

ISSN 0028-2421

Том 63, Номер 2

Март - Апрель 2023



НЕФТЕХИМИЯ

www.sciencejournals.ru



СОДЕРЖАНИЕ

Том 63, номер 2, 2023

Влияние суб- и сверхкритической воды на трансформацию высокомолекулярных компонентов высокоуглеродистых пород нетрадиционных коллекторов (обзор) <i>З. Р. Насырова, Г. П. Каюкова, И. П. Косачев, А. В. Вахин</i>	145
8-Аллил-1,3-бензоксазины в качестве ингибиторов сероводородной коррозии и биоцидов при нефтедобыче <i>Г. М. Мехтиева</i>	180
ЭПР-Спектроскопия в геохимических исследованиях асфальтенов нефтей месторождений Республики Татарстан <i>Ю. М. Ганеева, Т. Н. Юсупова, Е. Е. Барская, Е. С. Охотникова, В. И. Морозов</i>	191
Окисление серосодержащих соединений гипохлоритом натрия в присутствии амфифильных молибденсодержащих катализаторов <i>К. П. Геворгян, П. Д. Поликарпова</i>	202
Окисление кислородом двойной системы эпоксид стирола–серная кислота в спиртовом растворе <i>Л. В. Петров, М. Г. Спиринов, В. М. Соляников</i>	211
<i>трет</i> -Бутиловые эфиры возобновляемых диолов как оксигенатные добавки к автомобильным бензинам. Часть I: Эфиры глицерина и пропиленгликоля <i>В. О. Самойлов, Т. И. Столонова, Д. Н. Рамазанов, Е. В. Тюри</i>	220
Исследование фильтрационных свойств керамических пеллет, изготовленных 3D-печатью, методами CFD и компьютерной томографии <i>В. С. Дорохов, О. Л. Овсиенко, С. С. Чугунов, М. В. Рогозина, Н. А. Аникеев, П. А. Никульшин</i>	231
Реакция гидрирования CO ₂ на катализаторах на основе биоугля <i>С. А. Свидерский, О. С. Дементьева, М. И. Иванцов, А. А. Грабчак, М. В. Куликова, А. Л. Максимов</i>	239
Особенности протекания процесса дегидрирования этилбензола в стирол на пористых керамических конвертерах, содержащих рений и вольфрам <i>А. С. Федотов, Д. Ю. Грачёв, Р. А. Багдатов, М. В. Цодиков, В. И. Уваров, Р. Д. Капустин, С. Поль, Ф. Дюменьиль</i>	250
Парциальное окисление пропана: катализаторы с изолированными атомами палладия на γ -Al ₂ O ₃ <i>Е. Г. Чепайкин, Г. Н. Менчикова, С. И. Помогайло, О. П. Ткаченко, Л. М. Кустов</i>	262
Особенности процесса термодеструкции синтетических каркасных углеводородов и их смесей <i>А. И. Казаков, Л. С. Яновский, Ю. В. Томилов, А. А. Молоканов, Н. А. Плишкин, Д. Б. Лемперт, Н. И. Варламова</i>	268

ВЛИЯНИЕ СУБ- И СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЫ НА ТРАНСФОРМАЦИЮ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПОНЕНТОВ ВЫСОКОУГЛЕРОДИСТЫХ ПОРОД НЕТРАДИЦИОННЫХ КОЛЛЕКТОРОВ (ОБЗОР)

© 2023 г. З. Р. Насырова^{1,*}, Г. П. Каюкова^{1,2}, И. П. Косачев², А. В. Вахин¹

¹ Институт геологии и нефтегазовых технологий Казанского Федерального Университета,
Казань, Татарстан, 420008 Россия

² Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН,
Казань, Татарстан, 420088 Россия

*E-mail: nzt95@yandex.ru

Поступила в редакцию 1 августа 2022 г.

После доработки 15 декабря 2022 г.

Принята к публикации 27 марта 2023 г.

