Видно, что размер пор находится в интервале от 2 до 25 нм, что позволяет отнести Al_2O_3 к мезопористым материалам. Максимум ДКР приходится на поры размером 7.4 нм. Рассчитанная из экспериментальных данных величина удельная поверхность по БЭТ равна $163 \text{ м}^2/\text{г}$.

Изотермы адсорбции и десорбции азота на $0.2\%\text{Cu(IMP-i)}/0.3\%\text{Pd(IMP-i)}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (рис. 7в), а также ДКР (рис. 7г) имеют схожий с Al_2O_3 вид (рис. 7а и 7б). Удельная поверхность по БЭТ биметаллического катализатора равна $162 \text{ м}^2/\text{г}$, что близко к значению поверхности Al_2O_3 . Максимум ДКР для катализатора приходится на поры размером 7.2 нм, что немного меньше, чем в оксиде алюминия (рис. 7б). Наблюдаемое смещение максимума в ДКР сторону меньших значений, вероятно, обусловлено сужением пор при формировании в них наночастиц металлов.

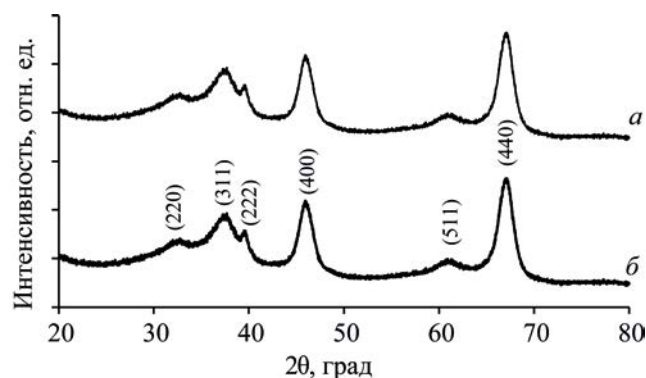


Рис. 8. Дифрактограммы: *a* – Al_2O_3 ; *б* – $0.2\%\text{Cu(IMP-i)}/0.3\%\text{Pd(IMP-i)}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

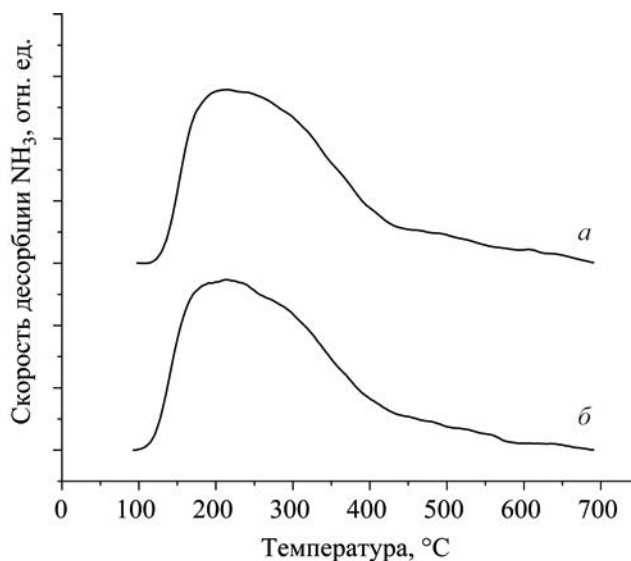


Рис. 9. Профили ТПД- NH_3 : *a* – Al_2O_3 ; *б* – $0.2\%\text{Cu(IMP-i)}/0.3\%\text{Pd(IMP-i)}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Из сравнения текстурных параметров Al_2O_3 и $0.2\%\text{Cu(IMP-i)}/0.3\%\text{Pd(IMP-i)}/\text{Al}_2\text{O}_3$ видно, что в ходе синтеза катализатора структура носителя не претерпевает существенных изменений. Полученный результат объясняется малым весовым содержанием наносимых на поверхность Al_2O_3 металлов.

Рентгенофазовый анализ. Дифрактограммы Al_2O_3 и $0.2\%\text{Cu(IMP-i)}/0.3\%\text{Pd(IMP-i)}/\text{Al}_2\text{O}_3$ приведены на рис. 8а и 8б. На дифрактограммах обоих образцов присутствуют рефлексы при 32.4 , 37.5 , 39.5 , 46.0 , 61.1 и 66.8° , которые указывают на наличие граней (220), (311), (222), (400), (511) и (440) гамма- Al_2O_3 (карта JCPDS № 29-0063). В ходе РФА-анализа катализатора $0.2\%\text{Cu(IMP-i)}/0.3\%\text{Pd(IMP-i)}/\text{Al}_2\text{O}_3$ не обнаружено рефлексов от граней Pd, PdO, Cu, CuO и сплавов Pd–Cu. Полученный результат является довольно типичным при исследовании нанесенных катализаторов [7, 15]. Отсутствие рефлексов от фаз металлов можно объяснить высокой дисперсностью металлических частиц и/или относительно низким содержанием металла в катализаторе [10].

Температурно-программируемая десорбция NH_3 . Профили ТПД- NH_3 для Al_2O_3 и $0.2\%\text{Cu(IMP-i)}/0.3\%\text{Pd(IMP-i)}/\text{Al}_2\text{O}_3$ приведены на рис. 9а и 9б). Широкий пик при температурах

$200\text{--}300^\circ\text{C}$ указывает на наличие в обоих образцах центров со слабыми и промежуточными по силе кислотными свойствами [18]. Рассчитанная из экспериментальных данных кислотность Al_2O_3 и $0.2\%\text{Cu(IMP-i)}/0.3\%\text{Pd(IMP-i)}/\text{Al}_2\text{O}_3$ равна 230 и 217 мкмоль/г, соответственно. Наблюдаемое уменьшение кислотности в случае Pd–Cu-катализатора обусловлено блокировкой кислых центров носителя наночастицами металлов. Стоит отметить, что эффект снижения кислотности катализатора незначительный и составляет 6%.

Температурно-программируемое восстановление. Профили ТПВ- H_2 невосстановленного $0.2\%\text{Cu(IMP-i)}/0.3\%\text{Pd(IMP-i)}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и его монометаллических аналогов ($0.2\%\text{Cu(IMP-i)}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $0.3\%\text{Pd(IMP-i)}/\text{Al}_2\text{O}_3$) приведены на рис. 10а–10в. На профилях всех образцов присутствует широкий пик в области $400\text{--}500^\circ\text{C}$, который обусловлен десорбцией воды, выделяющейся при нагреве с поверхности Al_2O_3 . Так же на всех профилях присутствуют пики в области $600\text{--}900^\circ\text{C}$, которые относятся к восстановлению примесей оксидов переходных металлов (Fe, Mn, Cr), содержащихся на поверхности носителя (ТУ 6-68-188-2004).

В силу специфики прибора ТПВ- H_2 измерения могли проводиться в интервале от 70 до 1000°C , что существенно выше температуры восстано-

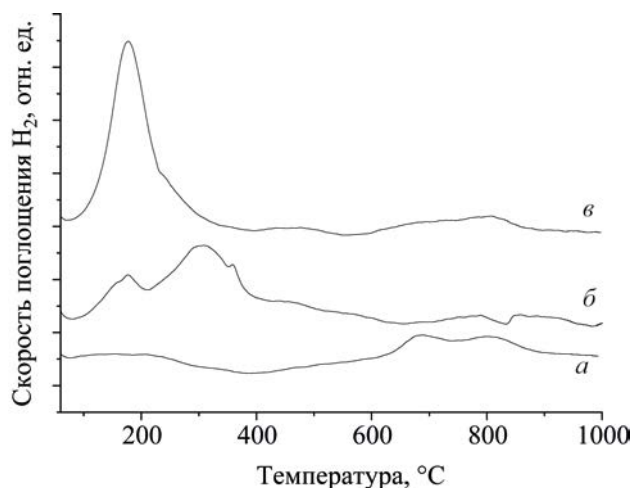


Рис. 10. Профили ТПВ- H_2 не восстановленных образцов: *а* – 0.3%Pd(IMP-i)/ Al_2O_3 ; *б* – 0.2%Cu(IMP-i)/ Al_2O_3 ; *в* – 0.2%Cu(IMP-i)/0.3%Pd(IMP-i)/ Al_2O_3 .

ния катионов палладия [19], поэтому на профиле ТПВ- H_2 невосстановленного 0.3%Pd(IMP-i)/ Al_2O_3 (рис. 10*а*) характерного пика восстановления Pd^{2+} в области 30–50°C не наблюдается.

На профиле ТПВ- H_2 невосстановленного 0.2%Cu(IMP-i)/ Al_2O_3 (рис. 10*б*) присутствует пик в области 180–200°C и 200–400°C, соответственно. В литературе можно встретить несколько интерпретаций такого профиля ТПВ- H_2 Cu-катализаторов. Первая подразумевает наличие в образце нано- и ультрадисперсных частиц оксидов меди, которые восстанавливаются при ≈ 200 и ≈ 300 °C. Средний размер частиц в 0.2%Cu(IMP-i)/ Al_2O_3 равен 4 ± 1 нм [7], поэтому первая интерпретация малоприменима для описания структуры 0.2%Cu(IMP-i)/ Al_2O_3 . Вторая интерпретация подразумевает наличие в катализаторе оксида CuO, а пики в профиле ТПВ- H_2 формируются в ходе реакций: $CuO \rightarrow Cu_2O$ (≈ 200 °C); $Cu_2O \rightarrow Cu$ (≈ 300 °C) [20]. Так же существует интерпретация, которая предполагает восстановление сначала поверхностных, а затем объемных атомов частиц CuO. Две последние трактовки могут быть использованы

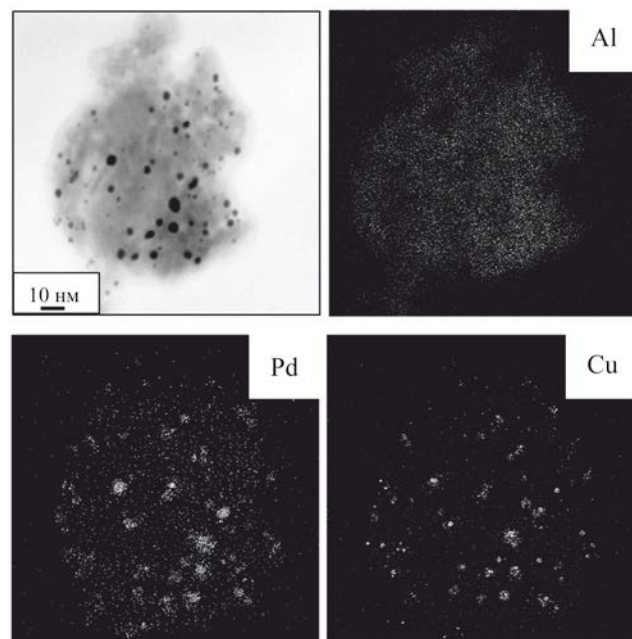


Рис. 11. Микрофотография ПЭМ 0.2%Cu(IMP-i)/0.3%Pd(IMP-i)/ Al_2O_3 и полученные с помощью ЭДА карты распределения Al, Pd и Cu по поверхности образца.

для описания механизмов восстановления оксидов меди в образце 0.2%Cu(IMP-i)/ Al_2O_3 .

На профиле ТПВ- H_2 невосстановленного 0.2%Cu(IMP-i)/0.3%Pd(IMP-i)/ Al_2O_3 (рис. 10*в*) присутствует высокоинтенсивный пик в области 180–200°C, который, как следует из профиля 0.2%Cu(IMP-i)/ Al_2O_3 относится к восстановлению оксидов меди. Из рис. 10*б* и 10*в* видно, что в биметаллическом катализаторе оксиды меди восстанавливаются при более низкой температуре, чем их аналоги в составе монометаллического медного катализатора. Одним из объяснений такого результата может быть формирование Pd–Cu-структур [21, 22], в которых водород диссоциирует на поверхности палладия, а полученные атомы H с легкостью восстанавливают расположенные вблизи палладия оксиды меди. Если наше предположение верно, то в составе 0.2%Cu(IMP-i)/0.3%Pd(IMP-i)/ Al_2O_3 должны присутствовать биметаллические структуры. Для проверки этой гипотезы были проведены исследования катализатора методом ПЭМ-ЭДА.

Просвечивающая электронная микроскопия. Микрофотография ПЭМ образца

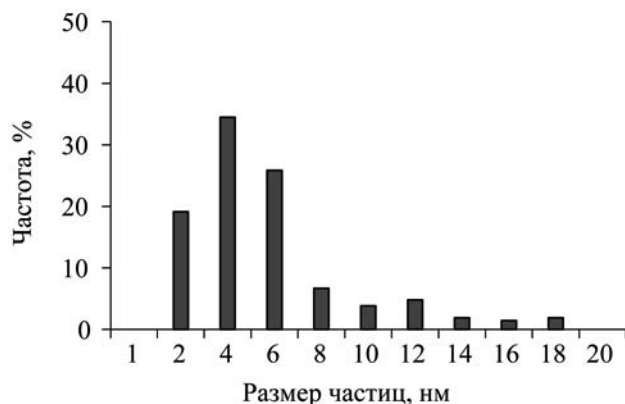


Рис. 12. Гистограмма распределения Pd–Cu-частиц по размеру для 0.2%Cu(IMP-i)/0.3%Pd(IMP-i)/Al₂O₃.

0.2%Cu(IMP-i)/0.3%Pd(IMP-i)/Al₂O₃ и карты распределения Al, Pd и Cu в образце приведены на рис. 11. Из приведенных данных, видно, что большинство частиц в образце – биметаллические Pd–Cu-частицы. Полученное в ходе статистической обработки данных по 300 частицам, относительное содержание моно- и биметаллических частиц составило 10 и 90% соответственно. Наличие в составе катализатора высокой концентрации Pd–Cu-частиц согласуется с результатами проведенного ранее исследования образца методом ТПВ–H₂.

Биметаллические частицы в образце 0.2%Cu(IMP-i)/0.3%Pd(IMP-i)/Al₂O₃ имеют структуру близкую к приведенной на рис. 3а. Приведенные на рис. 3а межплоскостные расстояния для граней (200) и (111) составляют 1.86 и 2.15 Å,

соответственно. Рассчитанная по формуле $a = d(hkl) \times (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}$ постоянная решетки a для биметаллической частицы равна 3.72 Å. Полученное в настоящей работе значение a для PdCu-частиц находится между значениями постоянной решетки для чистых металлов ($a_{Pd} = 3.89$ Å, $a_{Cu} = 3.56$ Å), что указывает на возможность образования сплава [10, 20, 21]. Состав предполагаемого сплава может быть рассчитан с помощью правила Вегарда $a(CuPd) = (1-x) a(Cu) + x a(Pd)$, где a – постоянная решетки, x – мольная доля металла в сплаве. Согласно расчетам, содержание Pd и Cu составляет 41 и 59% соответственно. Эти значения согласуются с данными ЭДА, полученными для частицы PdCu (рис. 3б). Согласно спектру ЭДА, массовое отношение Pd к Cu составляет 50:50 (мольное отношение Pd к Cu равно 38:62).

Гистограмма распределения Pd–Cu-частиц по размеру в катализаторе 0.2%Cu(IMP-i)/0.3%Pd(IMP-i)/Al₂O₃ приведена на рис. 12. Из гистограммы видно, что размер детектируемых частиц варьируется от 2 до 18 нм. Средний размер PdCu частиц равен 4 нм.

Рентгеновская фотоэлектронная микроскопия. РФЭ-спектры Cu 2p и Pd 3d образца 0.2%Cu(IMP-i)/0.3%Pd(IMP-i)/Al₂O₃ приведены на рис. 13а и 13б. В РФЭ-спектре меди присутствует пик Cu 2p_{3/2} с энергией связи электронов 932.8±0.1 эВ, что указывает на присутствие в образце соединений ноль- и/или одновалентной меди [23]. Отсутствие в спектре меди «shake-up» интенсивного спутника в области 944 эВ указывает на относительно полное восстановление в образце соединений Cu (+2). В РФЭ-спектре палладия при-

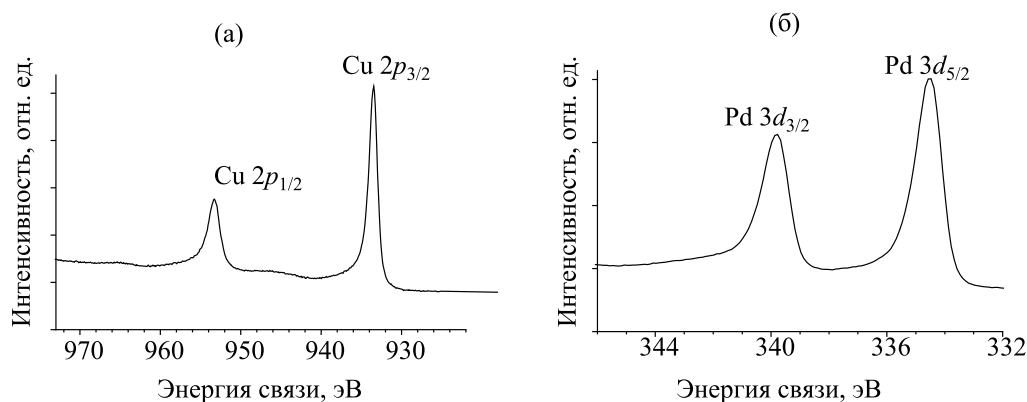


Рис. 13. РФЭ-спектры Cu 2p (а) и Pd 3d (б) в образце 0.2%Cu(IMP-i)/0.3%Pd(IMP-i)/Al₂O₃.

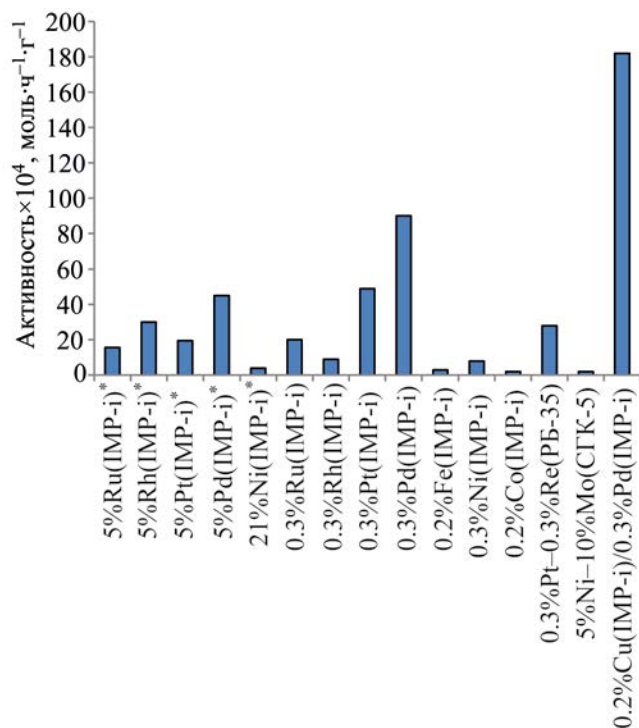


Рис. 14. Начальная активность по бутанолу образцов M/Al_2O_3 в стандартном тесте. (*) – активность образцов рассчитана из литературных данных [1–4].

сутствует пик $Pd\ 3d_{5/2}$ с энергией связи электронов 334.9 ± 0.1 эВ, который указывает на присутствие в образце соединений ноль-валентного палладия [10, 18].

Интересно отметить, что в сравнении с монометаллическими аналогами $0.2\%Cu(IMP-i)/Al_2O_3$ и $0.1\%Pd(DP)/Al_2O_3$ [6] в спектре $0.2\%Cu(IMP-i)/0.3\%Pd(IMP-i)/Al_2O_3$ наблюдается сдвиг пика $Pd\ 3d_{5/2}$ в сторону меньших энергий (-0.3 эВ) и сдвиг пика $Cu\ 2p_{3/2}$ (0.2 эВ) в сторону больших энергий. Такие сдвиги в РФЭ-спектрах часто возникают при анализе биметаллических частиц сплавов [24]. В целом данные РФЭС по $0.2\%Cu(IMP-i)/0.3\%Pd(IMP-i)/Al_2O_3$ хорошо согласуются с результатами анализа того же образца методами ПЭМ и ТПВ- H_2 .

Активность $0.2\%Cu(IMP)/0.3\%Pd(IMP)/Al_2O_3$ и известных систем

Данные по начальной активности полученного в настоящей работе образца

$0.2\%Cu(IMP-i)/0.3\%Pd(IMP-i)/Al_2O_3$ и ряда известных катализаторов конверсии этанола, содержащие по данным [1–4] активные центры реакции $M^0-Al_2O_3$, приведены на рис. 14.

Из рисунка видно, что активность $0.2\%Cu(IMP-i)/0.3\%Pd(IMP-i)/Al_2O_3$ равна 182×10^{-4} моль·ч⁻¹·г⁻¹. Активность приготовленных в настоящей работе катализаторов сравнения, содержащих нанесенные на оксид алюминия металлы платиновой группы (Ru, Rh, Pt, Pd) составляет $(5-90) \times 10^{-4}$ моль·ч⁻¹·г⁻¹, что в 2–40 раз меньше, чем у $0.2\%Cu(IMP-i)/0.3\%Pd(IMP-i)/Al_2O_3$. Катализаторы сравнения на основе металлов железной триады (Fe, Ni, Co), показывают активность по бутанолу $(0.1-7) \times 10^{-4}$ моль·ч⁻¹·г⁻¹, что на 1–3 порядка меньше, чем у $0.2\%Cu(IMP-i)/0.3\%Pd(IMP-i)/Al_2O_3$.

Промышленные катализаторы $0.3\%Pt-0.3\%Re/Al_2O_3$ (РБ-35ЮКА), $5\%Ni-10\%Mo/Al_2O_3$ (СГК-5), $21\%Ni/Al_2O_3$ (Crosfield HTC-500 [4]), проявляют умеренную активность в целевой реакции (рис. 14). Активность наиболее эффективного из них $0.3\%Pt-0.3\%Re/Al_2O_3$ составляет 28.2×10^{-4} моль·ч⁻¹·г⁻¹, что примерно в 5 раз меньше в сравнении с $0.2\%Cu(IMP-i)/0.3\%Pd(IMP-i)/Al_2O_3$. Таким образом, среди всех протестированных катализаторов конверсии этанола в бутанол наибольшая активность зарегистрирована у синтезированного в настоящей работе катализатора $0.2\%Cu(IMP-i)/0.3\%Pd(IMP-i)/Al_2O_3$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что оптимальными условиями для приготовления активного $Pd-Cu/Al_2O_3$ катализатора конверсии этанола в бутанол являются:

- синтез катализатора пропиткой носителя из водных растворов $Pd(NO_3)_2$ и $Cu(NO_3)_2$;
- порядок нанесения прекурсоров М — последовательный (сначала Pd, затем Cu);
- оптимальное содержание Pd и Cu в образце ≈ 0.5 мас. %;
- оптимальное мольное отношение $Pd:Cu \approx 1:1$;
- температура восстановления катализатора $\approx 200^\circ C$.

С помощью ПЭМ, РФЭС, ТПД- NH_3 , ТПВ- H_2 , РФА и адсорбции N_2 установлено, что поверхность наиболее активного катализатора

0.2%Cu(IMP-i)/0.3%Pd(IMP-i)/Al₂O₃ содержит частицы Pd⁰Cu⁰ со средним размером 4±2 нм. Биметаллические частицы представляют собой сплав с гранецентрированной кристаллической структурой и мольным отношением Pd к Cu = 40:60.