Представлен анализ обобщения литературных данных современного состояния проблемы извлечения высокомолекулярных углеводородных компонентов битуминозных и сланцевых пород за счет процессов внутрипластового преобразования в легкоизвлекаемые формы с использованием суб- и сверхкритической воды. Рассмотрен фазовый состав воды и ее свойства в критическом состоянии, химизм процессов превращения в субкритической (СБВ) и сверхкритической воде (СКВ) модельных полициклических и гетероатомных соединений, содержащих азот, серу, кислород и комплекс металл-порфиринов, а также асфальтенов, нефтеносных песков, тяжелых нефтей и органического вещества (ОВ) керогенсодержащих сланцевых пород. Проведена сравнительная оценка влияния доноров водорода, катализаторов гидрирования и окислительного крекинга для предотвращения коксообразования в процессах преобразования тяжелого углеводородного сырья в СКВ. Детализировано проявление каталитического эффекта минеральной матрицы пород в процессах генерации из них фракций нефти. Результаты исследования возможности использования СБВ и СКВ в качестве среды для преобразования высокомолекулярных компонентов высокоуглеродистых плотных пород нетрадиционных коллекторов, представленные в современной литературе, свидетельствуют о значительном потенциале гидротермальных и сверхкритических флюидных технологий.

Ключевые слова: битуминозные и сланцевые породы, органическое вещество, кероген, нефть, углеводороды, высокомолекулярные компоненты, субкритическая вода, сверхкритическая вода, каталитические процессы, преобразование, кокс, доноры водорода, катализаторы

DOI: 10.31857/S0028242123020016, **EDN:** HJQULX

ВВЕДЕНИЕ

Освоение нетрадиционных углеводородных ресурсов с использованием новейших методов – одно из стратегических направлений увеличения запасов углеводородного сырья в России. Особое внимание в последние годы обращено на плотные высокоуглеродистые керогенсодержащие сланцевые и битуминозные породы, обогащенные органическим

веществом (ОВ), в связи с возможностью добычи из них сланцевой нефти. Для извлечения углеводородов (УВ) из плотных керогенсодержащих пород, важным и перспективным направлением представляется применение суб- и сверхкритических флюидов в принципиально новых технологиях. В ряде работ [1–16] представлен экспериментальный материал, доказывающий способность СКВ внедряться

в структуру керогена и разрывать его структурный скелет, что приводит не только к извлечению подвижных УВ, но и к образованию новых УВ, возникающих за счет деструкции высокомолекулярных компонентов. Интерес к гидротермальным и сверхкритическим флюидам обусловлен также поиском «зеленых» экологически безопасных химических технологических процессов. Использование воды вместо органических растворителей может значительно снизить антропогенное воздействие на окружающую среду.

Особенно активно применение флюидных технологий продвигается в промышленно развитых странах мира – США, Канаде, Китае, Великобритании, Эстонии, России, Турции, Японии, Южной Корее [1–13]. В России над этой проблемой работают в ИХН СО РАН [17, 18], РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина [19, 20], Институте теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН [21, 22], Институте геологии Коми НЦ УрО РАН [23, 24], МГУ им. Ломоносова [25], Казанском национальном исследовательском технологическом университете [26, 27], Институте геологии и нефтегазовых технологий Казанского Федерального университета [28, 29], ИОФХ им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН [30, 31] и др.

Слабопроницаемые и сильнотрещиноватые пласты высокоуглеродистых сланцевых отложений широко распространены на территории многих стран мира – России, США, Китая, Аргентины, Ливии, Австралии [32]. Сланцевые отложения на территории России представлены слабопроницаемыми и сильнотрещиноватыми пластами Баженовской свиты и доманиковыми отложениями нефтегазоносных территорий Волго-Уральской и Тимано-Печорской провинций [33–36]. Отложения Баженовской свиты распространены на территории Западной Сибири на площади более 1 млн км² и являются нефтематеринскими породами, сложенными битуминозными аргиллитами, содержащими около 17% ОВ. Геологические ресурсы Бажена в Западной Сибири превышают 60 млрд т нефти, консервативный прогноз прироста извлекаемых запасов к 2025 г. составляет 760 млн т [37]. В силу высокой плотности и прочности сланцевых пород Баженовской свиты для извлечения нефти и газа из порового пространства практически единственным приемом является разрушение пласта с помощью

гидравлического разрыва (ГРП). На сегодняшний день «Газпромнефть» совместно с Министерством энергетики РФ и администрацией Ханты-Мансийского АО завершает разработку федерального проекта по технологиям освоения трудноизвлекаемых запасов УВ из Баженовской свиты. Реализация данного проекта может обеспечить России к 2030 г. до 50 млн т в год дополнительной добычи на действующих и новых месторождениях Западной Сибири [37].