При 275°C, активность 0.2%Cu(IMP-i)/0.3%Pd(IMP-i)/Al₂O₃ равна 182×10⁻⁴ моль·ч⁻¹·г⁻¹, что на несколько порядков выше активности катализаторов-сравнения состава M₁(IMP-i)/Al₂O₃ (M₁ = Fe, Ni, Co) и на порядок выше активности катализаторов-сравнения состава M₂(IMP-i)/Al₂O₃ (M₂ = Ru, Rh, Pt, Pd, Pt-Re, Ni-Mo). Высокая эффективность 0.2%Cu(IMP-i)/0.3%Pd(IMP-i)/Al₂O₃ обусловлена наличием высокой плотности необходимых для катализа конверсии этанола в бутанол бифункциональных центров (Pd⁰Cu⁰)_n-Pd⁰-Al₂O₃, сформированных на границе раздела частиц Pd⁰Cu⁰ и оксидного носителя.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследования выполнены при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 20-33-90011, а также в рамках государственного задания ИНХС РАН.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность сотрудникам Центра Коллективного Пользования МГУ «Нанохимия и наноматериалы» К.И. Маслакову, С.В. Максимова и С.В. Дворяку за помощь в изучении образцов с использованием оборудования, приобретенного в соответствии с Программой развития МГУ.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

М.В. Цодиков является членом редколлегии журнала «Нефтехимия»; остальные авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ИНФОРМАЦИЯ О ВКЛАДЕ АВТОРОВ

Николаев С.А. – концептуализация; проведение исследований методами ПЭМ, РФЭС, адсорбции N₂; обсуждение результатов; подготовка текста

статьи.

Эзжеленко Д.И. – синтез катализаторов; обсуждение результатов; подготовка иллюстративных материалов статьи.

Чистяков А.В. – проведение каталитических тестов и исследований методами ТПВ-H₂, ТПД-NH₃; обсуждение результатов.

Чистякова П.А. – проведение исследований методом РФА.

Цодиков М.В. – обсуждение результатов; подготовка текста статьи.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Николаев Сергей Александрович, с.н.с., к.х.н.; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9091-3537>

Эзжеленко Дарья Игоревна, аспирант; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2218-8254>

Чистяков Андрей Валерьевич, в.н.с., к.х.н.; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4443-7998>

Чистякова Полина Александровна, м.н.с.; к.х.н.; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3251-7181>

Цодиков Марк Вениаминович, д.х.н.; профессор, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8253-2945>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gabriëls D., Hernández W.Y., Sels B., Voort P.V.D., Verberckmoes A. Review of catalytic systems and thermodynamics for the Guerbet condensation reaction and challenges for biomass valorization // *Catalysis Science & Technology*. 2015. V. 5. P. 3876–3902. <https://doi.org/10.1039/C5CY00359H>
2. Kozłowski J.T., Davis R.J. Heterogeneous Catalysts for the Guerbet Coupling of Alcohols // *ACS Catalysis*. 2013. V. 3. № 7. P. 1588–1600. <https://doi.org/10.1021/cs400292f>
3. Cosimo J.I. Di, Díez V.K., Xu M., Iglesia E., Apesteguía C.R. Structure and Surface and Catalytic Properties of Mg–Al Basic Oxides // *J. of Catalysis*. 1998. V. 178. № 2. P. 499–510. <https://doi.org/10.1006/jcat.1998.2161>
4. Riitonen T., Toukonen E., Madnani D.K., Leino A.-R., Kordas K., Szabo M., Sapi A., Arve K., Wärnå J., Mikkola J.-P. One-pot liquid-phase catalytic conversion of ethanol to 1-butanol over aluminium oxide — the effect of the active metal on the selectivity // *Catalysts*. 2012. V. 2. P. 68–84. <https://doi.org/10.3390/catal2010068>

5. Эзжеленко Д.И., Николаев С.А., Чистяков А.В., Чистякова П.А., Цодиков М.В. Механизм дезактивации палладиевых катализаторов конверсии этанола в бутанол // Нефтехимия. 2021. Т. 61. № 3. С. 405–417 [Ezzhelenko D.I., Nikolaev S.A., Chistyakov A.V., Chistyakova P.A., Tsodikov M.V. Deactivation mechanism of palladium catalysts for ethanol conversion to butanol // Petrol. Chemistry. 2021. V. 61. P. 504–515. <https://doi.org/10.1134/S0965544121050017>].
6. Николаев С.А., Цодиков М.В., Чистяков А.В., Чистякова П.А., Эзжеленко Д.И., Кротова И.Н. Влияние промотора М (М = Au, Ag, Cu, Ce, Fe, Ni, Co, Zn) на активность Pd–M/Al₂O₃-катализаторов конверсии этанола в α-спирты // Кинетика и Катализ. 2020. Т. 61. № 6. С. 864–872 [Nikolaev S.A., Tsodikov M.V., Chistyakov A.V., Chistyakova P.A., Ezzhelenko D.I., Krotova I.N. Effect of promoter M (M = Au, Ag, Cu, Ce, Fe, Ni, Co, Zn) on the activity of Pd–M/Al₂O₃ catalysts of ethanol conversion into α-alcohols // Kinetics and Catalysis. V. 61. P. 955–963]. <https://doi.org/10.1134/S0023158420060117>].
7. Nikolaev S.A., Tsodikov M.V., Chistyakov A.V., Chistyakova P.A., Ezzhelenko D.I., Shilina M.I. PdCu nanoalloy supported on alumina: A stable and selective catalyst for the conversion of bioethanol to linear α-alcohols // Catalysis Today. 2021. V. 379. P. 50–61. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.06.061>
8. Catalyst Preparation: Science and Engineering. Ed. John Regalbuto. CRC Press, ISBN 978-0-8493-7088-5, 2016. 488 p
9. Luo J., Dong Y., Petit C., Liang C. Development of gold catalysts supported by unreducible materials: Design and promotions // Chinese J. of Catalysis. 2021. V. 42. P. 670–693. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(20\)63743-3](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(20)63743-3)
10. Nikolaev S.A., Golubina E.V., Shilina M.I. The effect of H₂ treatment at 423–573 K on the structure and synergistic activity of Pd–Cu alloy catalysts for low-temperature CO oxidation // Applied Catalysis B: Environmental. 2017. V. 208, P. 116–127. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.02.038>
11. Louis C. Chemical preparation of supported bimetallic catalysts. Gold-based bimetallic, a case study // Catalysts. 2016. V. 6. Article № 110. <https://doi.org/10.3390/catal6080110>
12. Alshammari A., Kalevaru V.N., Martin A. Bimetallic catalysts containing gold and palladium for environmentally important reactions // Catalysts. 2016. V. 6. 97. <https://doi.org/10.3390/catal6070097>
13. Либерман Е.Ю., Николаев С.А., Наумкин А.В., Цодиков М.В., Эзжеленко Д.И., Конькова Т.В., Михайличенко А.И. Влияние химической среды термоллиза комплекса PdAg₂(OAc)₄(HOAc)₄ на формирование активных центров Pd–Ag/CeO₂-катализаторов низкотемпературного окисления СО // Кинетика и катализ. 2018. Т. 59. № 6. С. 728–738 [Lieberman E.Yu., Nikolaev S.A., Naumkin A.V., Tsodikov M.V., Ezzhelenko D.I., Kon'kova T.V., Mikhailichenko A.I. Effect of the chemical atmosphere of the thermolysis of the complex PdAg₂(OAc)₄(HOAc)₄ on the formation of active centers in Pd–Ag/CeO₂ catalysts for the low-temperature oxidation of carbon monoxide // Kinetics and Catalysis. 2018. V. 59. P. 766–775 <https://doi.org/10.1134/S0023158418060095>].
14. Vosmerikova L.N., Matieva Z.M., Snatenkova Yu.M., Kolesnichenko N.V., Zaikovskii V.I., Vosmerikov A.V. Conversion of dimethyl ether to liquid hydrocarbons over Zn-isomorphously substituted HZSM-5 // Fuel. 2022. V. 320. Article № 123959. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.123959>
15. Kozitsyna N.Yu., Nefedov S.E., Dolgushin F.M., Cherkashina N.V., Vargaftik M.N., Moiseev I.I. Heterodimetallic Pd^{II}-based carboxylate-bridged complexes: synthesis and structure of single-crystalline Pd^{II}–M (M = Mn^{II}, Co^{II}, Ni^{II}, Cu^{II}, Zn^{II}, Nd^{III}, Eu^{III}, Ce^{IV}) acetates // Inorganica Chimica Acta. 2006. V. 359. P. 2072–2086. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2006.01.027>
16. Nikolaev S.A., Tsodikov M.V., Chistyakov A.V., Zhavorova P.A., Ezzhelenko D.I. The activity of mono- and bimetallic gold catalysts in the conversion of sub- and supercritical ethanol to butanol // J. of Catalysis. 2019. V. 369. P. 501–517. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2018.11.017>
17. Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W., Moscow L., Pierotti R.A., Rouqu  rol J., Siemieni  wska T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity // Pure and Applied Chemistry. 1985. V. 57. № 4. P. 603–619. <https://doi.org/10.1351/pac198557040603>
18. Hu Z., Li W.-Z., Sun K.-Q., Xu B.-Q. Effects of support pre-calcination on the NO_x storage and reduction performance of Pt–BaO/Al₂O₃ catalysts // Catalysis Science & Technology. 2013. V. 3. P. 2062–2071. <https://doi.org/10.1039/C3CY00228D>
19. Ivanova A.S., Slavinskaya E.M., Gulyaev R.V., Zaikovskii V.I., Stonkus O.A., Danilova I.G., Plyasova L.M., Polukhina I.A., Boronin A.I. Metal–support interactions in Pt/Al₂O₃ and Pd/Al₂O₃ catalysts for CO oxidation // Applied Catalysis. B: Environmental. 2010. V. 97. P. 57–71. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.03.024>
20. Hoang D.L., Dang T.T.H., Engeldinger J., Schneider M., Radnik J., Richter M., Martin A. TPR investigations on

- the reducibility of Cu supported on Al_2O_3 , zeolite Y and SAPO-5 // *J. of Solid State Chemistry*. 2011. V. 184. P. 1915–1923. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2011.05.042>
21. *Di L., Xu W., Zhan Z., Zhang X.* Synthesis of alumina supported Pd–Cu alloy nanoparticles for CO oxidation via a fast and facile method // *RSC Advances*. 2015. V. 5, P. 71854–71858. <https://doi.org/10.1039/C5RA13813B>
22. *Cai F., Yang L., Shan S., Mott D., Chen B.H., Luo J., Zhong C.-J.* Preparation of Pd–Cu alloy nanocatalysts for nitrate hydrogenation and carbon monoxide oxidation // *Catalysts*. 2016. V. 6. P. 96. <https://doi.org/10.3390/catal6070096>
23. *Biesinger M.C., L.W.M. Lau, Gerson A.R., Smart R.St.C.* Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn // *Applied Surface Science*. 2010. V. 257. P. 887–898. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.07.086>
24. *Sengar S. K., Mehta B. R., Govind.* Size and alloying induced shift in core and valence bands of Pd–Ag and Pd–Cu nanoparticles // *J. of Applied Physics*. 2014. V. 115. P. 124301–12309. <https://doi.org/10.1063/1.4869437>

ГИДРИРОВАНИЕ АЦЕТИЛЕНА НА КАТАЛИЗАТОРЕ Pd–Ag/СИБУНИТ: ВЛИЯНИЕ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТИ НАНЕСЕНИЯ ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ АКТИВНОГО КОМПОНЕНТА

© 2023 г. Д. В. Юрпалова^{1,*}, Т. Н. Афонасенко¹, М. В. Тренихин¹, Н. Н. Леонтьева¹,
А. Б. Арбузов¹, В. Л. Темерев¹, Д. А. Шляпин¹

¹ Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Институт катализа СО РАН, Омск, 644040 Россия

*E-mail: omsk-glyzdova@mail.ru

Поступила в редакцию 28 декабря 2022 г.

После доработки 12 мая 2023 г.

Принята к печати 15 сентября 2023 г.

Изучено взаимодействие между палладием и серебром в биметаллических Pd–Ag-катализаторах, нанесенных на мезопористый углеродный материал сибунит, в зависимости от последовательности нанесения предшественников металлов. Методами РФА и ПЭМ показано, что пропитка носителя водным раствором, содержащим нитратные соли обоих металлов, с последующей обработкой водородом при 500°C приводит к формированию однородных по размеру частиц Pd_{0.6}Ag_{0.4} ($d_{\text{ср}} = 5.6$ нм), которые проявляют высокую селективность (79%) в реакции гидрирования ацетилена в этилен. Катализаторы, приготовленные путем последовательной пропитки носителя растворами нитратов палладия и серебра с промежуточным прокаливанием в H₂, менее селективны (68–73%) вследствие образования частиц разнородных по составу и размерам (от ~4 до 60 нм). На основании данных ИК-спектроскопии предполагается, что данный эффект связан с удалением О-содержащих функциональных групп с поверхности углеродного материала в ходе восстановительной обработки нанесенного предшественника. О-группы выступают центрами закрепления предшественников активного компонента и снижают способность сибунита восстанавливать металлы из растворов их солей, поэтому последовательное нанесение соли второго металла приводит к его неравномерному распределению по поверхности и образованию более крупных частиц.

Ключевые слова: биметаллические катализаторы, Pd–Ag, углеродный носитель сибунит, селективное гидрирование ацетилена

DOI: 10.31857/S0028242123040123, **EDN:** OQDXIX

Серебро – один из наиболее эффективных модификаторов палладия [1]. Биметаллические Pd–Ag-катализаторы широко применяются в значимых для промышленности газофазных процессах гидрирования следов ацетилена в этилене, получаемом пиролизом нефтяного сырья [2–6]. Также появляется все больше работ по использованию Pd–Ag-нанесенных систем для прямого получения этилена из ацетилена путем его селективного гидрирования [7–9]. Активным компонентом Pd–Ag-катализаторов выступают биметаллические

частицы, которые могут иметь различный состав и структуру. Благодаря способности палладия и серебра образовывать систему с непрерывной взаимной растворимостью компонентов состав наносплавов варьируется в широких пределах [10].

При этом возможно формирование структур типа «ядро–оболочка» за счет поверхностной сегрегации одного из компонентов [11–13].

«Сплавление» сопровождается изменением электронных свойств металлов. Известно, что 4d-орбитали металлического палладия содержат

вакансии (концентрация электронных дырок на 4d-оболочке составляет 0.36 на атом) из-за перемещения электронов с 4d на свободный 5s-подуровень [10]. Наличие вакансий способствует хемосорбции неопределенных соединений, выступающих в роли доноров электронов, что приводит к снижению селективности за счет образования этана и олигомеров [14]. Большинство исследователей придерживаются мнения, что серебро компенсирует избыточный положительный заряд, возникающий на атомах палладия [10, 15]. Прочность адсорбции этилена на поверхности модифицированного палладия снижается [16, 17], в связи с чем этилен легко десорбируется и не вовлекается в дальнейшие превращения. Введение второго металла также позволяет управлять степенью изолированности атомов палладия на поверхности активных частиц и формировать центры специфической конфигурации (геометрический эффект), для которых затрудняется адсорбция целевого продукта [15, 18].

Природа носителя также оказывает влияние на состояние активного компонента Pd–Ag-катализаторов и, следовательно, на их активность и селективность. Важно выбрать носитель с оптимальными текстурными характеристиками, а также кислотно-основными свойствами, т.к. эти параметры будут влиять на распределение частиц по поверхности, вероятность контакта двух металлов, дисперсность и электронное состояние палладия [19, 20].

Традиционным носителем Pd–Ag-катализаторов, применяемым в промышленности, является оксид алюминия; вместе с тем, он имеет ряд недостатков [2, 21]. В процессе использования катализатора и его регенерации возможно изменение фазового состава алюмооксидного носителя (приводящее к снижению доступности активного компонента) с формированием сильных льюисовских кислотных центров, которые активируют побочные процессы олигомеризации, способствуя дезактивации. Перспективной альтернативой оксидным материалам могут выступать углеродные носители [19, 22]. Benavidez A.D. и соавторы [19] показали, что палладий, нанесенный на технический углерод, проявляет значительно более высокую селективность в реакции гидрирования ацетилена в этилен по сравнению с образцами, нанесенными на Al_2O_3 и MgO , за счет модификации электронных свойств

металла. Pd–Ag-образцы на углеродных материалах также были успешно применены рядом исследовательских коллективов [22, 23]; вместе с тем, изучению систем Pd–Ag/C посвящено ограниченное число публикаций.

В данной работе в качестве носителя Pd–Ag-катализаторов был выбран пористый углеродный материал сибунит, характеризующийся мезопористой структурой, высокой термической стабильностью, механической прочностью, химической чистотой и развитой удельной поверхностью [24]. Исследование посвящено изучению взаимодействия между палладием и серебром в Pd–Ag/сибунит-катализаторах в зависимости от последовательности нанесения предшественников металлов, а также установлению взаимосвязей между особенностями состава и структуры активного компонента образцов и их свойствами в процессе гидрирования ацетилена в этилен.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Носителем катализаторов был выбран мезопористый углеродный материал сибунит – композит на основе глобулярного и пиролитического углерода [24, 25] с удельной поверхностью 336 $\text{м}^2/\text{г}$ (опытное производство ЦНХТ ИК СО РАН, г. Омск, Россия).

Предварительная обработка носителя включала стадии отмывки дистиллированной водой, измельчения, фракционирования (с получением частиц размером 0.07–0.09 мм), окислительной обработки 5%-ным раствором азотной кислоты (с целью формирования на поверхности углеродного носителя кислородсодержащих функциональных групп) [26] и сушки при 120°C (2 ч).

Pd–Ag/сибунит-катализаторы и образец сравнения Pd/сибунит синтезировали методом пропитки по влагеомкости, используя водные растворы нитратных солей палладия (получен из PdCl_2 , ч.д.а., «Красцветмет», Россия) и серебра (ч.д.а., «Красцветмет») с последующими стадиями сушки при 120°C (2 ч) и восстановления в H_2 при 500°C (3 ч). При приготовлении катализатора Pd–Ag/сибунит пропиточный раствор содержал соли обоих металлов $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ и AgNO_3 . Образцы Ag/Pd/сибунит и Pd/Ag/сибунит получали в два этапа: сначала наносили раствор первого предшественника ($\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$

или AgNO_3), сушили и подвергали обработке в H_2 при 500°C (3 ч), затем проводили нанесение раствора второго предшественника с последующими стадиями сушки и термообработки в тех же условиях. Готовые образцы содержали по 0.5 мас. % Pd и Ag.

Для исследования образцов с помощью *рентгенофазового анализа* методом многократной пропитки была приготовлена серия модельных образцов, содержащих по 7 мас. % Pd и Ag, т.к. чувствительности метода недостаточно для анализа катализаторов с меньшим содержанием металлов. Анализ проводили на дифрактометре D8 Advance Bruker, используя монохроматизированное CuK_α -излучение, в следующем режиме: шаг сканирования – 0.020° , время накопления – 2 с/точка, напряжение – 40 кВ, ток накала – 40 мА. Область сканирования 20° – 90° 2θ . Расшифровку полученных дифрактограмм осуществляли с использованием базы данных по порошковой дифракции ICDD, PDF-2 (2006 г).

Исследование катализаторов *методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ)* проводили с помощью микроскопа JEM 2100 «JEOL» с ускоряющим напряжением 200 кВ и разрешением 0.14 нм с целью изучения морфологии катализаторов, а также проверки соответствия данных о фазовом составе модельных катализаторов и образцов, содержащих по 0.5 мас. % палладия и серебра. Образцы Pd–Ag/сибунит, Pd/Ag/сибунит и Ag/Pd/сибунит измельчали в агатовой ступке в течение 30 с. Порошки диспергировали в этиловом спирте при помощи ультразвукового прибора УЗДН-2Т и полученную суспензию наносили на никелевые сетки. Химический состав образцов определяли, используя рентгеновский энергодисперсионный спектрометр INCA-250 «Oxford Instruments» с полупроводниковым Si(Li)-детектором; разрешение по энергии – 130 эВ.

Для исследования функционального состава поверхности углеродного носителя и катализаторов применяли метод *ИК-спектроскопии*. Образец измельчали в агатовой ступке и напыляли на пластинку BaF_2 в виде тонкого однородного слоя в стеклянном цилиндре высотой 25 см методом седиментации мелких частиц. ИК-спектры регистрировали на спектрометре IRPrestige-21 фирмы «Shimadzu» в диапазоне 900 – 2000 см^{-1} с разрешением 4 см^{-1} и числом накопления спектров 50.

Каталитические испытания в процессе гидрирования ацетилена в этилен проводили в проточном режиме при атмосферном давлении в интервале от 25 до 95°C , с шагом 10°C . Навеску катализатора 0.0100 г смешивали с интерным разбавителем (SiO_2) до получения слоя 1 см^3 . Перед экспериментом реактор продували азотом и затем подавали газовую смесь, содержащую 4 об. % C_2H_2 в водороде, со скоростью 100 мл/мин . Почасовая объемная скорость подачи газообразных реагентов (GHSV) во всех экспериментах составляла $600\,000\text{ мл/(г}\cdot\text{ч)}$.

Анализировали продукты реакции методом газовой хроматографии на приборе «Хромос ГХ-1000», снабженном капиллярной колонкой ($25\text{ м} \times 0.32\text{ мм}$; $T = 60^\circ\text{C}$, неподвижная фаза – SiO_2 , газ-носитель – N_2) и пламенно-ионизационным детектором. Методом внутренней нормализации рассчитывали степень превращения ацетилена (X , %) и селективность образования этилена ($S_{\text{C}_2\text{H}_4}$, %) и этана ($S_{\text{C}_2\text{H}_6}$, %) [27]:

$$X = \frac{[\text{ирс } N_{\text{C}_2\text{H}_2} - \text{спр } N_{\text{C}_2\text{H}_2}]}{\text{ирс } N_{\text{C}_2\text{H}_2}} \times 100,$$

$$S_{\text{C}_2\text{H}_4} = \frac{N_{\text{C}_2\text{H}_4}}{N_{\text{C}_2\text{H}_4} + N_{\text{C}_2\text{H}_6} + N_{\text{C}_4+}} \times 100,$$

$$S_{\text{C}_2\text{H}_6} = \frac{N_{\text{C}_2\text{H}_6}}{N_{\text{C}_2\text{H}_4} + N_{\text{C}_2\text{H}_6} + N_{\text{C}_4+}} \times 100,$$

где N – содержание (мол. %) соответствующих соединений (см. подстрочные индексы); $\text{ирс } N_{\text{C}_2\text{H}_2}$ и $\text{спр } N_{\text{C}_2\text{H}_2}$ – содержание ацетилена в (мол. %) в исходной реакционной смеси и в смеси продуктов реакции.

Селективность по олигомерам (S_{C_4+} , %) рассчитывали по следующей формуле:

$$S_{\text{C}_4+} = 100 - S_{\text{C}_2\text{H}_4} - S_{\text{C}_2\text{H}_6}.$$

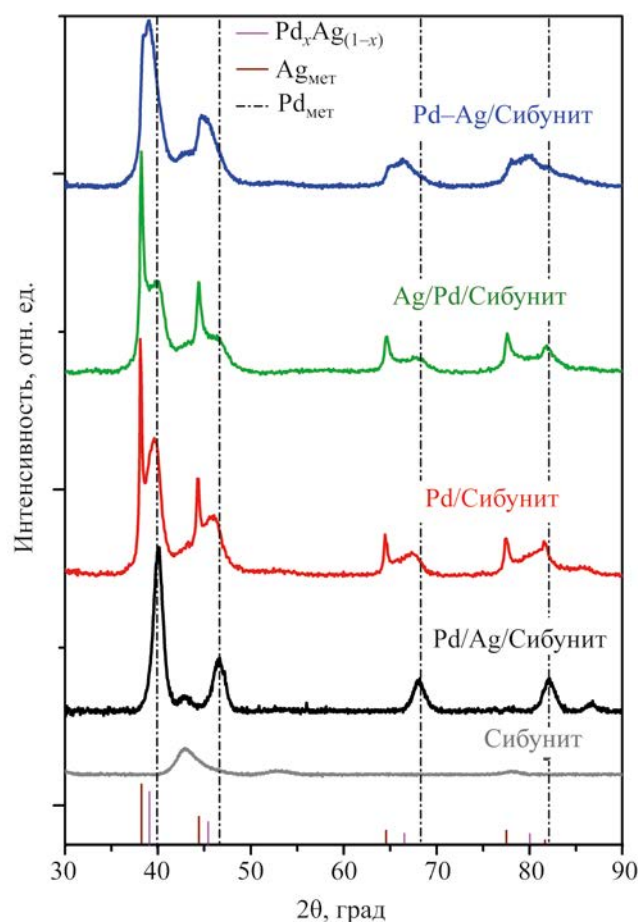
Также рассчитывали выход этилена ($Y_{\text{C}_2\text{H}_4}$, %), под которым понимали долю ацетилена, превращенного в этилен. Расчет вели по формуле:

Таблица 1. Результаты РФА модельных образцов – 7% Pd/сibunит и 7% Pd–7% Ag/сibunит

Образец	Фаза	Кристаллическая решетка	Параметры решетки, Å		ОКР, нм
			экспериментальные	расчетные по базе данных	
Pd/сibunит	Pd	ГЦК	$a = 3.886 \pm 0.002$	$a = 3.8902^*$	6.6
Pd–Ag/сibunит	$\text{Pd}_{0.60}\text{Ag}_{0.40}$	ГЦК	$a = 3.959 \pm 0.001$	–	4.7
	Ag		$a = 4.050 \pm 0.001$	$a = 4.0855^{**}$	11.3
Ag/Pd/сibunит	$\text{Pd}_{0.61}\text{Ag}_{0.39}$	ГЦК	$a = 3.956 \pm 0.001$	–	4.2
	Ag		$a = 4.085 \pm 0.001$	$a = 4.0855^{**}$	36.0
Pd/Ag/сibunит	$\text{Pd}_{0.66}\text{Ag}_{0.34}$	ГЦК	$a = 3.942 \pm 0.001$	–	3.4
	Ag		$a = 4.076 \pm 0.001$	$a = 4.0855^{**}$	23.7

* [PDF № 00-046-1043]; ** [PDF № 01-089-3722].

$$Y_{\text{C}_2\text{H}_4} = X \frac{S_{\text{C}_2\text{H}_4}}{100}.$$

**Рис. 1.** Дифрактограммы модельных катализаторов – 7% Pd/сibunит и 7% Pd–7% Ag/сibunит.

В качестве меры активности катализаторов (A , мл(C_2H_2)/г $\text{Pd} \times \text{с}$) принимали количество ацетилена, превращенного в секунду, отнесенное к массе палладия в катализаторе:

$$A = \frac{v \cdot X}{m_{\text{Pd}}} \times 100,$$

где v – объемная скорость подачи ацетилена, мл/мин, m_{Pd} – масса палладия в катализаторе, г.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование модельных образцов методом РФА

На рис. 1 показаны дифрактограммы носителя, а также Pd- и Pd–Ag-катализаторов, полученных при варьировании последовательности нанесения предшественников. В случае модельного образца Pd–Ag/сibunит, приготовленного из раствора, содержащего одновременно нитраты палладия и серебра, идентифицированы две фазы – металлическое серебро и биметаллическое соединение $\text{Pd}_{0.6}\text{Ag}_{0.4}$ (табл. 1). Вторая фаза представляет собой твердый раствор замещения на основе гранецентрированной кубической решетки (ГЦК).

Дифрактограммы катализаторов Ag/Pd/сibunит и Pd/Ag/сibunит, полученных путем последовательного нанесения предшественников металлов, существенно отличаются от дифрактограммы Pd–Ag/сibunит-катализатора, приготовленного пу-

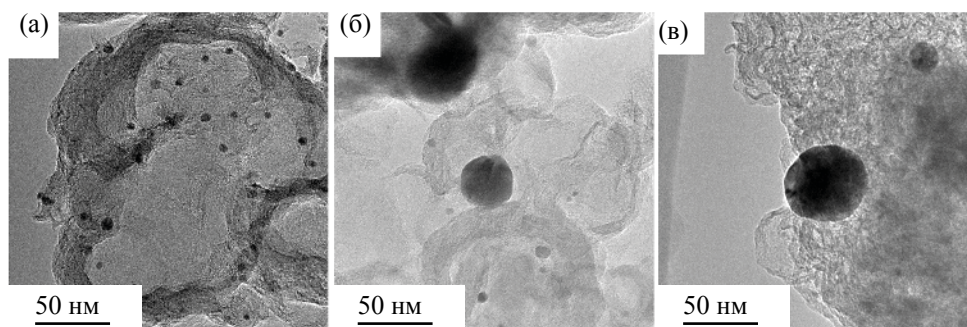


Рис. 2. Микрофотографии катализаторов 0.5% Pd–0.5% Ag/сibunит, приготовленных при варьировании последовательности нанесения предшественников палладия и серебра: а) Pd–Ag/сibunит, б) Ag/Pd/сibunит, в) Pd/Ag/сibunит.

тем пропитки носителя раствором, содержащим соли обоих металлов. Общая особенность дифракционных картин этих двух образцов состоит в присутствии интенсивных узких рефлексов при $2\theta \sim 38^\circ, 44^\circ, 64^\circ, 77^\circ, 82^\circ$, которые относятся к граням (111), (200), (220), (311) и (222) ГЦК металлического серебра (рис. 1) [28]. Большие размеры области когерентного рассеяния (ОКР) фазы Ag (~ 24 – 36 нм) указывают на то, что серебро присутствует в виде грубодисперсных частиц (табл. 1). Также рентгенограммы катализаторов Ag/Pd/сibunит и Pd/Ag/сibunит содержат менее интенсивные рефлексы, расположенные правее сигналов серебра, связанные с формированием биметаллических частиц $\text{Pd}_x\text{Ag}_{(1-x)}$.

Исследование катализаторов методом ПЭМ

Как было показано нами ранее [8, 29] и как видно из рис. 2а, катализатор Pd–Ag/сibunит характеризуется наличием дисперсных однородных по размерам частиц со средним диаметром 5.6 нм, преимущественно, представляющих собой фазу $\text{Pd}_x\text{Ag}_{(1-x)}$ ($d = 0.228$ нм [30]). бразец содержит также некоторое количество индивидуальных частиц палладия ($d = 0.225$ нм (ICSD № 41517)) и серебра ($d = 0.236$ нм (ICSD № 52257)).

Вместе с тем, данные спектроскопии рентгеновского поглощения EXAFS, позволяющего исследовать локальную структуру материала на атомном уровне, свидетельствуют о том, что палладий в катализаторе преимущественно находится в окружении серебра и лишь незначительное количество металлов существует в виде индивидуальных ча-

стиц [8, 29]. В случае двух других катализаторов Ag/Pd/сibunит и Pd/Ag/сibunит, размеры формирующихся частиц варьируются в широких пределах. Наряду с частицами порядка 4–5 нм также выделяются крупные агломераты диаметром до 50–60 нм (рис. 2б и 2в).

Для более детального анализа образцов Ag/Pd/сibunит и Pd/Ag/сibunит было проведено картирование нескольких областей. Данные элементного анализа в режиме картирования для Ag/Pd/сibunит (рис. 3а) показывают, что палладий достаточно равномерно распределяется по поверхности носителя. Серебро, напротив, преимущественно локализуется на отдельных участках, образуя скопления. Распределение палладия и серебра по поверхности образца Pd/Ag/сibunит более равномерно (рис. 3б), чем в случае Ag/Pd/сibunит.

Исследование участков, содержащих наиболее крупные частицы (рис. 4а), методом локального энергодисперсионного анализа (ЭДА) указывает на монометаллическую природу этих частиц (табл. 2). Вместе с тем, принимая во внимание наличие некоторого количества серебра, равномерно распределенного по поверхности катализатора, и данные РФА для модельных систем, можно предположить, что часть серебра вступает в контакт с палладием с формированием биметаллических частиц и/или пограничных контактов между двумя металлами.

Наиболее крупные агломераты, по данным ЭДА (рис. 4б, табл. 2), характеризуются как моно-, так и биметаллической природой. При этом, в соответствии с результатами РФА, более дисперсные

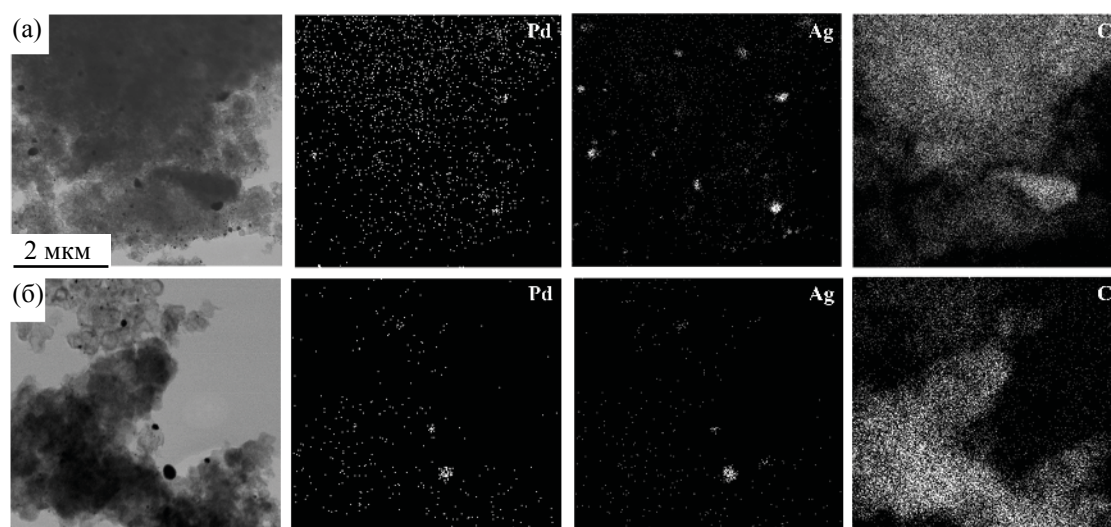


Рис. 3. Данные элементного картирования: а) Ag/Pd/сибунит, б) Pd/Ag/сибунит.

частицы также могут представлять собой как индивидуальные металлы, так и биметаллические соединения $\text{Pd}_x\text{Ag}_{(1-x)}$.

Можно предположить, что наблюдаемая неоднородность по размерам и составу для частиц, образующихся в катализаторах, приготовленных последовательным нанесением предшественников, вызвана тем, что закрепление первого металла (Pd или Ag) на сибуните путем обработки в H_2 при 500°C сопровождается восстановлением О-содержащих функциональных групп (прежде всего, карбоксильных), находящихся на поверхности носителя. Известно, что такие группы высту-

пают центрами закрепления предшественников активного компонента и понижают восстановительную способность углеродного материала [31–33]. Нанесение предшественника второго металла на поверхность, не содержащую кислородсодержащих групп, может способствовать, как неравномерному распределению активного компонента, так и быстрому восстановлению значительной части предшественника второго металла (Pd или Ag) с формированием крупных частиц.

Согласно [31, 32] графитоподобный углерод-углеродный материал сибунит обладает электрохимическими свойствами, что обуславливает воз-

Таблица 2. Элементный состав участков (в мас. %), обозначенных на микрофотографиях катализаторов Ag/Pd/сибунит и Pd/Ag/сибунит словом «Спектр» (по рис. 4)

Спектр	C	Pd	Ag	Общее количество
Ag/Pd/Сибунит*				
Спектр 1	7.7	—	92.3	100.0
Спектр 2	18.0	—	82.0	100.0
Pd/Ag/Сибунит**				
Спектр 1	1.3	31.3	67.4	100.0
Спектр 2	4.0	56.7	39.3	100.0
Спектр 3	54.0	—	46.0	100.0
Спектр 4	9.8	55.3	34.9	100.0
Спектр 5	83.2	—	16.8	100.0
Спектр 6	88.6	11.4	—	100.0

*см. рис. 4а; ** см. рис. 4б.

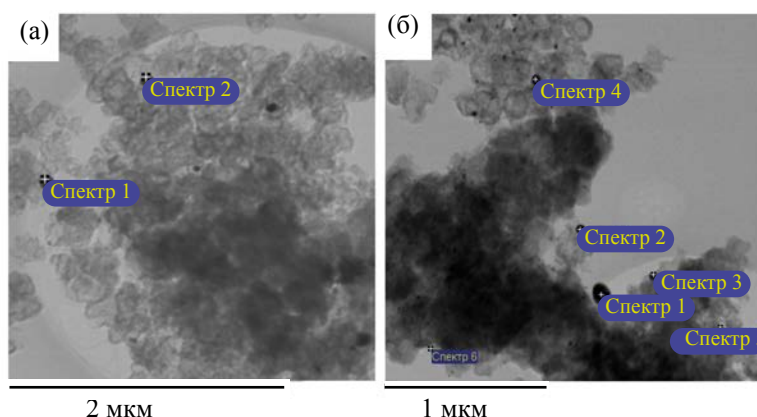


Рис. 4. Данные ПЭМ катализаторов: а) Ag/Pd/Сибунит, б) Pd/Ag/Сибунит.

возможность его окислительно-восстановительного взаимодействия с предшественниками металлов с образованием крупных металлических частиц. Полученные в данной работе данные ПЭМ и результаты элементного картирования указывают на то, что крупные частицы, формирующиеся в катализаторах Pd/Ag/сибунит и Ag/Pd/сибунит, вероятнее всего образуются по аналогичному механизму. По-видимому, быстрое восстановление предшественника второго металла ограничивает вероятность контакта двух металлов, что приводит к образованию, как твердых растворов, так и индивидуальных частиц палладия и серебра.

Изучение функционального состава поверхности носителя и катализаторов методом ИК-спектроскопии

Для подтверждения выдвинутой гипотезы о влиянии химии поверхности углеродного носителя на формирование частиц активного компонента образцов Pd–Ag/сибунит, носитель и нанесенные катализаторы Pd/сибунит и Ag/сибунит после стадии обработки в H_2 при $500^\circ C$ были исследованы методом ИК-спектроскопии.

Так, ИК-спектр (рис. 5) носителя сибунит содержит интенсивную полосу поглощения (п.п.) при $\sim 1560\text{ см}^{-1}$, отвечающую валентным колебаниям связей $C=C$ в ароматических кольцах сопряженных систем. Широкая п.п. при 1215 см^{-1} соответствует валентным колебаниям связей $C-O$ в лактонах

и эфирах фенола. В спектральной области $1000\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ зарегистрированы п.п., относящиеся к колебаниям связей $C-O$ в фенольных и спиртовых структурах. Наряду с этими сигналами в ИК-спектре также присутствует слабая по интенсивности п.п. при $\sim 1737\text{ см}^{-1}$, соответствующая валентным колебаниям связей $C=O$ в карбоновых кислотах, кетонах и сложных эфирах, а также п.п. при $\sim 1380\text{ см}^{-1}$, характерная для валентных колебаний связей $C-O$ в карбонат-ионах.

Обработка носителя 5%-ным раствором HNO_3 сопровождается практически полным исчезновением связей $C-O$ в карбонат-ионах, но при этом значительно увеличивается интенсивность п.п. кислородсодержащих фрагментов, в частности, п.п. при 1737 см^{-1} , которая соответствует валентным колебаниям связей $C=O$, и появляется новая слабая по интенсивности полоса при 916 см^{-1} , характерная для деформационных колебаний связей $C-OH$ в карбоновых кислотах. Благодаря появлению на поверхности носителя кислородсодержащих групп, в частности, карбоксильных, повышается сродство сибунита к сорбционному взаимодействию с предшественниками активного компонента, что способствует равномерному распределению прекурсора по всей поверхности материала [33, 34].

Нанесение нитратных солей металлов с последующим восстановлением в H_2 при $500^\circ C$ приводит к исчезновению п.п. при 916 см^{-1} и существенному уменьшению интенсивности п.п. при 1737 см^{-1} , что свидетельствует об удалении кар-

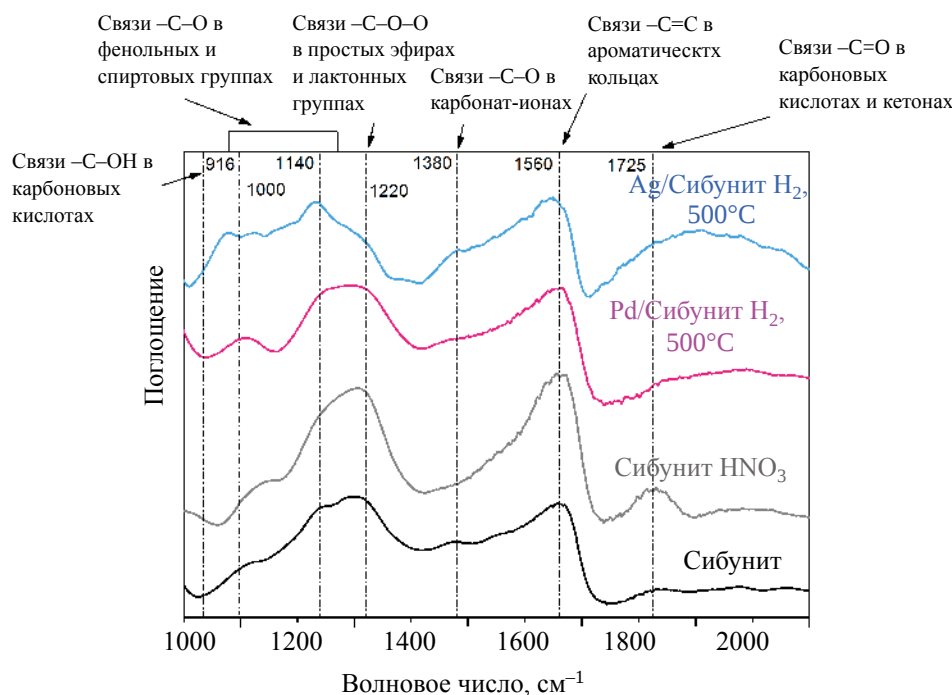


Рис. 5. ИК-спектры носителя сибунит до и после стадии обработки 5%-ным раствором HNO_3 и катализаторов Pd/сибунит и Ag/сибунит, восстановленных в H_2 при 500°C .

боксильных групп с поверхности носителя. Кроме этого, частичную деструкцию претерпевают лактонные группы. Таким образом, можно предположить, что обеднение функционального состава поверхности носителя после закрепления первого металла, способствует менее равномерному распределению предшественника второго металла и/или его частичному восстановлению на стадиях нанесения и сушки [31–33, 35].

Свойства исследуемых катализаторов в реакции гидрирования ацетилена

Результаты каталитических испытаний образцов в реакции гидрирования ацетилена приведены на рис. 6.

По изменению активности и селективности катализаторы можно расположить в следующий ряд: Pd/сибунит $\rightarrow$ Ag/Pd/сибунит $\rightarrow$ Pd/Ag/сибунит $\rightarrow$ Pd-Ag/сибунит. В такой последовательности происходит снижение конверсии ацетилена: точка на кривой превращения, соответствующая $X_{\text{C}_2\text{H}_2} = 50\%$, смещается от 30°C для Pd/сибунит до 48°C

для Pd-Ag/сибунит (рис. 6а). Активность образцов, измеренная при 35°C , последовательно уменьшается от $964 \text{ мл}(\text{C}_2\text{H}_2)/\text{г}_{\text{Pd}} \times \text{с}$ для Pd/сибунит до 805 , 473 и $315 \text{ мл}(\text{C}_2\text{H}_2)/\text{г}_{\text{Pd}} \times \text{с}$ для Ag/Pd/сибунит, Pd/Ag/сибунит и Pd-Ag/сибунит, соответственно, что, видимо, обусловлено увеличением числа менее активных биметаллических центров в исследуемых катализаторах [15, 36]. В таком же порядке закономерно увеличивается селективность по целевому продукту (рис. 6б): она составляет 63% для образца Pd/сибунит и достигает 68 , 73 и 79% (при $X_{\text{C}_2\text{H}_2} \leq 70\%$, $T = 25\text{--}40^\circ\text{C}$) при использовании образцов Ag/Pd/сибунит, Pd/Ag/сибунит и Pd-Ag/сибунит, соответственно, в первую очередь за счет сокращения количества побочного продукта этана (рис. 6в).

Найденные закономерности в реакции гидрирования ацетилена обусловлены различной природой частиц, формирующихся в Pd-Ag-образцах. Сходство свойств Ag/Pd/сибунит и Pd/сибунит объясняется тем, что металлы в составе Ag/Pd/сибунит преимущественно образуют отдельные металлические фазы. Лишь некоторая

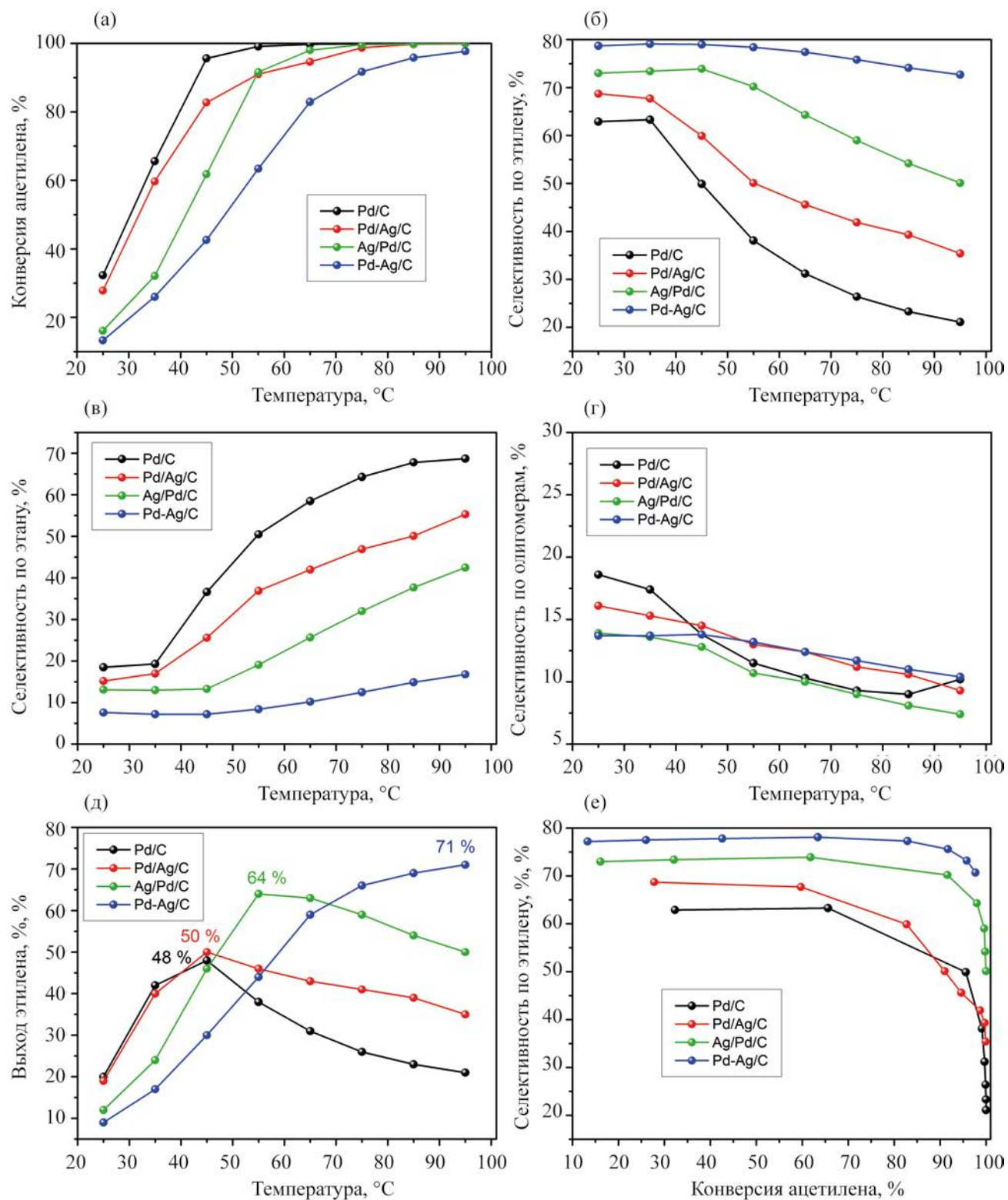


Рис. 6. Свойства катализаторов Pd- и Pd-Ag/сибунит, приготовленных при варьировании последовательности нанесения предшественников палладия и серебра на сибунит, в реакции гидрирования ацетилена ($GHSV = 600\,000$ мл/(г·ч)).

часть Pd и Ag взаимодействует между собой, обуславливая наблюдаемое снижение конверсии ацетилена при небольшом росте селективности. Наиболее вероятно, что увеличение селективности (и снижение активности) катализатора Pd/Ag/сибунит и, в особенности, Pd–Ag/сибунит связано с присутствием большего количества селективных биметаллических частиц $Pd_xAg_{(1-x)}$, которые менее прочно адсорбируют непредельные углеводороды, что обеспечивает быструю десорбцию этилена и предотвращает его полное гидрирование в этан [15, 16, 36]. Дополнительное благоприятное влияние в случае катализатора Pd–Ag/сибунит также может оказывать однородность размеров частиц.

Наибольший выход этилена на монометаллическом образце составляет 48% (рис. 6д). Применение модифицированных катализаторов позволяет повысить выход этилена до 50, 64 и 71% на образцах Ag/Pd/сибунит, Pd/Ag/сибунит и Pd–Ag/сибунит, соответственно. Стоит также отметить, что в условиях гидрирования ацетилена Pd–Ag/Сибунит образец, полученный путем совместной пропитки растворами нитратов палладия и серебра, характеризуется устойчивостью каталитических свойств (тестирование в течение 10 ч при 85°C) [37]. Высокая селективность (73%) для этого образца сохраняется даже при конверсии ацетилена равной 97%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, на примере биметаллических Pd–Ag-катализаторов гидрирования ацетилена, нанесенных на мезопористый углеродный материал сибунит, исследован процесс формирования активного компонента в зависимости от последовательности нанесения нитратных солей палладия и серебра. Показано, что последовательное нанесение предшественников с промежуточными стадиями обработки катализатора в водород менее эффективно для получения высокоселективных биметаллических частиц $Pd_xAg_{(1-x)}$, чем использование раствора, одновременно содержащего предшественники обоих металлов. Последовательный порядок синтеза приводит к преимущественному формированию частиц разнородных по размерам и составу, так как в процессе закрепления предшественника первого металла путём восстановления в водород происходит удаление с поверхности

носителя кислородсодержащих групп, которые выступают центрами закрепления прекурсоров и понижают восстановительную способность углеродного материала. Нанесение предшественника второго металла на восстановленную поверхность сопровождается формированием более крупных индивидуальных металлических частиц. В случае использования пропиточного раствора, содержащего предшественники обоих металлов, с последующей восстановительной обработкой в водород, в катализаторе преимущественно формируются однородные по размеру биметаллические частицы $Pd_{0.6}Ag_{0.4}$ ($d_{cp} = 5.6$ нм), которые позволяют получать этилен по реакции гидрирования ацетилена с высоким выходом 71 %.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011390011-4).

Исследования выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Национальный центр исследования катализаторов» и Омского регионального центра коллективного пользования.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Юрпалова Дарья Владимировна, к.х.н., н.с.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7228-2807>

Афонасенко Татьяна Николаевна, к.х.н., н.с.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0045-5841>

Тренихин Михаил Викторович, к.х.н., с.н.с.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9962-542X>

Леонтьева Наталья Николаевна, к.х.н., зам. директора по научной работе, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5887-5860>

Арбузов Алексей Борисович, к.х.н., н.с, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1847-6544>

Темерева Виктор Леонидович, к.х.н., н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4524-4178>

Шляпин Дмитрий Андреевич, к.х.н., вед.н.с,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6280-9292>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Dehghani O., Rahimpour M.R., Shariati A.* An experimental approach on industrial Pd–Ag supported α -Al₂O₃ catalyst used in acetylene hydrogenation process: mechanism, kinetic and catalyst decay // *Processes*. 2019. V. 7. P. 136–143. <https://doi.org/10.3390/pr7030136>
2. *Zhang J., Sui Z., Zhu Y., Chen D., Zhou X., Yuan W.* Composition of the green oil in hydrogenation of acetylene over a commercial Pd–Ag/Al₂O₃ catalyst // *Chem. Eng. Technol.* 2016. V. 39. № 5. P. 865–873. <https://doi.org/10.1002/ceat.201600020>
3. *Ravanchi M.T., Sahebdehfar S.* Pd–Ag/Al₂O₃ catalyst: Stages of deactivation in tail-end acetylene selective hydrogenation // *Appl. Catal. A Gen.* 2016. V. 525. P. 197–203. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.07.014>
4. *Chai S., Gao D., Xia J., Yang Y., Wang X.* Facile synthesis of palladium-silver dilute alloy catalyst for acetylene hydrogenation // *ChemCatChem*. 2023. V. 15. № 6. I. e202300217. <https://doi.org/10.1002/cctc.202300217>
5. *Ravindran K., Madhu G., Renjith V.R., Rugmini S.* Performance of the p-Al₂O₃ based Ag promoted Pd/Al₂O₃ catalyst during Acetylene hydrogenation with an ideal feed // *J. of the Indian Chem. Soc.* 2023. V. 100. № 2. I. 100884.
6. *Che C., Gou G., Wen H., Liang Y., Han W., Zhang F., Cai X.* Study on the reaction mechanism of acetylene selective hydrogenation catalysts Pd–Ag/Al₂O₃ // *Inorganic and Nano-Metal Chemistry*. 2021. V. 51. № 1. P. 70–77. <https://doi.org/10.1080/24701556.2020.1762217>
7. *Johnson M.M., Peterson E.R., Gattis S.C.* Process for liquid phase hydrogenation // *Patent USA* № 8410015B2 2013.
8. *Glyzdova D.V., Afonassenko T.N., Khramov E.V., Leont'eva N.N., Prosvirin I.P., Bukhtiyarov A.V., Shlyapin D.A.* Liquid-phase acetylene hydrogenation over Ag-modified Pd/sibunit catalysts: Effect of Pd to Ag molar ratio // *Applied Catalysis A: General*. 2020. V. 600. I. 117627. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117627>
9. *Zhu S., Hou R., Wang T.* Effects of Supports and promoter Ag- on Pd-catalysts for selective hydrogenation of acetylene // *Chinese J. of Process Engineering*. 2012. V. 12. № 3. P. 489–496.
10. *Allison E.G., Bond G.C.* The structure and catalytic properties of palladium-silver and palladium-gold alloys // *Catal. Rev.* 1972. V. 7. P. 233–289. <https://doi.org/10.1080/01614947208062259>
11. *González S., Neyman K.M., Shaikhutdinov S., Freund H.-J., Illas F.* On the promoting role of Ag in selective hydrogenation reactions over Pd–Ag bimetallic catalysts: A theoretical study // *J. Phys. Chem. C*. 2007. V. 111. P. 6852–6856. <https://doi.org/10.1021/jp071584v>
12. *Стахеев А.Ю., Смирнова Н.С., Марков П.В., Баева Г.Н., Брагина Г.О., Рассолов А.В., Машковский И.С.* Адсорбционно-стимулированная сегрегация как метод направленного модифицирования поверхности биметаллического Pd–Ag-катализатора // *Кинетика и катализ*. 2018. Т. 59. № 5. С. 601–609. EDN: UWZKNE [*Stakheev A.Y., Smirnova N.S., Markov P.V., Baeva G.N., Bragina G.O., Rassolov A.V., Mashkovsky I.S.* Adsorption-induced segregation as a method for the target-oriented modification of the surface of a bimetallic Pd–Ag catalyst // *Kinetics and Catalysis*. 2018. V. 59. № 5. P. 610–617. <https://doi.org/10.1134/S0023158418050154>].
13. *Bukhtiyarov A.V., Panafidin M.A., Prosvirin I.P., Mashkovsky I.S., Markov P.V., Rassolov A.V., Smirnova N.S., Baeva G.N., Rameshan C., Rameshan R., Zubavichus Y.V., Bukhtiyarov V.I., Stakheev A.Yu.* Boosting the activity of PdAg₂/Al₂O₃ supported catalysts towards the selective acetylene hydrogenation by means of CO-induced segregation: A combined NAP XPS and mass-spectrometry study // *Applied Surface Science*. 2022. V. 604. I. 154497. <https://doi.org/10.1016/j.apusc.2022.154497>
14. *Cao Y., Sui Z., Zhu Y., Zhou X., Chen D.* Selective hydrogenation of acetylene over Pd–In/Al₂O₃ catalyst: promotional effect of indium and composition-dependent performance // *ACS Catalysis*. 2017. V. 7. P. 7835–7846. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b01745>
15. *Pei, G.X., Liu X., Wang A., Lee A.F., Isaacs M.A., Li L., Pan X., Yang X., Wang X., Tai Z., Wilson K., Zhang T.* Ag alloyed Pd single-atom catalysts for efficient selective hydrogenation of acetylene to ethylene in excess ethylene // *ACS Catalysis*. 2015. V. 5. № 6. P. 3717–3725. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b00700>
16. *Mei D., Neurock M., Smith C.M.* Hydrogenation of acetylene–ethylene mixtures over Pd- and Pd–Ag alloys: first-principles-based kinetic Monte Carlo simulations // *J. Catal.* 2009. V. 268. P. 181–195. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2009.09.004>

17. Huang W., McCormick J.R., Lobo R.F., Chen J.G. Selective hydrogenation of acetylene in the presence of ethylene on zeolite-supported bimetallic catalysts // *J. of Catalysis*. 2007. V. 246. № 1. P. 40–51. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2006.11.013>
18. Vignola E., Steinmann S.N., Farra A.A., Vandegehuchte B.D., Curulla D., Sautet P. Evaluating the risk of C–C bond formation during selective hydrogenation of acetylene on palladium // *ACS Catalysis*. 2018. V. 8. № 3. P. 1662–1671. <https://doi.org/10.1021/acs-catal.7b03752>
19. Benavidez A.D., Burton P.D., Nogales J.L., Jenkins A.R., Ivanov S.A., Miller J.T., Karim A.M., Datye A.K. Improved selectivity of carbon-supported palladium catalysts for the hydrogenation of acetylene in excess ethylene // *Appl. Cat. A*. 2014. V. 482. P. 108–115. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.05.027>
20. Stakheev A.Yu., Kustov L.M. Effects of the support on the morphology and electronic properties of supported metal clusters: modern concepts and progress in 1990s // *Appl. Cat. A*. 1999. V. 188. P. 3–35. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(99\)00232-X](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(99)00232-X)
21. Ламберов А.А., Егорова С.Р., Ильясов И.Р., Гильманов Х.Х., Трифонов С.В., Шатилов В.М., Зиятдинов А.Ш. Изменения в процессе реакции и регенерации Pd–Ag/Al₂O₃-катализатора селективного гидрирования ацетилена // *Кинетика и катализ*. 2007. Т. 48. № 1. С. 143–149 [Lamberov A.A., Egorova S.R., Il'yasov I.R., Gil'manov Kh.Kh., Trifonov S.V., Shatilov V.M., Ziyatdinov A.Sh. Changes in the course of reaction and regeneration of a Pd–Ag/Al₂O₃ catalyst for the selective hydrogenation of acetylene // *Kinetics and Catalysis*. 2007. V. 48. № 1. P. 136–142. <https://doi.org/10.1134/S0023158407010181>].
22. Чесноков В.В., Чичкань А.С., Исмагилов З.Р. Свойства Pd–Ag/C-катализаторов в реакции селективного гидрирования ацетилена // *Кинетика и катализ*. 2017. Т. 58. № 5. С. 662–667. EDN [Chesnokov V.V., Chichkan A.S., Ismagilov Z.R. Properties of Pd–Ag/C catalysts in the reaction of selective hydrogenation of acetylene // *Kinetics and Catalysis*. 2017. V. 58. № 5. P. 649–654. <https://doi.org/10.1134/S0023158417050020>].
23. Dodangeh F., Rashidi A., Aghaie H., Zare K. Synthesis of novel Ag-modified Pd-supported mesoporous carbon nitride for selective hydrogenation of acetylene with an excellence ethylene selectivity // *J. Phys. Chem. Solids*. 2021. V. 158. I. 110219. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2021.110219>
24. Yermakov Y.I., Surovikin V.F., Plaksin G.V., Semikolenov V.A., Likholobov V.A., Chuvilin L.V., Bogdanov S.V. New carbon material as support for catalysts // *React. Kinet. Mech. Catal.* 1987. V. 33. № 2. P. 435–440. <https://doi.org/10.1007/BF02128102>
25. Gurrath M., Kuretzky T., Boehm H.P., Okhlopova L.B., Lisitsyn A.S., Likholobov V.A. Palladium catalysts on activated carbon supports: Influence of reduction temperature, origin of the support and pretreatments of the carbon surface // *Carbon*. 2000. V. 38. № 8. P. 1241–1255. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00026-9](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00026-9)
26. Княжева О.А., Бакланова О.Н., Лавренев А.В. Каталитическое дегидрирование на углероде // *Химия твердого топлива*. 2020. № 6. С. 5–14 [Knyazheva O.A., Baklanova O.N., Lavrenov A.V. Catalytic dehydrogenation on carbon // *Solid Fuel Chemistry*. 2020. V. 54. № 6. P. 345–353. <https://doi.org/10.3103/S0361521920060051>].
27. Шляпин Д.А., Глыздова Д.В., Афонасенко Т.Н., Темерев В.Л., Цырульников П.Г. Гидрирование ацетилена в этилен в обогащенной водородом газовой смеси на катализаторе Pd/сибунит // *Кинетика и катализ*. 2019. Т. 60. № 4. С. 479–485 [Shlyapin D.A., Glyzdova D.V., Afonassenko T.N., Temerev V.L., Tsyru'nikov P.G. Acetylene hydrogenation to ethylene in a hydrogen-rich gaseous mixture on a Pd/Sibunit catalyst // *Kinetics and Catalysis*. 2019. V. 60. № 4. P. 446–452. <https://doi.org/10.1134/S0023158419040165>].
28. Benipal N., Qi J., Liu Q., Li W. Carbon nanotube supported PdAg nanoparticles for electrocatalytic oxidation of glycerol in anion exchange membrane fuel cells // *Appl. Cat. B*. 2017. V. 210. P. 121–130. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.201.02.082>
29. Glyzdova D.V., Afonassenko T.N., Khramov E.V., Leont'eva N.N., Trenikhin M.V., Kremneva A.M., Shlyapin D.A. Effect of pretreatment with hydrogen on the structure and properties of carbon-supported Pd–Ag-nanoalloys for ethylene production by acetylene hydrogenation // *Molecular Catalysis*. 2021. V. 511. I. 111717. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2021.111717>
30. Yin Z., Zhang Y., Chen K., Li J., Li W., Tang P., Zhao H., Zhu Q., Bao X., Ma D. Monodispersed bimetallic PdAg nanoparticles with twinned structures: Formation and enhancement for the methanol oxidation // *Scientific Reports*. 2014. V. 4. I. 4288. <https://doi.org/10.1038/srep04288>

31. *Simonov P.A., Romanenko A.V., Prosvirin I.P., Moroz E.M., Boronin A.I., Chuvilin A.L., Likholobov V.A.* On the nature of the interaction of H_2PdCl_4 with the surface of graphite-like carbon materials // *Carbon*. 1997. V. 35. № 1. P. 73–82. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(96\)00129-7](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(96)00129-7)
32. *Simonov P.A., Romanenko A.V., Prosvirin I.P., Kryukova G.N., Chuvilin A.L., Bogdanov S.V., Moroz E.M., Likholobov V.A.* Electrochemical behaviour of quasi-graphitic carbons at formation of supported noble metal catalysts // *Studies in Surface Science and Catalysis*. 1998. V. 118. P. 15–30. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(98\)80164-X](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(98)80164-X)
33. *Serp P., Figueiredo J.L.* Carbon Materials for Catalysis. USA: John Wiley & Sons. 2009. 608 p.
34. *German D., Kolobova E., Pakrieva E., Carabineiro S.A.C., Sviridova E., Perevezentsev S., Alijani S., Villa A., Prati L., Postnikov P., Bogdanchikova N., Pestryakov A.* The effect of sibunit carbon surface modification with diazonium tosylate salts of Pd and Pd–Au catalysts on furfural hydrogenation // *Materials*. 2022. V. 15. I. 4695. <https://doi.org/10.3390/ma15134695>
35. *Rehman A., Park M., Park S.J.* Current progress on the surface chemical modification of carbonaceous materials // *Coatings*. 2019. V. 9. I. 103. <https://doi.org/10.3390/coatings9020103>
36. *He Y., Liu Y., Yang P., Du Y., Feng J., Cao X., Yang J., Li D.* Fabrication of a PdAg mesocrystal catalyst for the partial hydrogenation of acetylene // *J. Catal.* 2015. V. 330. P. 61–70. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2015.06.017>
37. *Glyzdova D.V., Afonassenko T.N., Talsi V.P., Shlyapin D.A.* Stability of Pd/sibunit and Pd-M/sibunit (M: Zn, Ag) catalysts for gas-phase acetylene hydrogenation // *AIP Conference Proceedings*. 2020. V. 2301. I. 030005. <https://doi.org/10.1063/5.0032868>

БЕСПЛАМЕННОЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ГОРЕНИЕ ЭТАНОЛА НА ОКСИДАХ МЕДИ, ХРОМА И НИКЕЛЯ

© 2023 г. С. Д. Арсентьев^{1,*}, Р. Р. Григорян¹, Г. Г. Кочарян¹, С. Х. Степанян¹, Л. А. Тавадян¹

¹ Институт химической физики им. А.Б. Налбандяна НАН Республики Армения, 0014 Ереван

*E-mail: arsentiev53@mail.ru

Поступила в редакцию 17 декабря 2022 г.

После доработки 3 июня 2023 г.

Принята к публикации 15 сентября 2023 г.

Исследована возможность использования оксидов 3d-металлов в качестве катализаторов самоподдерживающейся реакции каталитического беспламенного горения этанола. Показано, что монолитные катализаторы CuO, Cr₂O₃, а также нанесенные катализаторы 25% CuO/SiO₂, 25% CuO/Al₂O₃ и обработанный ультразвуком катализатор 25% NiO/SiO₂ могут работать длительное время без изменения свойств, обеспечивая 100%-ную конверсию этанола. Широкий диапазон достигаемых температур (300–590°C) позволяет подбирать катализатор, соответствующий поставленным задачам.

Ключевые слова: катализ, беспламенное горение, этанол, оксиды металлов

DOI: 10.31857/S0028242123040135, **EDN:** OQFLYU

В настоящее время в промышленности и быту в большинстве случаев для выработки тепла применяют горелки открытого пламени (факельные горелки). Такие устройства позволяют достичь высоких энергетических мощностей, но имеют существенные недостатки. Сжигание топлива в факельном пламени часто приводит к неполной конверсии углеводородов (УВ), образованию токсичных продуктов неполного окисления и образованию при высоких температурах оксидов азота NO_x, загрязняющих атмосферу. В связи с этим одним из активно развивающихся направлений в теории и практике горения является так называемое «беспламенное горение», в основе которого лежит каталитическое глубокое окисление топлива [1–5], которое, как правило, осуществляется при существенно низких, по сравнению с факельным горением, температурах, обеспечивая снижение выбросов токсичных газов в атмосферу.

Одно из важнейших преимуществ каталитических сжигающих устройств – полнота сгорания топлива. В частности, исследование каталитического горения различных газообразных и жидких топлив

[2, 6–8] показало, что при каталитическом беспламенном сжигании концентрация вредных веществ в отходящих газах значительно меньше по сравнению с обычным сжиганием.

С практической точки зрения широкое распространение получили компактные обогреватели индивидуального пользования [9–11], в которых используется углеводородный газ или бензин, а катализатором служит пластина из стеклопластика или металла с тонким слоем платинового порошка. Высокой эффективностью обладают так называемые трехфункциональные катализаторы (Three-WayCatalysts, TWC) [12], массово используемые в автомобильных нейтрализаторах. Активные компоненты таких катализаторов – платиновые металлы (Pt, Rh, Pd) [1, 7, 14, 15] – позволяют не только сжигать топливо, но и нейтрализовать токсичные газы CO и NO_x. Особого внимания заслуживает применение современных технологий для изготовления высокоэффективных катализаторов глубокого окисления органических соединений, например, платинового катализатора на стеклотканом носителе, в основу приготовления которого положен

метод импульсного поверхностного термосинтеза [13].

Несмотря на имеющиеся преимущества, описанные выше устройства каталитического сжигания топлива имеют ряд недостатков. Так, использование дорогих металлов платиновой группы для приготовления каталитического элемента значительно увеличивает стоимость таких горелок. Кроме того, известно, что платина очень чувствительна к качеству топлива, вследствие чего топливом для обогревателей этого типа могут служить только высокоочищенные газовые смеси или бензины.

Учитывая недостатки катализаторов на основе благородных металлов представляется перспективным изучение катализаторов на основе таких 3d-металлов, как медь, никель, хром, кобальт, а также их оксидов, как индивидуальных, так и смешанных, которые дешевле и не предъявляют особых требований к качеству горючего.

В настоящее время наиболее широко применяют нанесенные катализаторы, представляющие собой твердофазную подложку, покрытую каталитически активным элементом. Высокие показатели демонстрирует катализатор обезвреживания и утилизации газовых смесей с низким и переменным содержанием примесей, предлагаемый в [16], который, по сравнению с известным алюмомеднохромовым катализатором ИКТ-12-8, обладает повышенной механической прочностью и термостабильностью за счет содержания хромита меди и/или магния, а в качестве носителя – глины или шликера керамического производства.

Для глубокого окисления УВ используют также технологии с применением псевдооживленного слоя. В частности, в [17] исследован процесс сжигания метана в псевдооживленном слое сферического оксидного катализатора, содержащего смешанный хромит меди и магния, на упрочненном оксиде алюминия при различных температурах и концентрациях метана в смеси с воздухом. Показано, что степень окисления метана до CO_2 при его содержании 2 об. % возрастает с 72% при 500°C до 99% при 700°C.

Особого внимания заслуживают работы по применению методов математического моделирования с целью оптимизации адсорбционно-каталитического процесса снижения концентрации летучих органических соединений в отходящих газах [18, 19].

Факторы, влияющие на работу катализаторов

Подложка. Для нанесенных катализаторов большое значение имеют тип и физико-химические характеристики материала подложки – его механическая, термическая и химическая стойкость, а также проницаемость для подаваемого топлива. Чаще всего используют материалы на основе мелкодисперсных оксида алюминия, алюмосиликатов и кремнезема, реже – другие оксиды, такие как WO_3 , $\text{CeO}_2\text{--SnO}_2$, $\text{CeO}_2\text{--TiO}_2$ [20–24]. Интересен опыт применения в качестве подложки стекловолнообразной ткани, предварительно модифицированной добавлением внешнего слоя из кремнезема [25]. При этом, например, удельная активность катализатора $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{GFC}$, нанесенного на термостойкую ткань из стекловолна с силиконовым покрытием (ткань GFC) превышает таковую, полученную на традиционном $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$, более чем в 20 раз (в расчете на единицу массы активного компонента).

Ультразвуковая обработка. Для интенсификации химических, физико-химических и технологических процессов применяют разнообразные средства. Одним из способов воздействия на химические реакции является использование ультразвука. Очевидно, что воздействие ультразвука на водные растворы должно сказываться и на свойствах катализаторов, полученных с помощью ультразвуковой обработки. В литературе имеется ряд примеров приготовления катализаторов с применением ультразвуковой обработки исходного сырья [26–30].

Вид топлива. Важную роль при разработке экологически чистых каталитических горелочных устройств играет вид топлива, используемого для каталитического сжигания. В настоящее время в каталитических камерах сгорания, как правило, используют УВ. Недостаток окисления УВ состоит в том, что в отходящих газах могут присутствовать продукты неполного сгорания (альдегиды, оксиды углерода и азота). Кроме того, камеры сгорания, работающие на газовых смесях или сжиженных газах, характеризуются повышенной взрыво- и пожароопасностью, связанной с возможностью утечек газа. Поэтому предпочтительно использовать жидкие топлива, например спирты $\text{C}_1\text{--C}_3$.

В работах [31, 32] исследовано глубокое окисление метанола на катализаторах, полученных с

использованием природных цеолитов. Глубокое окисление изопропанола в условиях технологии аэрозольного нанокатализа в реакторе с виброожиженным слоем каталитической системы, состоящей из порошка каталитически активного вещества Fe_2O_3 и диспергирующего материала исследовано в [33]. Применение метанола, *n*- и *изо*-пропанола ограничено их ядовитостью и требованием соблюдения особых мер предосторожности. Кроме того, пропанола имеют относительно высокую температуру кипения и, для достижения необходимой концентрации их паров, подаваемых в зону реакции, требуется предварительный подогрев смеси. Таким образом, можно сделать вывод, что наиболее перспективным, среди спиртов, является использование в качестве топлива этанола, так как это относительно дешевый, доступный и экологически безопасный биопродукт, с оптимальной температурой кипения при нормальных условиях.

Каталитическому окислению этанола с получением кислородсодержащих продуктов, таких как ацетальдегид и уксусная кислота, посвящен ряд работ [24, 34, 35]. Глубокое же окисление этанола исследовано недостаточно полно. В частности, можно отметить работу [36], посвященную исследованию окисления этилового спирта на катализаторах CuO , $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ при вариации концентрации спирта, кислорода и паров воды в реакционной смеси, а также работу [37], в которой исследовано влияние температуры, концентрации и скорости потока на каталитическое окисление паров летучих органических соединений (этанол, этилацетат) в присутствии катализатора $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ на ячеистых носителях.

Цель настоящего исследования – разработка катализаторов глубокого окисления этанола, не содержащих металлов платиновой группы, которые могут быть использованы в процессах каталитического беспламенного горения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Экспериментальные исследования проводились в несколько последовательных этапов.

Приготовление катализаторов. Монолитные оксидные катализаторы готовили прессованием соответствующих порошков – оксида меди CuO (размер < 50 нм, фирма «Sigma Aldrich»),

оксида никеля NiO (99% ГОСТ 30333-2007, ООО «Уральский завод химической продукции», УЗХП) и оксида хрома Cr_2O_3 (99% ГОСТ 2912-79, АО «Новотроицкий завод хромовых соединений», НЗХС) в пресс-форме под нагрузкой 80 кН. Были изготовлены таблетки с одинаковыми размерами образцов ($27 \times 10 \times 4$ мм).

Нанесенные оксидные катализаторы готовили с использованием нитратов соответствующих металлов производства «Sigma Aldrich» – $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 98%; $\text{Cr}_2(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 99%; и $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99.9%. Водными растворами этих солей заливали определенное количество носителя и выдерживали в течение 12 ч. Носители – $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (99.9%, 0.063–0.2 мм, «Sigma Aldrich») и SiO_2 (99%, 0.5–10 мкм, «Sigma Aldrich»). Концентрацию раствора соли подбирали таким образом, чтобы после завершения всех процедур активная фаза составляла 25% от массы носителя. Затем, при температуре 100°C, производили выпаривание суспензий, содержащих раствор соли соответствующего металла и порошок носителя, до полного высушивания образца. Высушенный порошок помещали в муфельную печь при $T = 500^\circ\text{C}$, где происходила реакция распада нитратов с образованием соответствующих оксидов.

В отдельной серии опытов перед испарением воды суспензию, содержащую раствор соли металла и порошок носителя, в стеклянном сосуде обрабатывали ультразвуком (ультразвуковой диспергатор УЗДН-2Т) в течение 60 мин с частотой ультразвука $\nu = 22$ кГц. Повышение частоты излучения до 44 кГц приводит к значительному снижению наблюдаемого эффекта.

Испытание катализаторов на возможность самоподдерживающейся реакции каталитического беспламенного горения этанола. Тестирование катализаторов на беспламенное горение этанола проводили в химическом стакане из жаростойкого стекла (1) высотой 9 см и диаметром 5 см (рис. 1). В стакан заливали 50 мл 96%-ного этанола. Специальными экспериментами установлено, что оптимальная температура этанола для стабильного горения составляет 20–25°C.

Таблетку тестируемого образца (2) нагревали горелкой до покраснения и быстро опускалась на установленную в стакан (1) керамическую подставку (3). Расстояние от верхней плоскости под-

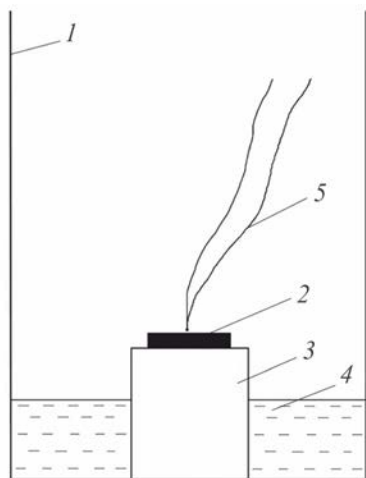


Рис. 1. Схема установки для тестирования катализаторов на возможность самоподдерживающейся реакции каталитического беспламенного горения этанола. 1 – стакан из теплостойкого стекла, 2 – таблетка тестируемого образца катализатора, 3 – керамическая подставка, 4 – этанол, 5 – термопара.

ставки до уровня поверхности этанола (4) составляло 1 см. Через некоторое время (~5 мин) процесс беспламенного окисления этанола на поверхности катализатора переходил в стационарный режим. Температуру поверхности образцов, в режиме стационарного беспламенного горения, измеряли термопарой (5).

Исследование катализаторов в проточных условиях в U-образном реакторе. Для сравнения эффективности катализаторов, проявивших активность в процессе каталитического беспламенного горения этанола, их исследовали в проточных условиях в U-образном реакторе. Схема установки представлена на рис. 2.

Опыты проводили при температуре этанола 22°C, которая обеспечивала концентрацию этанола в потоке 6.9 об. %. Воздух подавали миникомпрессором 1 в систему подачи этанола 2, где объем сосуда насыщался его парами. Расход воздуха контролировали реометром 3. Концентрацию паров этанола в реакционной смеси варьировали, изменяя ее температуру в барботере. Далее поток газа ($q = 30 \text{ см}^3/\text{мин}$) направляли в U-образный реактор 4, помещенный в электропечь 5. Температуру в печи измеряли хромель-алюмелевой термопарой 6.

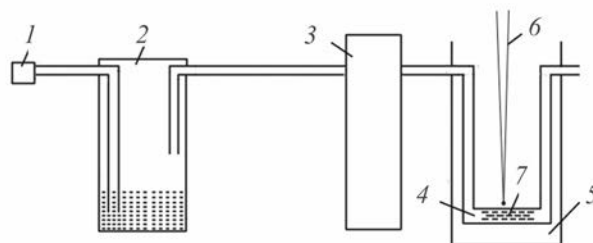


Рис. 2. Схема установки для тестирования катализаторов самоподдерживающейся реакции каталитического беспламенного горения этанола: 1 – миникомпрессор; 2 – система подачи этанола; 3 – реометр; 4 – реактор; 5 – печь; 6 – термопара; 7 – катализатор.

Анализ продуктов реакции проводили хроматографически. Разделение водорода, кислорода, азота, метана и монооксида углерода проводили на хроматографе Agilent G3581 490 Micro GC с колонкой, заполненной молекулярными ситами ($l = 10 \text{ м}$, $T = 50^\circ\text{C}$, $P = 150 \text{ кПа}$). Разделение диоксида углерода, метанола, этанола, формальдегида, ацетальдегида и муравьиной кислоты осуществляли на хроматографе ЛХМ-72 с колонками, заполненными Porapak N и Porapak Q ($l = 3 \text{ м}$, $T = 118^\circ\text{C}$, $q = 60 \text{ см}^3/\text{мин}$). Разделение метанола, этанола и ацетальдегида проводили на 20% ПЭГА на Chromosorb W ($l = 3 \text{ м}$, $T = 118^\circ\text{C}$, $q = 40 \text{ см}^3/\text{мин}$). Используемые хроматографические колонки позволяли, кроме вышеуказанных продуктов, также анализировать парафиновые и олефиновые углеводороды $\text{C}_2\text{--C}_4$, *изо*-пропиловый и *n*-пропиловый спирты, ацетон, уксусную кислоту. При всех исследованных условиях эти продукты не обнаруживаются.

Селективность превращения этанола в углекислый газ (S_{CO_2}), с учетом того, что из одной молекулы этанола могут образоваться две молекулы CO_2 , определялась по формуле

$$S_{\text{CO}_2} = \frac{[\text{CO}_2]}{2\Delta[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]},$$

Таблица 1. Результаты испытания катализаторов беспламенного горения этанола

Катализатор	Температура поверхности катализатора, °С	Длительность работы, ч	Примечание
CuO	590	24	Горит на протяжении всего теста без изменений
Cr ₂ O ₃	500	27	Горит на протяжении всего теста без изменений
NiO	570	3	Через 3 ч горение прекращается
25% CuO/SiO ₂	420	27	Горит на протяжении всего теста без изменений
25% CuO/Al ₂ O ₃	470	27	Горит на протяжении всего теста без изменений
25% NiO/SiO ₂	300	1	Через 1 ч горение прекращается
2 5% NiO/Al ₂ O ₃	390	6	Через 6 ч катализатор разрушается
25% NiO/SiO ₂ (ультразвук)	410	16	Горит на протяжении всего теста без изменений
25% NiO/Al ₂ O ₃ (ультразвук)	370	8	Через 8 ч работы катализатор разрушается

где [CO₂] – концентрация CO₂ (об. %) на выходе из реактора, Δ[C₂H₅OH] – расход этанола (об. %).

Исследование поверхности и химического состава катализаторов. Фотографии поверхности использованных образцов катализаторов до и после реакции получали с помощью сканирующего электронного микроскопа PRISMA E. Рентгенофазовый анализ катализаторов проводили на дифрактометре URD63, с использованием CuK_α – излучения и никелевого фильтра. Идентификация линий дифрактограмм проводилась по данным JCPDS-ICDD 2004.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Эксперименты показали, что температура поверхности катализатора зависит от его химического состава и метода приготовления. Измеренные значения температур поверхности катализаторов в процессе самопроизвольного беспламенного горения этанола приведены в табл. 1. Один из важных, с практической точки зрения, параметров катализатора – продолжительность его работы без снижения эффективности. Поэтому на полученных катализаторах была проведена серия стресс-тестов, результаты которых также приведены в табл. 1.

Как можно видеть из табл. 1, наибольшая температура горения достигается на монолитном оксиде

меди – 590°C. Температура на нанесенных катализаторах 25% CuO/Al₂O₃ и 25% CuO/SiO₂ заметно ниже. Самые низкие температуры горения отмечены на катализаторе 25% NiO/SiO₂ – 300°C. Широкий диапазон достигаемых температур позволяет подбирать катализатор, соответствующий поставленным задачам.

Из данных табл. 1 видно также, что наиболее стабильными являются катализаторы CuO, Cr₂O₃, 25% CuO/SiO₂, 25% CuO/Al₂O₃ и обработанный ультразвуком катализатор 25% NiO/SiO₂.

Известно, что носители на основе SiO₂ характеризуются относительно невысокой термостойкостью (до 550–620°C), которая может оказаться недостаточной для процессов в каталитических горелках. Тем не менее, поскольку в режиме самопроизвольного беспламенного горения этанола температура образцов с подложкой SiO₂ не превышала 420°C, катализаторы с использованием такого носителя стабильно работали в течение всего эксперимента.

Обращает на себя внимание тот факт, что некоторые образцы катализаторов на основе NiO разрушаются в процессе горения. Кроме того, катализаторы на основе оксида никеля, даже если позволяют осуществить беспламенное горение этанола, то, спустя короткое время, процесс горения в их присутствии самопроизвольно прекращается.

Таблица 2. Зависимость конверсии этанола, концентрации продуктов реакции и селективности превращения этанола в CO_2 от температуры в реакции беспламенного горения этанола на катализаторе на основе CuO

Температура, °C	Конверсия этанола, об. %	Концентрации продуктов реакции, об. %						S _{CO₂} , %
		CO	CH ₄	CH ₃ CHO	CH ₂ O	HCOOH	CH ₃ OH	
Монолитный катализатор CuO								
340	79.7	<0.01	<0.01	<0.01	1.9	0.15	<0.01	81.5
400	100	<0.01	<0.01	<0.01	4.0	0.25	<0.01	69.2
450	100	<0.01	<0.01	<0.01	4.25	0.2	<0.01	67,7
660	100	<0.01	<0.01	<0.01	4.8	0.15	<0.01	64.2
25% CuO/Al ₂ O ₃								
300	100	<0.01	<0.01	<0.01	0.45	0.08	<0.01	96.3
400	100	<0.01	<0.01	<0.01	0.6	0.9	<0.01	89.2
482	100	<0.01	<0.01	<0.01	3.5	1.1	<0.01	66.6
25% CuO/SiO ₂								
380	100	<0.01	<0.01	<0.01	0.75	0.25	<0.01	92.7
451	100	<0.01	<0.01	<0.01	1.5	0.19	<0.01	87.7
475	100	<0.01	<0.01	<0.01	2.5	0.11	<0.01	81.1
25% CuO/SiO ₂ (ультразвуковая обработка)								
240	100	<0.01	<0.01	<0.01	0.35	0.11	<0.01	96.7
336	100	<0.01	<0.01	<0.01	0.6	0.75	<0.01	90.3
440	100	<0.01	<0.01	<0.01	0.75	0.25	<0.01	92.7

Возможным объяснением данного явления может служить то, что никель является отличным катализатором пиролиза органических соединений с образованием наноструктурированного углерода, что приводит к изменению как структуры, так и химического состава катализатора.

С целью сравнения эффективности работы катализаторов беспламенного горения этанола были проведены эксперименты в U-образном реакторе при различных температурах. Диапазон температур для каждого катализатора выбирался таким образом, чтобы в него входила температура поверхности данного катализатора, указанная в табл. 1.

Полученные зависимости конверсии этанола на исследованных катализаторах на основе оксида меди, концентраций продуктов реакции и селективности превращения этанола в CO_2 от температуры реактора представлены в табл. 2.

Приведенные в табл. 2 данные показывают, что в интервале температур 240–660°C катализаторы на основе оксида меди позволяют достичь 100%

конверсии этанола. При этом достигается высокая степень превращения этанола в углекислый газ.

Зависимости конверсии этанола, концентраций продуктов реакции и селективности превращения этанола в CO_2 от температуры реактора, полученные на катализаторах на основе оксида никеля, представлены в табл. 3.

Как видно из табл. 3, реакция окисления этанола на монолитном катализаторе NiO начинается с 400°C. В то же время, на нанесенных катализаторах 25% NiO/SiO_2 и 25% $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ процесс начинается при температурах ниже 300°C. При этом 100%-ная конверсия на монолитном катализаторе достигается при 580°C, а на нанесенных катализаторах – при значительно более низких. Существенным недостатком монолитного катализатора NiO является образование, при всех исследованных температурах, ацетальдегида, ПДК которого составляет 0.01 мг/м³.

Зависимости конверсии этанола, концентраций продуктов реакции и селективности превращения

Таблица 3. Зависимость конверсии этанола, концентраций продуктов в реакции и селективности превращения этанола в CO_2 в реакции беспламенного горения этанола от температуры на катализаторе на основе NiO

Температура, °C	Конверсия этанола, об. %	Концентрации продуктов реакции, об. %						S _{CO₂} , %
		CO	CH ₄	CH ₃ CHO	CH ₂ O	HCOOH	CH ₃ OH	
Монолитный катализатор NiO								
350		реакция не протекает						
400	58	<0.01	<0.01	1.2	0.45	<0.01	<0.01	64.4
512	65.2	<0.01	<0.01	1.7	0.75	0.05	<0.01	53.0
580	100	<0.01	<0.01	2.0	4.0	0.08	<0.01	58.5
25% NiO/SiO ₂								
280	87	<0.01	<0.01	<0.01	1.5	0.08	<0.01	86.0
382	100	<0.01	<0.01	<0.01	3.4	0.15	<0.01	74.3
420	100	<0.01	<0.01	<0.01	4.25	0.25	<0.01	67.4
25% NiO/Al ₂ O ₃								
269	100	<0.01	<0.01	<0.01	0.45	0.15	<0.01	95.6
326	100	<0.01	<0.01	<0.01	0.75	0.35	<0.01	92.0
424	100	<0.01	<0.01	<0.01	2.9	0.3	<0.01	76.8
460	100	<0.01	<0.01	<0.01	3.5	0.25	<0.01	72.8

Таблица 4. Зависимость конверсии этанола, концентраций продуктов реакции и селективности превращения этанола в CO_2 от температуры в реакции беспламенного горения этанола на катализаторе на основе Cr_2O_3

Температура, °C	Конверсия этанола, об. %	Концентрации продуктов реакции, об. %						S_{CO_2} , %
		CO	CH_4	CH_3CHO	CH_2O	HCOOH	CH_3OH	
420	100	<0.01	<0.01	1.7	<0.01	<0.01	<0.01	75.4
550	100	<0.01	<0.01	2.0	<0.01	<0.01	<0.01	71.0
630	100	<0.01	<0.01	2.2	<0.01	<0.01	<0.01	68.1

этанола в CO_2 от температуры реактора, полученные на катализаторах на основе оксида хрома, представлены в табл. 4.

Процесс окисления этанола на катализаторе Cr_2O_3 начинается при температурах, превышающих 400°C. При этом в продуктах реакции отсутствуют метан, CO, формальдегид, метанол и муравьиная кислота. Однако во всех случаях процесс сопровождается образованием ацетальдегида.

Во всех экспериментах (см. табл. 2–4) вероятная причина образования побочных продуктов реакции (формальдегида, ацетальдегида и муравьиной кислоты) – высокая концентрация этанола в экспериментах. Согласно стехиометрии, для глубокого окисления этанола на каждую его молекулу необхо-

димо 3 молекулы кислорода, то есть при исходном содержании этанола 6.9 об. % будет расходоваться 20.7 об. % кислорода, то есть весь содержащийся в воздухе кислород, что очевидно стимулирует протекание реакций неполного окисления. Весьма вероятно, что увеличение содержания кислорода в исходной, подаваемой в реактор смеси, может существенно сократить концентрацию побочных продуктов, что является объектом дальнейших исследований.

Как можно видеть из табл. 2–4, баланс по продуктам сходится не во всех случаях. Подобное расхождение может быть связано с образованием нелетучих соединений. Действительно, в тех случаях, когда баланс по продуктам заметно не сходится, на

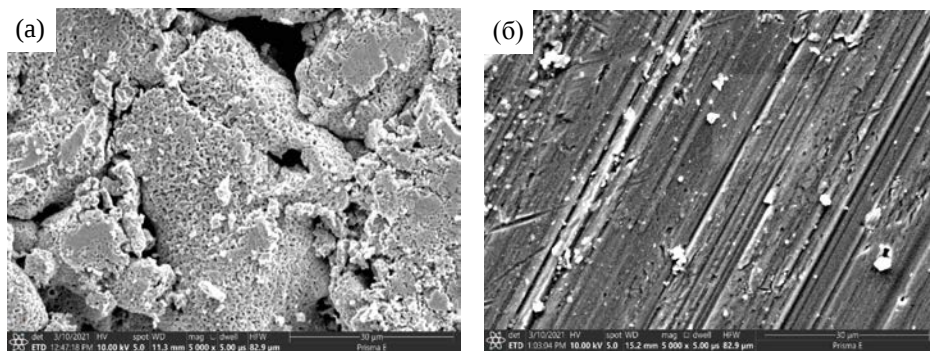


Рис. 3. Фотографии поверхности монолитного катализатора CuO, полученные до (а) и после (б) тестирования в режиме беспламенного горения этанола.

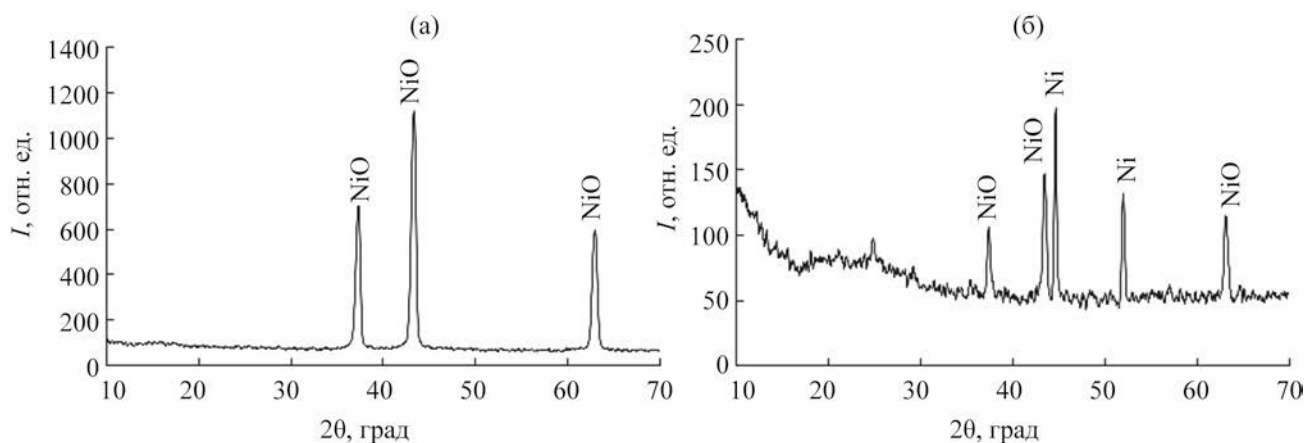


Рис. 4. Рентгенограммы монолитного катализатора NiO, полученные до (а) и после (б) тестирования в режиме беспламенного горения этанола.

выходе из реактора, в холодной зоне, заметно накопление смолообразных веществ. Очевидно, что условия работы этих катализаторов не являются оптимальными, что требует отдельного дополнительного изучения.

Сравнение испытанных в данном исследовании катализаторов (см. табл. 2–4) с высокоэффективными катализаторами Pd/ γ -Al₂O₃ на различных носителях (легированный алюминием никель, керамические ячеистые носители), предлагаемым в [37], а также алюмомеднохромовым катализатором ИКТ-12-8, позволяющими достичь степени конверсии 99%, показывает, что, в ряде случаев, достигаются достаточно высокие показатели – более 96% селективности по превращению в CO₂ при 100% конверсии этанола.

На рис. 3 приведены фотографии поверхности катализаторов на основе оксида меди, полученные

до и после тестирования в режиме беспламенного горения этанола в течение 24 ч.

Наблюдаемое на рис. 3 сглаживание поверхности монолитного катализатора CuO в результате реакции может быть объяснено процессами взаимодействия этанола и промежуточных продуктов его окисления с поверхностью катализатора. На поверхности катализатора визуально наблюдается покраснение, которое может быть объяснено незначительным восстановлением CuO до Cu₂O в ходе горения. Рентген-анализ образца не показал наличия других соединений меди, кроме оксида CuO. Очевидно, это связано с малым количеством образовавшихся примесей.

На рис. 4 приведены рентгенограммы катализаторов на основе оксида никеля, полученные до и после тестирования в режиме беспламенного горения этанола в течение 3 ч; короткое время тестиро-

вания объясняется тем, что в течение этого времени горение этанола на оксиде никеля прекращается. В отличие от других катализаторов, в данном случае, наблюдается изменение химического состава катализатора – образуется металлический никель.

Поскольку в ходе реакции существенно меняется кристаллическая решетка катализатора (вплоть до полного разрушения – табл. 1), в результате опытов значительная часть образца переходит в аморфное состояние, что приводит к сильному уменьшению интенсивности линий.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенная серия экспериментов показала, что оксиды меди, хрома и никеля могут быть использованы в качестве катализаторов самоподдерживающейся реакции каталитического беспламенного горения этанола. Установлено, что катализаторы CuO , Cr_2O_3 , 25% CuO/SiO_2 , 25% $\text{CuO/Al}_2\text{O}_3$ и обработанного ультразвуком катализатора 25% NiO/SiO_2 могут работать длительное время без изменения их свойств, обеспечивая 100% конверсии этанола. При этом, все катализаторы на основе оксида меди(II) позволяют избежать образования токсичного ацетальдегида. Широкий диапазон достигаемых температур (300–590°C) позволяет подбирать катализатор, соответствующий поставленным задачам.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают особую благодарность некоммерческой организации «Analysis Research and Planning for Armenia» (ARPA Institute, USA) за предоставление хроматографа Agilent G3581 490 Micro GC.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Арсентьев Сергей Дмитриевич, д.х.н., зав. лаб., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9146-3304>

Григорян Рита Рубеновна, к.х.н., с.н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1217-2224>

Кочарян Гаспар Грайрович, к.х.н., н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7038-5573>

Степанян Самвел Хачикович, к. биол.н., н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6214-0346>

Тавадян Левон Агасиевич, академик НАН Армении, проф., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2548-5839>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mueller-Stach T.W., Neubauer T., Punke A.H., Grubert G., Siani A., Freitag C. Diesel oxidation catalyst with layer structure for improved hydrocarbon conversion // Patent US № 20100180582 A1. 2010.
2. Naotaka O., Kejitiro M., Kazukihiko J., Operason R. Composite oxide, method for production thereof and catalyst for cleaning exhaust gases // Patent RU № 2588126 C2. 2012.
3. Farrauto R.J., Voss K.E., Heck R.M. Ceria-alumina oxidation catalyst // Patent US № 005627124A. 1997
4. Galanov S.G., Sidorova O.I., Mutas I.N., Popov V.N., Dunaevskij G.E., Borilo L.P., Kozik V.V. Method of producing thermally stable catalyst of oxidation of hydrocarbons and carbon monoxide // Patent RU № 2404854 C1. 2010.
5. Завьялова У.Ф., Третьяков В.Ф., Бурдейная Т.Н., Цырульников П.Г. Блочные катализаторы нейтрализации выхлопных газов, синтезированные методом горения. // Химия в интересах устойчивого развития. 2005. Т. 13. С. 751–775.
6. Raj R., Chaurasia A. Flameless Combustion: A Review. // Intern. J. of Science Technology & Engineering. 2016. V. 3. № 4. P. 70–75.
7. Лукьянов Б.Н., Кузин Н.А., Кириллов В.А., Куликов В.А., Шигаров В.Б., Данилова М.М. Экологически чистое окисление углеводородных газов в каталитических нагревательных элементах. // Химия в интересах устойчивого развития. 2001. Т. 9. № 5. С. 667–677.
8. Проблемы кинетики и катализа. 18: Глубокое каталитическое окисление углеводородов. Под ред. О.В. Крылова и М.Д. Шибанова. М.: Наука, 1981. 199 с.
9. Welles C.G. Development of an advanced flameless combustion heat source utilizing heavy fuels. Technical report NATICK/TR-10/018. 2006-2008. <https://apps.dtic.mil/dtic/tr/fulltext/u2/a526157.pdf>
10. Lee I.C., Lan H.T. Heater // Patent US № 10584869B2. 2020.
11. Lee I.C. Heater and cookware for flameless catalytic combustion // Patent US № 20200022524 A1. 2020.
12. <https://www.profsharemarketresearch.com/three-way-catalysts-twc-market-report/>

13. Лопатин С.А., Цырульников П.Г., Котолевич Ю.С., Микенин П.Е., Писарев Д.А., Загоруйко А.Н. Структурированный стеклотканый катализатор ИК-12-С111 для глубокого окисления органических соединений // Катализ в промышленности. 2015. № 3. С. 67–72. <https://doi.org/10.18412/1816-0387-2015-3-67-72>
14. Maharana D., Soloman P.A. Flameless catalytic LPG combustion and its optimization approach // Procedia Technology. 2016. V. 24. P. 689–695. <https://doi.org/10.1016/j.protcy.2016.05.192>
15. Idriss H. Ethanol reactions over the surfaces of noble metal/cerium oxide // Platinum Metals Rev. 2004. V. 48. № 3. P. 105–115. <https://doi.org/10.1595/147106704X1603>
16. Исмагилов З.Р., Баранник Г.Б., Суриков В.А., Шаров Н.Г., Гриднев Ю.М., Куликовская Н.А., Шкрабина Р.А., Кириченко О.А., Садовникова М.А. Катализатор для сжигания газовых выбросов в нестационарном режиме // Патент РФ № 1462557А1. 1993.
17. Симонов А.Д., Языков Н.А., Дубинин Ю.В. Эффективное сжигание метана в псевдооживленном слое катализатора // Химия в интересах устойчивого развития. 2013. Т. 21. № 2. С. 173–78.
18. Зажигалов С.В., Микенин П.Е., Лопатин С.А., Баранов Д.В., Писарев Д.А., Чумакова Н.А., Загоруйко А.Н. Усовершенствованный адсорбционно-каталитический процесс для очистки отходящих газов от примесей летучих органических соединений // Катализ в промышленности. 2016. Т. 16. № 3. С. 38–48. <https://doi.org/10.18412/1816-0387-2016-3-38-48>
19. Zazhigalov S., Elyshev A., Lopatin S., Larina T., Cherepanova S., Mikenin P., Pisarev D., Baranov D., Zagoruiko A. Copper-chromite glass fiber catalyst and its performance in the test reaction of deep oxidation of toluene in air // Reaction. Kinetics, Mechanisms and Catalysis. 2017. V. 120. P. 247–260. <https://doi.org/10.1007/s11144-016-1089-3>
20. Тухов С.Ф., Беспалко Ю.Н., Садыков В.А., Салапов А.Н., Решетников С.И. Каталитическое окисление метана на керамометаллических катализаторах CuO/Al₂O₃/FeAlO/FeAl // Физика горения и взрыва. 2016. Т. 52. № 5. С. 45–54. <https://doi.org/10.15372/FGV20160504>
21. Slavinskaya E.M., Zadesenets A.V., Stonkus O.A., Stadnichenko A.I., Shchukarev A.V., Shubin Yu.V., Korenev S.V., Boronin A.I. Thermal activation of Pd/CeO₂-SnO₂ catalysts for low-temperature CO oxidation. // Applied Catalysis B: Environmental. 2020. V. 277. P. 119–275. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119275>
22. Кустов Д.М. Способ приготовления катализатора для полного окисления углеводородов, катализатор, приготовленный по этому способу, и способ очистки воздуха от углеводородов с использованием полученного катализатора // Патент РФ № 2515510 С1. 2014.
23. Jiratova K., Kovanda F., Balabanova J., Kolousek D., Klegova A., Pacultova K., Obalova L. Cobalt oxide catalysts supported on CeO₂-TiO₂ for ethanol oxidation and N₂O decomposition // Reaction. Kinetics, Mechanisms and Catalysis. 2017. V. 121. № 1. P. 121–139. <https://doi.org/10.1007/s11144-017-1142-x>
24. Amrollahi R., Wenderich K., Mul G. Room temperature oxidation of ethanol to acetaldehyde over Pt/WO₃. // Adv. Mater. Interfaces. 2016. V. 3. № 18. Art. № 1600266. <https://doi.org/10.1002/admi.201600266>
25. Zazhigalov S., Elyshev A., Lopatin S., Larina T., Cherepanova S., Mikenin P., Pisarev D., Baranov D., Zagoruiko A. Copper-chromite glass fiber catalyst and its performance in the test reaction of deep oxidation of toluene in air // Reaction. Kinetics, Mechanisms and Catalysis. 2017. V. 120. P. 247–260. <https://doi.org/10.1007/s11144-016-1089-3>
26. Chatel G. Sonochemistry in nanocatalysis: The use of ultrasound from the catalyst synthesis to the catalytic reaction // Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry. 2019. V. 15. P. 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2018.07.004>
27. Geun-Ho Han, Myung-gi Seo, Young-Hoon Cho, Sang Soo Han, Kwan-Young Lee. Highly dispersed Pd catalysts prepared by a sonochemical method for the direct synthesis of hydrogen peroxide // Molecular Catalysis. 2017. V. 429. P. 43–50. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2016.12.003>
28. Seok S., Hussain M.A., Park K.J., Kim J.W., Kim D.H. Sonochemical synthesis of PdO/silica as a nanocatalyst for selective aerobic alcohol oxidation // Ultrasonics Sonochemistry. 2016. V. 28. P. 178–184. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2015.07.020>
29. Febles V.G., Melo-Maximo D.V., Perez I.H., Parra R.S., Espinoza-Tapia J.C., Paz R.L., Arceo L.D.B., Olvera J.N.R., Melo-Maximo L., González-Reyes L. Sonochemical synthesis of nanostructured Ni-Fe-C system and its catalytic activity based on decolorization of reactive black 5 dye // Crystals. 2022. V. 12. № 8. P. 1123–1142. <https://doi.org/10.3390/cryst12081123>
30. Mahboob S., Haghighi M., Rahmani F. Sonochemically preparation and characterization of bimetallic Ni-Co/Al₂O₃-ZrO₂ nanocatalyst: effects of ultrasound irradiation time and power on catalytic properties and activity in dry reforming of CH₄ // Ultrasonics Sonochemistry. 2017. V. 38. P. 38–49. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.02.039>
31. Гарибян Т.А., Мурадян А.А., Григорян Р.Р., Манукян Н.С. Ультразвуковое воздействие при активации катализаторов окислительных превращений метана, пропилена и метанола // Кинетика и катализ. 1993. Т. 34. № 4. С. 742–745

32. Григорян Р.Р., Вартикян Л.А., Гарибян Т.А., Зажигалов В.А. Использование природных цеолитов для создания катализаторов нейтрализации газовых выбросов. 1. Глубокое окисление метанола // Энерготехнологии и ресурсосбережение. 2008. Т. 5. С. 24–30.
33. Philips T.C., Kudryavtsev S., Glikina I., Korol D. Principles of the progress of reactions involving deep oxidation of isopropyl alcohol under conditions of aerosol nanocatalysis technology // Eastern-European J. of Enterprise Technologies. 2019. V. 3. № 6(99). P. 37–43. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2019.170488>
34. Li X., Iglesia E. Selective catalytic oxidation of ethanol to acetic acid on dispersed Mo–V–Nb mixed oxides // Chem. Eur. J. 2007. V. 13. P. 9324–9330. <https://doi.org/10.1002/chem.200700579>
35. Sapi A., Liu F., Cai X., Thompson C.M., Wang H., An K., Krier J.M., Somorjai G.A. Comparing the catalytic oxidation of ethanol at the solid–gas and solid–liquid interfaces over size-controlled Pt nanoparticles: striking differences in kinetics and mechanism // Nano Lett. 2014. V. 14. № 11. P. 6727–6730. <https://doi.org/10.1021/nl5035545>
36. Ismagilov Z.R., Dobrynkin N.M., Popovskii V.V. Oxidation of ethanol on platinum/alumina and copper oxide catalysts // Reaction. Kinetics and catalysis letters. 1979. V. 10. P. 55–59. <https://doi.org/10.1007/BF02067512>
37. Lomonosov V.A., Panasyugin A.S., Smorygo O.L., Mikutskii V.A., Romashko A.N., Tikhov S.F., Sadykov V.S. Pd/ γ -Al₂O₃ catalysts on cellular supports for VOC vapor neutralization. // Catalysis in Industry. 2010. V. 2. P. 387–392. <https://doi.org/10.1134/S2070050410040148>

ВОЗДЕЙСТВИЕ ТРОПИЧЕСКОГО КЛИМАТА ВЬЕТНАМА НА СВОЙСТВА СИНТЕТИЧЕСКИХ ПЛАСТИЧНЫХ СМАЗОК С УРЕАТНЫМИ ЗАГУСТИТЕЛЯМИ

© 2023 г. А. С. Лядов^{1,*}, А. А. Кочубеев¹, Ю. В. Костина¹,
Ле Ань Туан (Le Anh Tuan)², Фам Дай Зыонг (Pham Dai Duong)²

¹ Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, 119991 Россия

² Совместный Российско-Вьетнамский Тропический научно-исследовательский и технологический центр,
Социалистическая Республика Вьетнам, г. Ханой, 122045 Вьетнам

*E-mail: lyadov@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 25 июля 2023 г.

После доработки 20 августа 2023 г.

Принята к публикации 18 сентября 2023 г.

Впервые изучено воздействие тропического климата трех регионов Социалистической Республики Вьетнам на свойства синтетических пластичных смазок с уреатными загустителями при их экспонировании в течение семи месяцев в условиях климатических станций Совместного Российско-Вьетнамского Тропического научно-исследовательского и технологического центра. Показано, что при этом времени экспонирования происходит снижение предела прочности и уменьшение количества отделяемого масла при измерении коллоидной стабильности у исследуемых образцов: при этом, однако, не обнаружено значимых изменений в химическом составе смазок, что было подтверждено методом ИК-спектроскопии. Таким образом, можно предполагать, что деградация уреатных смазок в условиях тропического климата прежде всего связана с изменениями коллоидной структуры смазочного материала, однако, данный факт требует подтверждения при более длительном времени экспонирования и на большем количестве образцов смазок, полученных на основе базовых масел различной природы. Также установлено, что введение гетерогенного модификатора в состав уреатной смазки негативно сказывается на стойкости смазки в условиях тропического климата.

Ключевые слова: смазочное материаловедение, уреатные пластичные смазки, климатическое воздействие, тропический климат, деградация пластичной смазки

DOI: 10.31857/S0028242123040147, **EDN:** OQGOJL

ВВЕДЕНИЕ

Эксплуатация современной техники, имеющей конструкционные узлы трения, невозможна без использования эффективных смазочных материалов, в том числе пластичных смазок, обеспечивающих их безопасную и длительную работоспособность [1, 2]. Хорошо известно, что условия эксплуатации оказывают значимое воздействие на свойства пластичных смазок [3], что, в свою очередь, обуславливает периодичность их замены в узле трения и тем самым способствует увеличению операцион-

ных затрат. Большая часть исследований [4–6] в области смазочного материаловедения посвящена анализу зависимости свойств используемых смазочных материалов от условий, возникающих в узлах трения в режиме эксплуатации. При этом в научной литературе не описаны исследования, посвященные изучению влияния условий окружающей среды на свойства смазок при их применении или хранении, хотя хорошо известно, что ненадлежащее хранение смазочных материалов может приводить к их деградации и, как следствие, –

к ухудшению рабочего состояния узлов трения. Существует ряд технических руководств, в которых обсуждаются вопросы минимизации негативного воздействия неблагоприятных факторов в процессе хранения [7]. Основное внимание при хранении пластичных смазок, в том числе и при воздействии неблагоприятных факторов, уделяется вопросам разрушения коллоидной структуры смазки, что выражается в отделении масла, использованного ранее при создании смазки. Таким образом, изучение воздействия факторов окружающей среды на сохранность смазочных материалов, а также установление механизмов их деградации – актуальное направление современного смазочного материаловедения.

В последнее время широкое распространение, особенно в странах с высоким уровнем развития инновационной техники, получили пластичные смазки, загущенные ди- и олиго мочевиной различного строения [8]. Так называемые уреатные, или полимочевинные, смазки обладают рядом преимуществ по сравнению с мыльными смазками [9]. Они характеризуются исключительной термической стабильностью и влагостойкостью, что делает их перспективными смазочными материалами для стран с жарким и влажным климатом.

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН вместе с Совместным Российско-Вьетнамским тропическим научно-исследовательским и технологическим центром проводит исследования в различных областях смазочного материаловедения, в том числе по изучению воздействия климатических факторов на процесс деградации уреатных смазок. Данная публикация – первая в цикле статей, посвященных изучению процесса деградации уреатных пластичных смазок в условиях тропического климата Вьетнама.

Цель данного исследования – установление особенностей изменения физико-химических свойств пластичных уреатных смазок на основе синтетических базовых масел при экспонировании в условиях тропического климата Вьетнама за короткий промежуток времени (7 месяцев).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для экспонирования в условиях тропического климата была выбрана уреатная пластичная смаз-

ка, полученная на основе смеси синтетических базовых масел. Такие пластичные смазки находят широкое применение для смазывания трущихся поверхностей в авиационной, энергетической, бумажной, пищевой и керамической промышленности; их особенностью является работоспособность при контакте с агрессивными средами и водяным паром. Смазка была произведена Акционерным обществом «Электрогорский институт нефтепереработки имени академика Хаджиева Саламбека Наибовича» путем загущения смеси синтетических базовых масел и введением в состав необходимых функциональных присадок. На ее основе был приготовлен образец модифицированной синтетической уреатной пластичной смазки. В качестве модификатора использовали органо-монтмориллонит Cloisite-20; для этого его вводили в исходную пластичную смазку в количестве 1 мас. % путем перемешивания в течение 60 мин. Компонентные составы используемых в исследовании смазок представлены в табл. 1.

Натурные испытания по выявлению особенностей воздействия факторов тропического климата проводили путем экспонирования образцов пластичных смазок на климатических испытательных станциях Совместного Российско-Вьетнамского Тропического научно-исследовательского и технологического центра. Особенности тропического климата и условий экспонирования представлены в табл. 2. Образцы пластичных смазок помещали в чашки Петри и размещали на специально оборудованных для этого площадках, отбор образцов через 7 месяцев экспонирования.

Для всех смазок были определены следующие базовые физико-химические свойства: температура каплепадения (ГОСТ 6793-74 «Нефтепродукты. Метод определения температуры каплепадения»), предел прочности (ГОСТ 7143-73 «Смазки пластичные. Метод определения предела прочности и термоупрочнения»), коллоидная стабильность (ГОСТ 7142-74 «Смазки пластичные. Методы определения коллоидной стабильности»). Трибологические характеристики полученных смазок изучали на четырехшариковой машине трения (ГОСТ 9490-75 «Материалы смазочные жидкие и пластичные. Метод определения трибологических характеристик на четырехшариковой машине»). Дополнительно были определены кислотные чис-

Таблица 1. Компонентные составы уреатных пластичных смазок

Образец	Компонент
Немодифицированная уреатная пластичная смазка на основе синтетических базовых масел	<i>Дисперсионная среда:</i> полиальфаолефиновое масло марки ПАОМ-12 и сложноэфирное масло марки СНП 7300* (ПАОМ-12/СНП 7300=7/3) <i>Компоненты загустителя:</i> анилин технический, полиметиленифенилизоцианат марки VORATEC SD 100 и смесь первичных аминов марки Рофамин-Т <i>Присадки:</i> трикрезилфосфат, неозон-А, Additin RS 8210
Модифицированная уреатная пластичная смазка на основе синтетических базовых масел	<i>Дисперсионная среда:</i> полиальфаолефиновое масло марки ПАОМ-12 и сложноэфирное масло марки СНП 7300* (ПАОМ-12/СНП 7300=7/3) <i>Компоненты загустителя:</i> нилин технический, полиметиленифенилизоцианат марки VORATEC SD 100 и смесь первичных аминов марки Рофамин-Т <i>Присадки:</i> трикрезилфосфат, неозон-А, Additin RS 8210 <i>Модификатор:</i> монтмориллонит марки Cloisite-20

* Российский аналог масла Nycobase® 7300 (сложный эфир триметилпропана).

Таблица 2. Условия экспонирования пластичных смазок

Климатическая станция	Расположение	Особенности климата	Месяц	Температура, °С (день/ночь)	Количество осадков, мм	Особенности экспонирования
Хоа Лак	Пригород г. Ханоя	Район влажного тропического климата (тропический муссонный)	Декабрь	23/16	29	Образцы размещали на двух стендах: на открытой травяной и бетонной площадках под навесом
			Январь	21/15	43	
			Февраль	24/17	20	
			Март	27/20	40	
			Апрель	31/22	75	
			Май	34/25	166	
Дам Бай	Залив Нячанг, остров Че	Район морского тропического климата	Июнь	36/27	204	Образцы размещали на открытой травяной площадке
			Декабрь	26/22	238	
			Январь	25/21	110	
			Февраль	26/21	49	
			Март	28/22	74	
			Апрель	30/23	111	
Кон Зо	Район Хошимина	Зона мангровых лесов с прибрежным морским тропическим климатом	Май	31/25	189	Образцы размещали на двух стендах: на открытой травяной и бетонной площадках под навесом
			Июнь	31/25	165	
			Декабрь	32/24	66	
			Январь	33/23	38	
			Февраль	35/24	20	
			Март	36/26	39	
			Апрель	35/27	159	
			Май	34/27	314	
			Июнь	32/26	386	

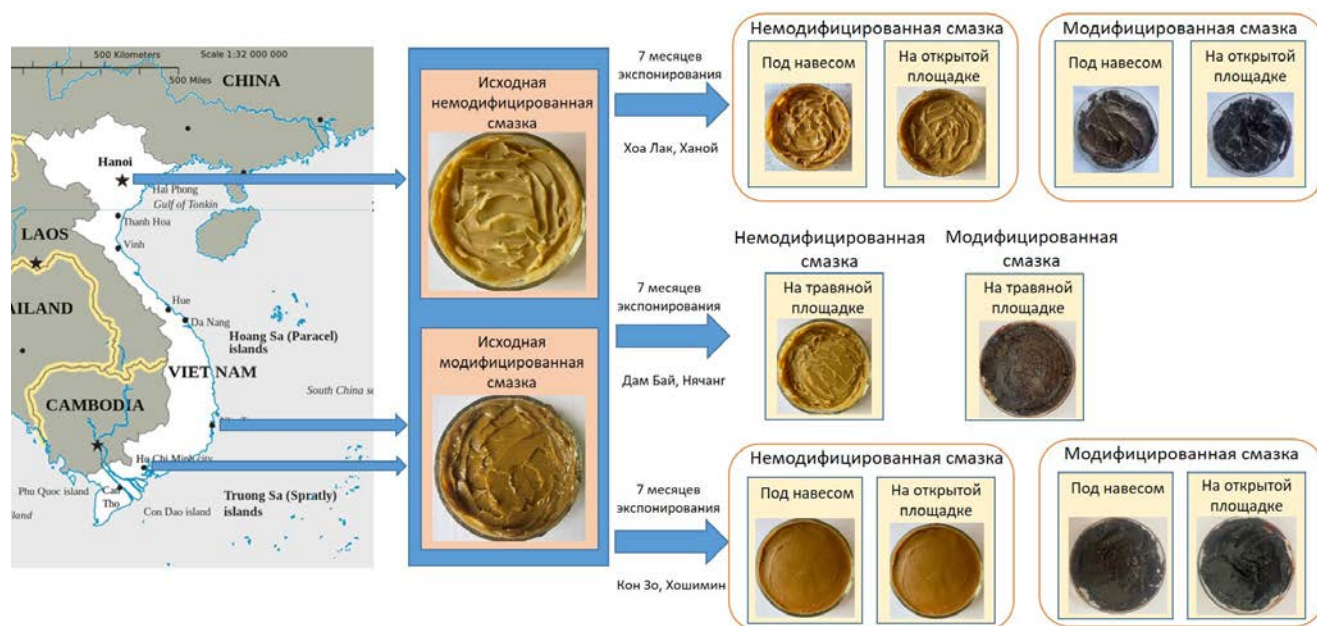


Рис. 1. Внешний вид уреатных пластичных смазок на основе смеси синтетических базовых масел после семи месяцев экспонирования на различных климатических испытательных станциях Совместного Российско-Вьетнамского Тропического научно-исследовательского и технологического центра (см. карту).

ла смазок в соответствии с ГОСТ 6707-76 «Смазки пластичные. Метод определения свободных щелочей и свободных органических кислот».

Для установления возможных химических изменений, происходящих со смазками в процессе экспонирования, использовали метод ИК-спектроскопии. Образцы смазок наносили на подложку из KBr, прозрачную в ИК-области. ИК-спектры нарушенного полного внутреннего отражения (ИК-НПВО-спектры) регистрировали на ИК-Фурье спектрометре IFS 66 v/s (Bruker), используя НПВО-приставку (кристалл ZnSe, разрешение 2 см^{-1}), в диапазоне $4000\text{--}600\text{ см}^{-1}$. Обработку спектров проводили в ПО «OPUS» (Bruker).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлен внешний вид исходной пластичной смазки и этой же смазки после 7 месяцев экспонирования на климатических станциях, в том числе при различных вариантах экспонирования – на открытых площадках с разным покрытием (трава, бетон) или под навесами.

Немодифицированная смазка в процессе натурных испытаний практически не изменила свой внешний вид, можно лишь отметить незначительное

потемнение. Модифицированная смазка, наоборот, при экспонировании под действием различных факторов окружающей среды во всех случаях изменяла свой цвет на более темный; при этом в случае размещения на открытых площадках цвет смазки становился более темным по сравнению со смазками, расположенными под навесами. По всей видимости, введение в состав смазки неорганического наполнителя способствует протеканию фотохимических превращений компонентов смазки с образованием темных продуктов. Другие визуальные изменения свойства смазок не были зафиксированы, следов биологических (бактериального или грибкового) повреждений на поверхности смазок после экспонирования не обнаружено.

Ранее было показано [10], что введение наполнителей в состав уреатных пластичных смазок позволяет улучшить некоторые физико-химические свойства. В рамках настоящего исследования в состав уреатной смазки на основе синтетических базовых масел, обладающих невысоким значением коллоидной стабильности (более 10% отделение масла в ходе испытания), вводили монтмориллонит Cloisite-20, что позволило более чем на 30% повысить коллоидную стабильность смазки. Введение наполнителя привело и к улучшению проти-

Таблица 3. Основные физико-химические свойства пластичных смазок после семи месяцев экспонирования в климатических условиях Вьетнама

Образец	Климатические испытательные станции (КИС)	Температура каплепадения, °С	Коллоидная стабильность при 20°С, % выделившегося масла	Диаметр пятна износа, мм
Немодифицированная уреатная пластичная смазка на основе синтетических базовых масел	Исходный образец	233	11.6	0.79
	КИС Хоа Лак (Ханой), под навесом	222	9.9	0.51
	КИС Хоа Лак (Ханой), открытая бетонная площадка	225	10.2	0.68
	КИС Дам Бай (Нячанг), открытая травяная площадка	220	10.8	0.68
	КИС Кан Зо (Хошимин), под навесом	230	10.7	0.51
	КИС Кан Зо (Хошимин), открытая травяная площадка	220	10.1	0.52
	Исходный образец	237	7.8	0.61
Модифицированная уреатная пластичная смазка на основе синтетических базовых масел	КИС Хоа Лак (Ханой), под навесом	239	5.2	1.04
	КИС Хоа Лак (Ханой), открытая бетонная площадка	236	5.3	1.06
	КИС Дам Бай (Нячанг), открытая травяная площадка	238	4.3	0.89
	КИС Кан Зо (Хошимин), под навесом	239	5.3	1.02
	КИС Кан Зо (Хошимин), открытая травяная площадка	234	5.3	0.86

воизносных свойств (диаметр пятна износа уменьшился до 0.61 мм), а также позволило повысить исходную механическую прочность смазки, о чем свидетельствует более высокое значение предела прочности по сравнению с немодифицированной смазкой.

Для установления действия окружающей среды тропического климата были определены основные физико-химические свойства смазок после экспонирования (табл. 3). Прежде всего следует отметить, что значимого изменения температуры каплепадения как для немодифицированного, так и модифицированного образцов смазок не отмечено: абсолютное изменение показателя не превышало 5%. Определение кислотного числа смазок до и после экспонирования показало, что образование свободных органических кислот при экспонировании

не происходит: значение кислотного числа (0.6–0.7 мгКОН/г смазки) оставалось в пределах ошибки измерения.

Анализ ИК-НПВО-спектров также не показал различий в составе смазок до и после экспонирования (рис. 2). Положение максимумов и относительная интенсивность полос поглощения функциональных групп не изменили свои значения, т.е. окисления или деструкции смазок с изменением химического состава не произошло вне зависимости от места и условий экспонирования.

Как и следовало ожидать, при экспонировании происходит изменение показателя коллоидной стабильности для обеих смазок. Для немодифицированной смазки при экспонировании на всех площадках коллоидная стабильность улучшалась примерно на 10%, а для модифицированного об-

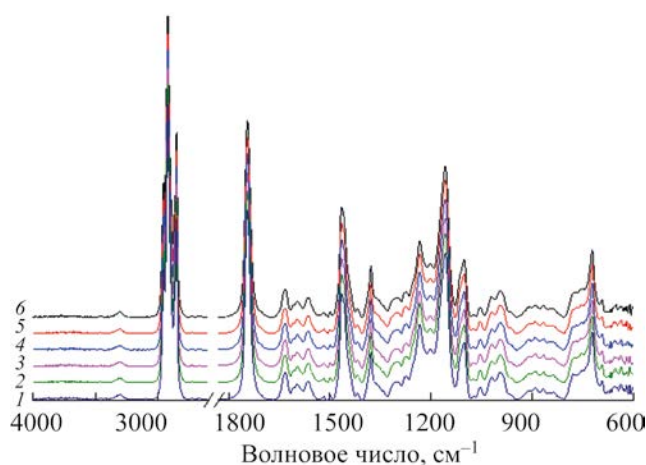


Рис. 2. ИК-НПВО-спектры образцов модифицированной пластичной смазки уретатной на основе синтетических базовых масел до (кривая 1) и после семи месяцев экспонирования в условиях: Хоа Лак, под навесом (кривая 2); Хоа Лак, бетонная площадка (кривая 3); Дам Бай, травяная площадка (кривая 4); Кан Зо, травяная площадка (кривая 5); Кан Зо, под навесом (кривая 6).

разца наблюдали снижение количества отделяемого масла более чем на 40%. Улучшение коллоидной стабильности в процессе экспонирования объясняется прежде всего тем, что в условиях жаркого климата Вьетнама происходит испарение некоторого количества базового масла, что и приводит к условному улучшению коллоидной стабильности.

При этом данный факт не свидетельствует в целом о повышении качества смазочного материала в процессе воздействия тропического климата.

Для обеих смазок нахождение в условиях тропического климата приводит к уменьшению предела прочности (рис. 3). Определение пределов прочности при разных температурах позволяет сделать вывод о том, что модифицированная смазка в большей степени подвержена деструкции при воздействии факторов окружающей среды, так как с увеличением температуры от 20 до 80°C предел прочности уменьшается более чем в 3 раза, в то время как у немодифицированной смазки эта же зависимость имеет меньшее значение тангенса угла наклона.

Противоизносные свойства модифицированной смазки после экспонирования заметно ухудшаются, что выражается в увеличении диаметра пятна износа. Из-за изменения структуры смазки, частицы модификатора оказываются менее стабилизированы и начинают проявлять негативные противоизносные свойства смазочного материала. Диаметр пятна износа немодифицированной смазки в свою очередь, наоборот несколько снижается после семи месяцев экспонирования, что может быть объяснено также частичным разрушением структурного каркаса; при этом при воздействии нагрузки в процессе определения диаметра пятна износа проис-

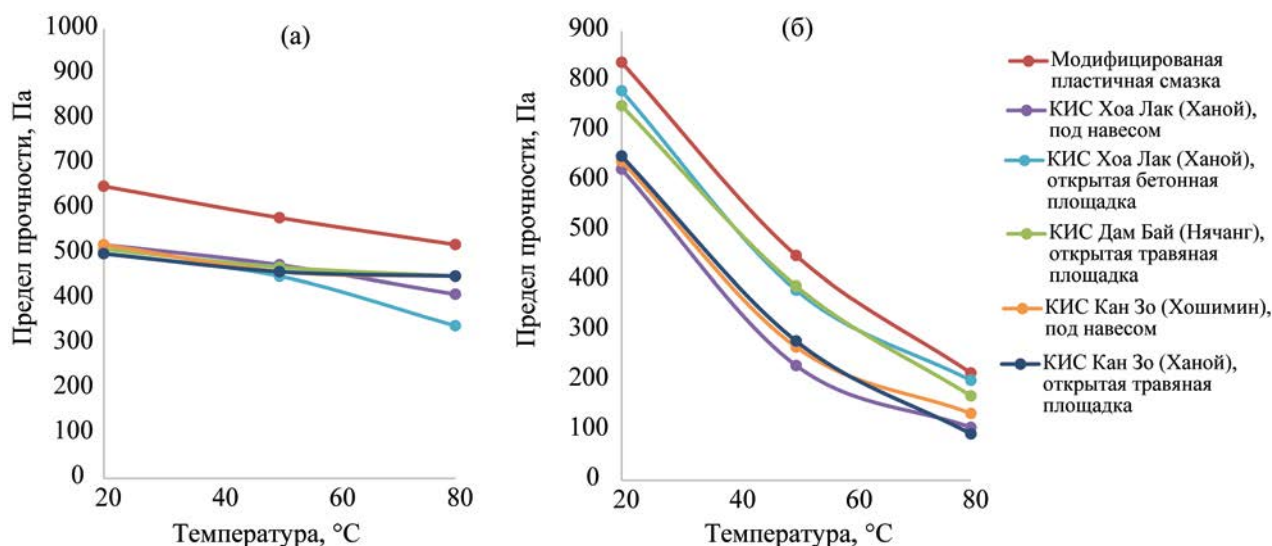


Рис. 3. Зависимость предела прочности от температуры его определения для немодифицированной (а) и модифицированной пластичных (б) смазок до и после экспонирования.

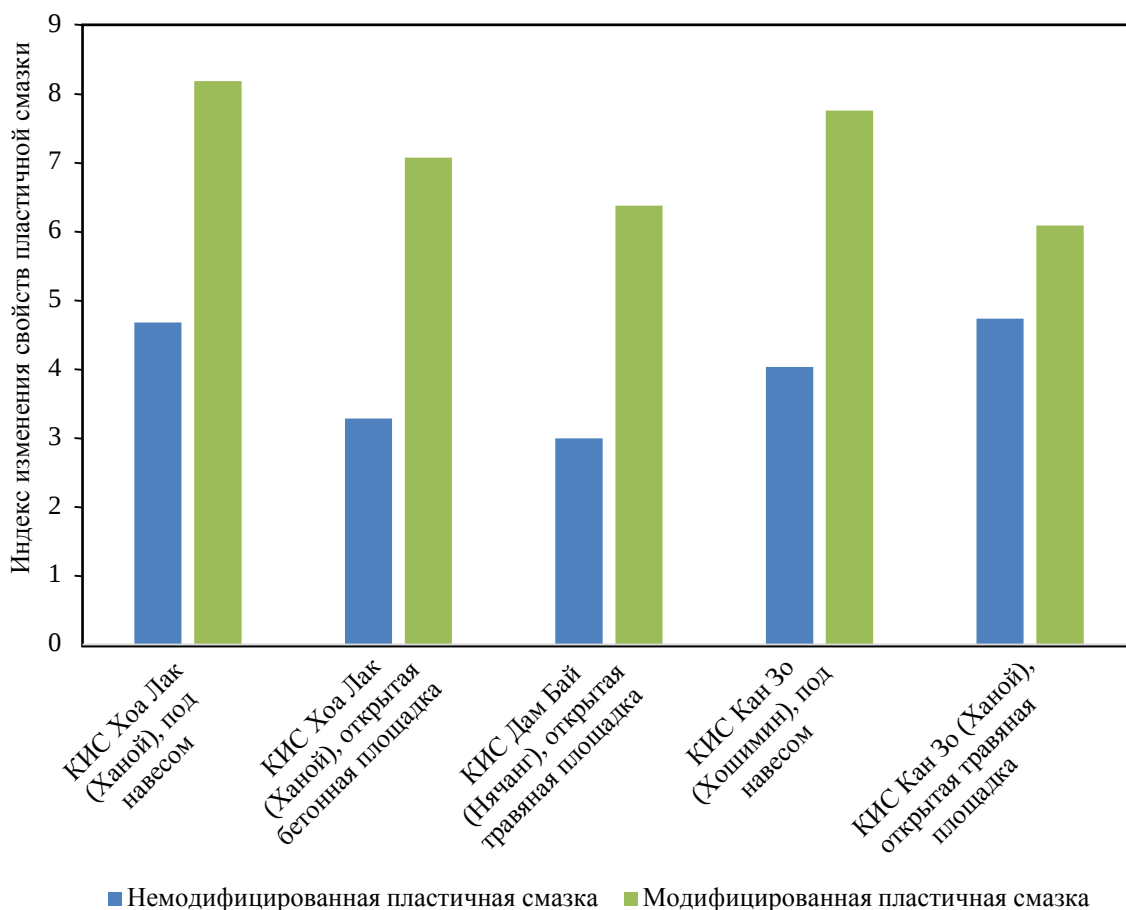


Рис. 4. Сравнение изменения свойств пластичных смазок при экспонировании.

ходит выделение несколько большего количества масла, что способствует улучшению противоизносных свойств.

Для сравнения изменения свойств пластичных смазок при экспонировании в условиях тропического климата Вьетнама был рассчитан условный индекс изменения свойств смазок, который представляет собой среднее арифметическое нормированных относительных значений изменения температуры каплепадения, предела прочности, коллоидной стабильности и диаметра пятна износа (рис. 4); при этом вклад каждого показателя принят равнозначным. Можно отметить, что устойчивость модифицированной пластичной смазки в 1.5–2 раза меньше, чем у немодифицированной, а также то, что в условиях тропического морского климата (КИС Дам Бай, Нячанг) пластичная смазка в меньшей степени подвержена деструкции.

Таким образом, в ходе исследования было установлено, что уреатные смазки на основе синтетических базовых масел при воздействии факторов окружающей среды (температура, влажность и др.) тропического климата подвержены деструкции, которая в течение короткого промежутка времени (семь месяцев) натурального экспонирования выражается в изменении структуры смазочного материала, что подтверждается ухудшением структурно-механических свойств (прежде всего уменьшением предела прочности) и отсутствием значимых изменений в химическом составе до и после экспонирования. Показано, что при экспонировании происходит уменьшение количества отделяемого масла при определении коллоидной стабильности, что, обусловлено, по-видимому, испарением некоторого количества компонентов пластичной смазки.

Введение гетерогенного модификатора в состав смазки является дополнительным негативным фак-

тором, влияющим на структурно-механическую прочность смазки при воздействии тропического климата. Для достоверного установления механизма деструкции уреатных пластичных смазок предполагается проведение более длительного экспонирования в условиях тропического климата Вьетнама уреатных смазок, полученных на основе базовых масел различной природы.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН и при финансовой поддержке Совместного Российско-Вьетнамского Тропического научно-исследовательского и технологического центра – проект «Разработка научных основ создания многоцелевых уреатных пластичных смазок, устойчивых к биологическому воздействию в условиях тропического климата» (Эколан Т-1.8).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

А.С. Лядов является членом редакционной коллегии журнала «Нефтехимия», другие авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Лядов Антон Сергеевич, к.х.н., в.н.с.; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9969-7706>

Кочубеев Александр Александрович, м.н.с.; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5760-8453>

Костина Юлия Вадимовна, д.х.н., доцент, в.н.с.; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5494-7687>

Ле Ань Туан (Le Anh Tuan), н.с.; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4171-9949>

Фам Дай Зыонг (Pham Dai Duong), н.с.; ORCID: <https://orcid.org/0009-0004-1676-6876>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lugt P.M.* Modern advancements in lubricating grease technology // *Tribology International*. 2016. V. 97. P. 467–477. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2016.01.045>
2. *Rawat S.S., Harsha A.P.* Current and Future Trends in Grease Lubrication. In: *Automotive tribology. energy, environment, and sustainability*. Eds. J. Katiyar, S. Bhattacharya, V. Patel, V. Kumar. Singapore: Springer, 2019. https://doi.org/10.1007/978-981-15-0434-1_9
3. *Lugt P.M.* A review on grease lubrication in rolling bearings // *Tribology Transactions*. 2009. V. 52. № 4. P. 470–480. <https://doi.org/10.1080/10402000802687940>
4. *Kawamura T., Minami M., Hirata M.* Grease life prediction for sealed ball bearings // *Tribology Transactions*. 2001. V. 44. № 2. P. 256–262. <https://doi.org/10.1080/10402000108982456>
5. *Cann P.M., Webster M.N., Doner J.P., Wikstrom V., Lugt P.* Grease degradation in R0F bearing tests // *Tribology Transactions*. 2007. V. 50. № 2. P. 187–197. <https://doi.org/10.1080/10402000701261003>
6. *De Laurentis N., Kadiric A., Lugt P., Cann P.* The influence of bearing grease composition on friction in rolling/sliding concentrated contacts // *Tribology International*. 2016. V. 94. P. 624–632. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2015.10.012>
7. *Lawrence G.L.* Storing grease to avoid bleed and separation. <https://www.machinerylubrication.com/Read/28761/storing-grease-to-avoid-bleed-separation-> (дата обращения: 14.07.2023).
8. *Lyadov A.S., Maksimova A.Yu.M., Shakhmatova A.S., Kirillov V.V., Parenago O.P.* Urea (polyurea) greases // *Russ. J. of Applied Chemistry*. 2018. V. 91. № 6. P. 885–894. <https://doi.org/10.1134/S1070427218060010>
9. Effect of preparation process on elevated temperature tribological properties of composite polyurea grease // *Industrial Lubrication and Tribology*. 2016. V. 68. № 5. P. 611–616. <https://doi.org/10.1108/ILT-12-2015-0199>
10. *Lyadov A.S., Yarmush Yu.M., Parenago O.P.* Colloidal stability of greases based on oils with organic thickening agents // *Russ. J. of Applied Chemistry*. 2019. V. 92. № 12. P. 1805–1809. <https://doi.org/10.1134/S107042721912023X>

ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ПОЛИАЛКИЛЕНСУЛЬФОНОВ В КАЧЕСТВЕ КОМПОНЕНТА БЕЗЗОЛЬНОЙ АНТИСТАТИЧЕСКОЙ ПРИСАДКИ

© 2023 г. О. В. Репина^{1,2}, С. В. Таразанов^{1,*}, П. А. Никульшин¹

¹ Всероссийский научно-исследовательский институт по нефтепереработке, Москва, 111116 Россия

² Самарский государственный технический университет (СамГТУ), Самара, 43100 Россия

*E-mail: tarazanovsv@vniinp.ru

Поступила в редакцию 7 октября 2022 г.

После доработки 9 апреля 2023 г.

Принята к публикации 15 сентября 2023 г.

Исследован процесс получения полиалкиленсульфонов на основе индивидуальных α -олефинов. Получена зависимость величины удельной электропроводности дизельного топлива (ДТ) от структуры исходного алкена. Исследована зависимость антистатических свойств полученных полимеров от молекулярной массы полимера и количества диспергирующего агента. Определены низкотемпературные свойства ДТ, содержащих полиалкиленсульфон в качестве компонента беззольной антистатической присадки.

Ключевые слова: электропроводность, антистатические присадки, дизельное топливо, полиалкиленсульфон

DOI: 10.31857/S0028242123040159, **EDN:** OQLDKF

Выполнение технологических операций с углеводородными топливами и растворителями, связанных с интенсивным трением (перекачка, транспортировка, перемешивание, заправка транспорта и пр.), вызывает их статическую электризацию и накопление электростатических зарядов в объеме. Причина – низкая электропроводность топлив [1]. Накопление зарядов в объеме топлив не только вызывает взрывы и пожары [2], но и препятствует интенсификации некоторых технологических операций. Существуют различные методы защиты от проявления статического электричества, одним из которых является использование антистатических присадок, позволяющих обеспечить необходимый уровень электропроводности топлив (в частности, для ДТ в соответствии с дополнениями к общему стандарту EN 590 в ряде европейских стран минимальное значение удельной электропроводности должно составлять 150 пСм/м). На протяжении многих лет на территории нашей страны [3–6] и за рубежом [7] применяли антистатические присадки на основе карбоксилатных комплексов металлов

переменной валентности. В настоящее время жесткие экологические нормы для экспортного дизельного топлива [8] не позволяют применять присадки, содержащие в своем составе металлы.

Последние десятилетия внимание ученых привлекает разработка беззольных антистатических присадок полимерного типа. Одной из первых промышленных присадок подобного типа стала «Stadis 450», состав которой не сообщается. Однако известно, что данная присадка представляет собой полимерную композицию, одним из основных компонентов которой является полиалкиленсульфон [9]. В настоящее время практически все производители [10–12] такого рода присадок в качестве одного из компонентов используют полимеры обозначенного класса. Однако, такие вопросы как зависимость антистатической эффективности топлива от состава и структуры полиалкиленсульфонов практически не изучены. На сегодняшний день в опубликованных источниках подобные исследования для такого рода соединений не представлены.

Таблица 1. Фракционный состав дизельных фракций, доля отгона–температура

Топливо*	Температура	Доля отгона, об. %									
		10	20	30	40	50	60	70	80	90	95
ДТ Сорт F	°C	227.0	244.8	257.0	269.1	280.9	293.0	306.1	320.0	337.5	349.4
ДТ Класс 1	°C	192.2	210.2	226.4	240.6	252.9	263.8	275.2	288.8	307.3	344.2

* Для ДТ сорт F K5: $T_{н.к.}$ 181.6°C, выход 97.5 об. %; для ДТ Класс 1 K5: $T_{н.к.}$ 135.6°C, выход 98.2 об. %.

Таким образом, цель работы – исследование свойств полиалкиленсульфонов в качестве компонента беззольных антистатических присадок, являющееся актуальной задачей, требующей решения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сырье и материалы. Для синтеза полиалкиленсульфонов использовали алкены производства фирмы «Sigma-Aldrich»: гексен-1 (99.3 мас. %), гептен-1 (99.5 мас. %), октен-1 (99.5 мас. %), децен-1 (98.7 мас. %), тетрадецен-1 (98.9 мас. %) и гексадецен-1 (99.1 мас. %).

Оксид серы(IV) был получен по реакции сульфита натрия с серной кислотой, осушен хлоридом кальция и сконденсирован при -78°C . Реакцию инициировали гидропероксидом изопропилбензола и пероксидом бензоила; в качестве растворителя применяли ацетон (99.5 мас. %). Чистоту всех компонентов определяли методом ГЖХ. Испытания полученных полиалкиленсульфонов выполняли в дизельных фракциях, предназначенных для выработки топлив: Сорт F K5 и Класс 1 K5 по ГОСТ–32511 (табл. 1); фракции не содержали в своем составе каких-либо присадок, а их удельная электропроводность не превышала 2 ± 1 пСм/м.

Методика получения полиалкиленсульфонов. Сополимеризацию оксида серы(IV) с α -олефинами проводили в стеклянном реакторе объемом 100 мл с рубашкой и капельной воронкой. Перемешивание смеси осуществляли посредством магнитной мешалки с якорем типа звезда (500 об/мин). Постоянство температуры в реакторе обеспечивали термостатированием теплоносителя (с точностью $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$), подаваемого в рубашку.

В реактор помещали известное количество растворителя, α -олефина и инициатора. Указанную смесь термостатировали в течение 10 мин при заданной температуре синтеза. После чего в реактор

вносили жидкий SO_2 . Далее реактор герметизировали и начинали перемешивание реакционной смеси. По окончании процесса от реакционной массы в вакууме (1 мм рт. ст.) отгоняли растворитель и непрореагировавшие мономеры; для остатка определяли выход и анализировали. Полученный полимер хранили в эксикаторе с силикагелем под аргоном.

Подтверждение структуры полученных полиалкиленсульфонов выполняли методом ИК-спектроскопии на ИК-Фурье спектрометре «BrukerAlpha II». Среднюю молекулярную массу полиалкиленсульфонов определяли методом гелепроникающей хроматографии на жидкостном хроматографе Dionex UltiMate 3000 с разрешающей способностью колонки 200–2000000 Да. Состав полученных полиалкиленсульфонов определяли с применением CHNS-анализа.

Определение электропроводности топлива с полученными полиалкиленсульфонами проводили по стандартной методике ASTM D 2624 с использованием переносного кондуктометра. Термостатирование проб осуществляли с помощью жидкостного термостата. Полиалкиленсульфоны вводили в топливо в концентрациях от 1 до 5 ppm из раствора в *o*-ксилоле.

Определение низкотемпературных свойств топлива и его седиментационной устойчивости при отрицательных температурах. Температуру помутнения топлив определяли по методике ASTM D 2500, предельную температуру фильтруемости – по ГОСТ EN 116 для топлив с добавлением пакета присадок и полученного полиалкиленсульфона.

Пакет присадок для ДТ Сорта F: противоизносная присадка (0.015 мас. %) и депрессорно-диспергирующая присадка (0.11 мас. %); пакет присадок для ДТ Класа 1: противоизносная присадка (0.03 мас. %), депрессорно-диспергирующая присадка (0.06 мас. %), цетаноповышающая присадка (0.005 мас. %). Кроме того, исследование включало

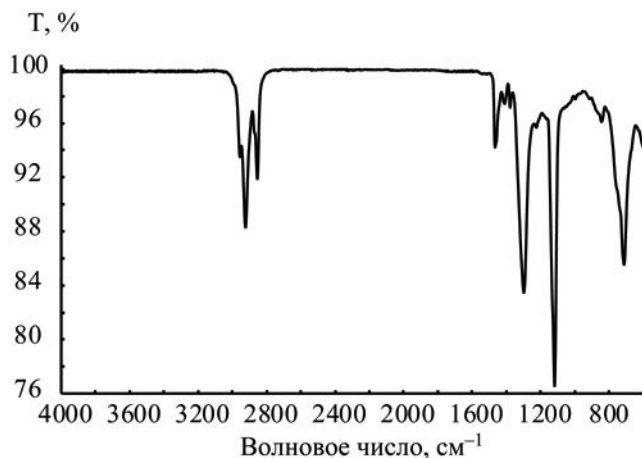


Рис. 1. Типичный ИК-спектр полученного полиалкиленсульфона.

в себя определение седиментационной устойчивости полученных композиций при температуре на 5°C ниже температуры помутнения топлива с добавкой присадок по СТО 11605031-041-2010.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез и оценка антистатических свойств полиалкиленсульфонов

В ходе исследования был получен ряд полимеров на основе алкенов различной молекулярной массы с числом атомов углерода от C₆ до C₁₆. Уравнение реакции сополимеризации оксида серы с α-олефинами в общем виде представлено ниже:



Условия сополимеризации были одинаковы для всех соединений: температура синтеза – 0°C; мольное соотношение α-олефин/SO₂ = 1/1.2, массовое соотношение растворитель/реагенты = 1.1/1; растворитель – ацетон; количество инициатора – 3 мас. % для гидропероксида изопропилбензола и 2 мас. % для пероксида бензоила, время синтеза – 24 ч.

Все синтезированные полимеры в ИК-спектрах имели следующие полосы поглощения: 1350–1300 см⁻¹ и 1160–1140 см⁻¹, характерные для симметричных и асимметричных валентных колебаний SO₂-группы сульфонов; 740–720 см⁻¹ (маятниковое колебание CH₂-группы), 1395–1365 и 1475–1470 см⁻¹ (деформационные симметричные колебания CH₃-группы и деформационные колебания CH₂-группы), 2945–2915 см⁻¹ (валентные ассиметричные колебания CH₂-группы), 2885–2860 см⁻¹ (валентные симметричные колебания CH₃-группы). ИК-спектр приведен на рис. 1.

Сополимеризация оксида серы с алкенами приводит к образованию сополимеров эквимолекулярного состава с чередующимися звеньями [13]. Приведенные в табл. 2 результаты элементного анализа показывают, что полученные полиалкиленсульфоны являются сополимерами с соотношением α-олефин/SO₂ = 1/1.

Использование радикального типа инициаторов полимеризации различной структуры – гидропероксида изопропилбензола и пероксида бензоила на показатель выхода полимера влияет незначительно. Важной особенностью изученной сополимеризации является то, что с увеличением молекулярной массы алкена происходит снижение выхода полиалкиленсульфона (рис. 2).

Полученные полиалкиленсульфоны в концентрации от 1 до 5 ppm добавляли в ДТ Сорт F K5 и

Таблица 2. Результаты элементного анализа полученных полиалкиленсульфонов

α-Олефин	Элементный состав, мас. %							
	вычислено				найдено			
	C	H	S	C/S	C	H	S	C/S
C ₆ H ₁₂	48.70	8.17	21.66	2.2	47.46	8.65	21.71	2.2
C ₁₀ H ₂₀	58.88	9.88	15.72	3.7	58.29	9.65	15.30	3.8
C ₁₄ H ₂₈	64.64	10.85	12.32	5.2	64.49	9.21	12.17	5.3

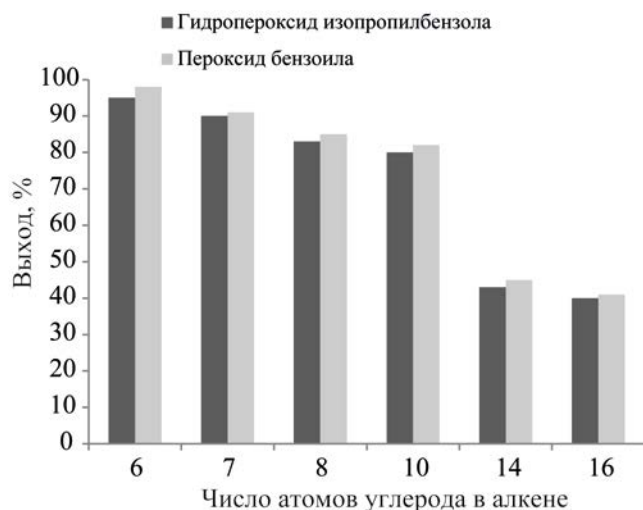


Рис. 2. Зависимость выхода полученных полиалкиленсульфонов от числа атомов углерода в алкенах в присутствии различных инициаторов.

измеряли его электропроводность. Влияние структуры α -олефина на антистатические свойства полиалкиленсульфонов показано на рис. 3.

Рис. 3 иллюстрирует зависимость антистатических свойств полиалкиленсульфонов внутри гомологического ряда. Из представленных данных видно, что из всего перечня используемых для син-

теза α -олефинов наиболее эффективно развивает удельную электропроводность ДТ полидеценсульфон. При введении такого полиалкиленсульфона в концентрации 5 ppm в ДТ удельная электропроводность последнего достигает 130 пСм/м в первый день испытания. По данным рис. 3б видно, что для полученных полиалкиленсульфонов наблюдается рост удельной электропроводности во всем исследуемом диапазоне концентраций. Каждая изученная система не достигает плато насыщения, что говорит о хорошей приемистости полиалкиленсульфонов к топливу. Также следует отметить, что полиалкиленсульфоны, полученные с использованием в качестве инициатора пероксида бензоила, чуть лучше развивают удельную электропроводность ДТ (рис. 3а). При этом различие в антистатической эффективности полиалкиленсульфонов, полученных с использованием различных инициаторов, не превышает 5 пСм/м; эта величина лежит в пределах погрешности метода. Таким образом, можно сделать вывод о том, что природа инициатора не оказывает влияния на удельную электропроводность полученных полиалкиленсульфонов.

Представляет интерес совокупное рассмотрение полиалкиленсульфонов, имеющих одинаковую разницу по числу углерода в алкильной части и

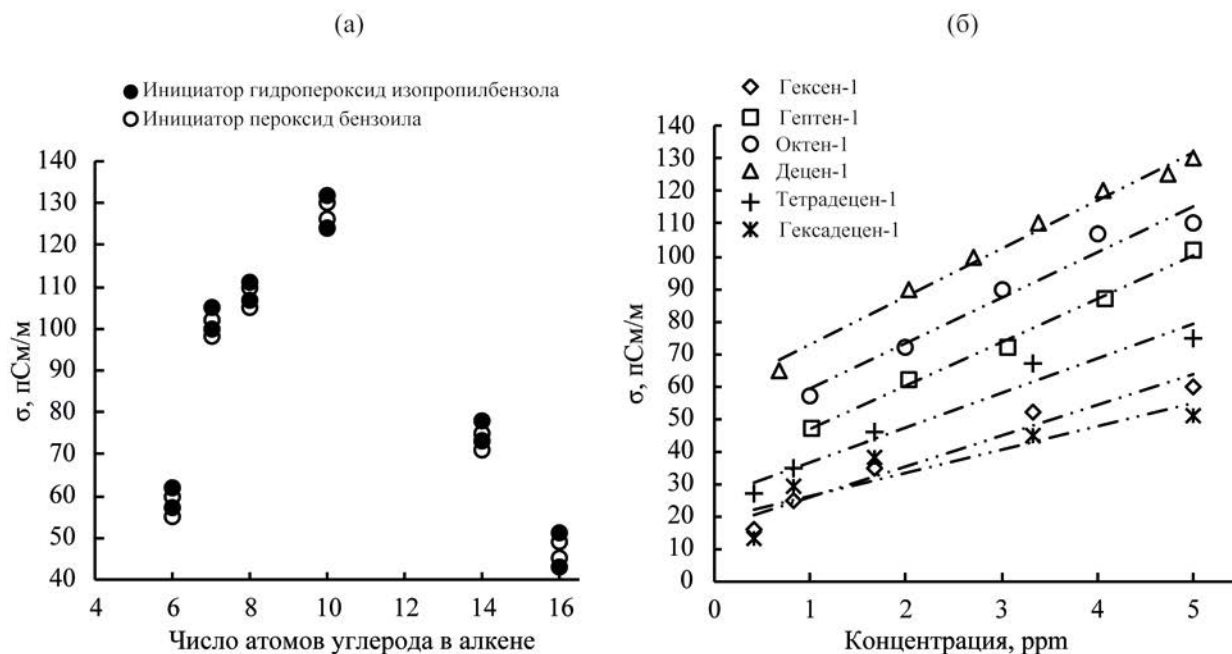


Рис. 3. Зависимость антистатических свойств полиалкиленсульфонов от числа атомов углерода в алкенах при концентрации 5 ppm (а) и от их концентрации (б).

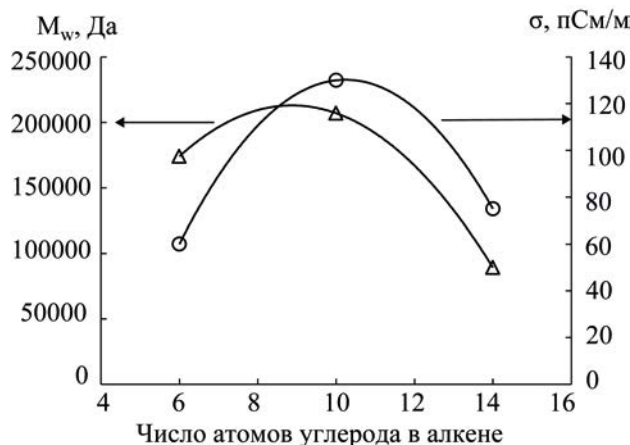


Рис. 4. Зависимость антистатических свойств полигексен-, полидецен- и политетрадеценсульфонов от их молекулярной массы: ○ — зависимость электропроводности полиалкиленсульфонов от числа атомов углерода в алкенах; Δ — зависимость молекулярной массы полиалкиленсульфонов от числа атомов углерода в алкенах. Правая ось ординат — электропроводность полиалкиленсульфонов, пСм/м; левая ось ординат — молекулярная масса полиалкиленсульфонов, Да.

крайние значения по молекулярной массе и электропроводности. В связи с чем для дальнейших исследований были избраны полигексен-, полидецен- и политетрадеценсульфон, среди которых максимальное значение по величине молекулярной массы наблюдается для полиалкиленсульфона на основе децена-1, что соответствует максимальному значению по величине удельной электропроводности для группы исследуемых полиалкиленсульфонов (рис. 4).

Чтобы объяснить поведение полиалкиленсульфонов с различной молекулярной массой требуется понимание механизма электропроводности подобного типа веществ. В первом приближении необходимо обеспечить равномерное распределение макромолекул в объеме топлива или индивидуального углеводорода и не допустить «отслаивания» фазы полиалкиленсульфонов. Для этого был проведен эксперимент по определению электропроводности топлива с добавкой полигексен-, полидецен- и политетрадеценсульфона в композиции с диспергирующим агентом полисукцинимидного типа. Следует отметить, что при введении в топливо применяемого диспергатора, содержащегося в

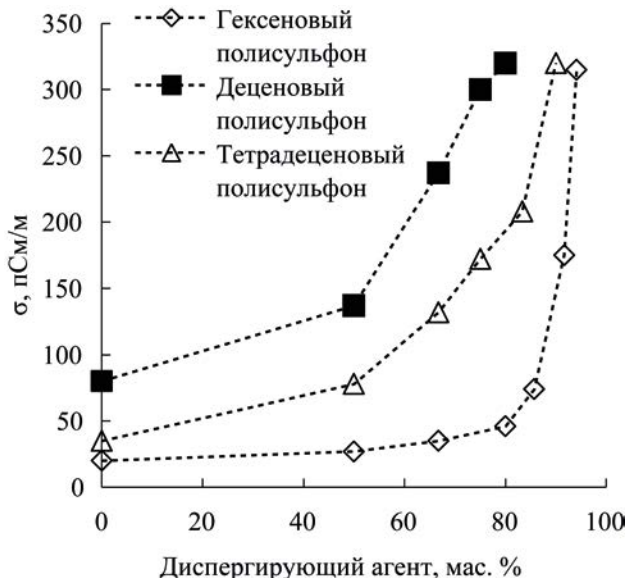


Рис. 5. Зависимость электропроводности топлива от содержания диспергирующего агента в композиции полиалкиленсульфон/диспергирующий агент.

композиции с полиалкиленсульфонами в количестве от 1 до 15 ppm, величина электропроводности изменялась незначительно и не превышала 25 пСм/м. На основании чего можно сделать вывод, что сам по себе диспергирующий агент не обладает выраженными антистатическими свойствами.

При содержании в композиции диспергирующего агента ≥ 80 мас. % был достигнут сопоставимый показатель удельной электропроводности топлива для всех полиалкиленсульфонов, независимый от исходного алкена, на уровне 320 ± 5 пСм/м (рис. 5), который был стабилен с течением времени, и его изменение составляло не более 2–3 пСм/м после 7 суток хранения.

Массовое соотношение диспергирующего компонента к полимеру, необходимое для достижения удельной электропроводности на уровне 320 ± 5 пСм/м, для полигексен-, полидецен- и политетрадеценсульфона составляет 16, 4 и 9 мг/мг соответственно. Как видно из полученных результатов, для полигексенсульфона необходимо в 1.7 и 4 раза больше диспергирующего агента по сравнению с политетрадеценсульфоном и полидеценсульфоном соответственно.

Таблица 3. Характеристики полученных полиалкиленсульфонов

Показатель	Полиалкиленсульфон на основе α -олефина		
	C_6H_{12}	$C_{10}H_{20}$	$C_{14}H_{28}$
Процент растворенного полиалкиленсульфонов в ароматическом растворителе (толуоле)	10	45	38
Степень полимеризации	1176	1015	421
Средняя молекулярная масса полисульфонов, Да	174022	206975	89222

Вероятнее всего такое поведение полиалкиленсульфонов может быть объяснено их разной растворимостью в топливе. Для этого был проведен эксперимент по определению растворимости полученных полиалкиленсульфонов в органическом растворителе – толуоле (табл. 3). По полученным данным видно, что полигексенсульфон имеет более низкую растворимость в органическом растворителе по сравнению с полидецен- и политетрадеценсульфоном. Данный факт может быть объяснен длиной углеводородного радикала α -олефина, входящего в состав полиалкиленсульфона. При увеличении длины цепи увеличивается сродство к растворителю, что приводит к улучшенной растворимости полимера.

Так же стоит отметить различие в уровнях электропроводности рассматриваемых полиалкилен-

сульфонов в отсутствие диспергирующего агента. Полигексен- и полидеценсульфон характеризуются сопоставимой степенью полимеризации ($n = 1015$ и 1176) (табл. 3), что говорит о сопоставимом количестве мономерных звеньев в цепи полимеров. Принимая во внимание этот факт, можно сделать предположение, что данные полиалкиленсульфоны должны иметь сопоставимый уровень электропроводности, но полигексенсульфон ($\sigma_{(1 \text{ ppm пс})} = 20 \text{ пСм/м}$) по сравнению с полидеценсульфоном ($\sigma_{(1 \text{ ppm пс})} = 80 \text{ пСм/м}$) имеет показатель электропроводности в 4 раза ниже (рис. 6). В данном случае это может быть объяснено низкой растворимостью полигексенсульфона в топливе вследствие меньшего числа углеродных атомов в отдельном звене полимера. Полидецен- и политетрадеценсульфон, напротив, имеют близкую способность к растворению (табл. 3), но последний характеризуется низким показателем электропроводности (рис. 6). Различие в эффективности данных полиалкиленсульфонов в этом случае вероятно связано с меньшей степенью полимеризации политетрадеценсульфона ($n = 421$) (табл. 3) по сравнению с полидеценсульфоном.

Полученные результаты (рис. 6) показывают, что достижение сопоставимого уровня электропроводности топлива внутри группы исследуемых полиалкиленсульфонов в композиции с диспергирующим агентом можно объяснить межмолекулярным взаимодействием между функциональными группами рассматриваемых соединений, за счет которых достигается равномерное распределение полимера в топливе и его поддержание во взвешенном состоянии.

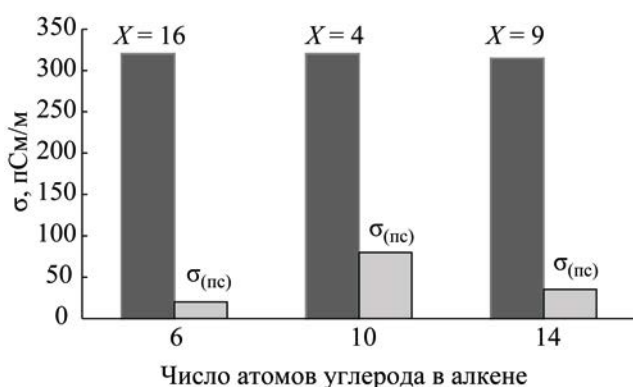


Рис. 6. Электропроводность дизельного топлива с добавкой композиции полиалкиленсульфон/диспергирующий агент: X – массовое соотношение диспергирующий агент/полиалкиленсульфон; $\sigma_{(пс)}$ – электропроводность 1 ppm полиалкиленсульфона в дизельном топливе Сорт F K5, пСм/м;

Таблица 4. Результаты исследования влияния полидеценсульфона на низкотемпературные свойства дизельного топлива

Образец/Показатель	Температура помутнения, °С	Предельная температура фильтруемости, °С
<i>Дизельное топливо Сорт F K5</i>		
Базовое топливо + пакет присадок*	–5	–20
Базовое топливо + пакет присадок* + 0.0005% полидеценсульфон	–5	–20
<i>Дизельное топливо Класс 1 K5</i>		
Базовое топливо + пакет присадок**	–16	–29
Базовое топливо + пакет присадок** + 0.0005% полидеценсульфон	–16	–30

* Введенный пакет присадок: 0.015% Комплексал-ЭКО «Д», 0.11% Keroflux 3827.

**Введенный пакет присадок: 0.03% Комплексал-ЭКО «Д» 0.06% Keroflux 3827, 0.005% Nitrocet 50.

Таблица 5. Определение седиментационной устойчивости топливных композиций при отрицательных температурах с добавкой деценового полиалкиленсульфона

Присадки	Температура помутнения, °С				Предельная температура фильтруемости, °С			
	в образце до испытаний	после испытаний			в образце до испытаний	после испытаний		
		нижняя часть топлива (20%)	верхняя часть топлива (20%)	разность температур по сравнению с исходным образцом		нижняя часть топлива (20%)	верхняя часть топлива (20%)	заность температур по сравнению с исходным образцом
Дизельное топливо Сорт F K5								
Пакет присадок* + 0.0005% полидеценсульфон	−5	—	−5	1; 0	−20	−18	−21	2; 1
Дизельное топливо Класс 1 K5								
Пакет присадок** + 0.0005% полидеценсульфон	−16	−17	−17	1; 1	−30	−30	−30	0; 0
Норма СТО 11605031-041-2010				не более 2; 2				не более 2; 2

* Введенный пакет присадок 0.015% Комплексал-ЭКО «Д», 0.11% Keroflux 3827.

**Введенный пакет присадок 0.03% Комплексал-ЭКО «Д» 0.06% Keroflux 3827, 0.005% Nitrocet 50.

Исследование топливных композиций с добавкой полидеценсульфона

Поскольку полученный нами полидеценсульфон рассматривается как компонент беззольной антистатической присадки, то дальнейшим этапом исследования была оценка зависимости низкотемпературных свойств дизельных топлив от количества полиалкенсульфонов. В данной работе для исследования топливных композиций использовали только полидеценсульфон как монокомпонент.

По причине того, что присадки, вовлекаемые в дизельное топливо, могут проявлять антагонизм, были проведены испытания образцов топлив, содержащих пакет присадок, применяемых при производстве товарных дизельных топлив, и полидеценсульфона (табл. 4).

Из полученных данных видно, что вовлечение полидеценсульфона в дизельные топлива не оказывает влияния на температуру помутнения и предельную температуру фильтруемости. Данный факт подтверждает отсутствие антагонизма между полиалкиленсульфоном и пакетом присадок.

Исследование образцов дизельного топлива также включало в себя оценку седиментационной устойчивости топлив при холодном хранении (табл. 5).

Как видно из результатов испытаний, приведенных в табл. 5, ДТ, содержащие в своем составе полидеценсульфон, стабильны при холодном хранении.

Кроме определения низкотемпературных свойств для образца дизельного топлива Сорта F K5, содержащего пакет присадок и 0.0005% полидеценсульфона, было определено значение удельной электропроводности, которое составило 250 пСм/м. Для полидеценсульфона значение электропроводности отличается от ранее определенного для образца топлива с добавкой этого полимера в той же концентрации (130 пСм/м). Данный факт может говорить о синергетическом эффекте взаимодействия между полиалкиленсульфоном компонентами депрессорно-диспергирующей присадки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате исследования было установлено, что при введении в топливо полиалкиленсульфо-

нов с различной молекулярной массой в композиции с диспергирующим компонентом достигается сопоставимый уровень удельной электропроводности внутри группы исследуемых полиалкиленсульфонов. Такое поведение полиалкиленсульфонов в композиции с диспергирующим агентом может быть объяснено межмолекулярным взаимодействием между функциональными группами рассматриваемых соединений, за счет которых достигается равномерное распределение полимера в топливе и его поддержание во взвешенном состоянии при хранении.

В результате исследования было установлено, что имеется зависимость антистатических свойств полиалкиленсульфонов внутри гомологического ряда алкенов C_6-C_{16} , с максимумом, соответствующему полидеценсульфону.

На основе экспериментов по седиментационной устойчивости топлива при холодном хранении установлено, что полидеценсульфон в количестве 5 ppm совместим с пакетом присадок и не оказывает антагонистического действия.

Установлен факт увеличения величины антистатического действия полидеценсульфона с 130 до 250 пСм/м при его введении в топливо совместно с пакетом присадок. Таким образом, для дальнейшего повышения эффективности действия полидеценсульфона, избранного в данной работе в качестве компонента беззольной антистатической присадки, требуется поиск синергистов.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Репина Ольга Владимировна, аспирант, с.н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9269-1213>

Таразанов Сергей Вячеславович, к.х.н., нач. отдела, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1344-7613>

Никульшин Павел Анатольевич, д.х.н., зам. ген. директора по науке, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3243-7835>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Крылов И.Ф., Соколова Г.И., Власов Н.Ф., Глушенков М.Ю. О механизме электропроводности углеводородных растворов антистатических присадок // Химия и технология топлив и масел. 1991. № 9. С. 26–33.
2. Klinkenberg A., Van der Minne J.L. Electrostatistics in the petroleum industry. Elsevier publishing: Amsterdam, London, New York, 1958. P. 210.
3. ТУ 38.101538-75.
4. ТУ 38.101740-78.
5. ТУ 38.5901160-88.
6. ТУ 0257-024-0015194-2001.
7. Van der Minne J.L., Hermanie P. H.J. Anti-static hydrocarbon fuel and additive therefor // Patent USA № 3397971. Оpubл. англ. 23.11.1970.
8. World Wide Fuel Charter [Text]. 2019. P. 97
9. Cyrus Pershing H., Jr. Compositions of olefin-sulfur dioxide copolymers and polyamines as antistatic additives for hydrocarbon fuels // Patent USA № 3917466. Оpubл. англ. 04.11.1975.
10. <https://www.basf.com/ru/ru.html>
11. <https://innospec.com/>
12. <http://www.chimec.com/>
13. Florjanczyk Z. On the reactivity of sulfur dioxide in chain polymerization reactions // Prog. Polym. Sci. 1991. V. 16. P. 509–560.