Доманиковые отложения Урало-Поволжья занимают обширную территорию некомпенсированной впадины семилукского горизонта и представлены битуминозными глинистыми, глинисто-карбонатными, кремнисто-глинисто-карбонатными и кремнистыми породами, обогащенными ОВ сапропелевого типа. В отложениях доманикового типа Урало-Поволжья геологические ресурсы оценены в 670 млрд т, а извлекаемые (при коэффициенте извлечения нефти, равном 0.03) – в 20 млрд т. [34]. Содержание ОВ в доманиковых породах в зависимости от территории их распространения изменяется в широких пределах [38]: на территории Татарстана – от 4 до 12%, Башкортостана – от 0.1 до 23%, Оренбургской области – от 0.14 до 7.6%, Самарской области – от 4 до 8%, Ульяновской области – от 1.8 до 6.6% и Саратовской области – от 0.14 до 4.4% [39]. Доманиковые отложения содержат легкую нефть, по аналогии с «tight oil» в США, и кероген, представляющий собой практически твердое вещество, плотно связанное с вмещающей его породой и превращающееся в сланцевую нефть в результате термической обработки [40–42]. По геохимическим характеристикам доманиковые отложения подобны сланцевым отложениям Игл Форд Предмексиканской впадины США [43].

Добыча нефти в Татарстане ведется из залежей доманиковых отложений, открытых много лет назад, методами применяемыми для обычных коллекторов; с учетом накопленного опыта проводятся также опытно-промышленные испытания по добыче сланцевой нефти [44–46]. ПАО «Татнефть» совместно с ведущими научными центрами страны активно проводит петрофизические и геохимические исследования кернового материала, как существующего фонда скважин, так и вновь разрабатываемых пластов [47, 48].

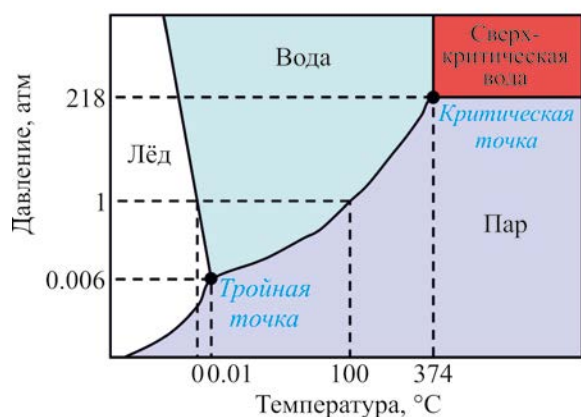


Рис. 1. График зависимости термодинамических фаз воды от температуры и давления.

Несмотря на большой потенциал исследований и наличие технологий облагораживания и обессеривания тяжелого углеводородного сырья, фундаментальной концепции о роли СБВ и СКВ, механизмах реакций взаимодействия воды с УВ, высокомолекулярными гетероатомными компонентами нефти, керогеном, минералами и микроэлементами пород в мире еще не создано. Недостаточно также информации о процессах, протекающих в продуктивных пластах под воздействием тех или иных технологий нефтеизвлечения, роли катализаторов в интенсификации данных процессов, фазовых превращениях керогена, смол и асфальтенов. Доступная информация о проведенных исследованиях рассредоточена и нуждается в обобщении и систематизации.

Именно поэтому возникла необходимость обобщения информации по отечественным и зарубежным литературным источникам о возможности использования СБВ и СКВ в качестве среды для преобразования, потенциальных путях трансформации высокомолекулярных компонентов битуминозных и сланцевых пород в различных средах, а также освоения плотных низкопроницаемых высокоуглеродистых пород.

ФАЗОВЫЕ СОСТОЯНИЯ ВОДЫ И УНИКАЛЬНОСТЬ ЕЕ СВОЙСТВ

Вода существует в различных фазовых состояниях (рис. 1). При этом свойства воды и ее рас-

творов с повышением температуры и давления постепенно меняются, что связано с трансформацией структуры водородных связей в агрегатах воды, которые (в нормальных условиях) содержат до 100 молекул воды. В интервале температур 150–350°C и давлений 0.5–25 МПа вода представляет собой высокотемпературную жидкую фазу с большой гидролитической силой, способной разрушать структуру многих сложных соединений, – это субкритическая вода (СБВ) [49, 50]. Гидролитическое действие воды увеличивается с повышением температуры. При температуре 374°C и давлении 21.8 МПа вода переходит в сверхкритическое состояние – это ее критическая точка (сверхкритическая вода, СКВ) [20, 51–55].

В критической области сетка водородных связей разрушается, трансформируясь в отдельные кластеры цепочечной структуры с молекулами воды, связанные водородными связями. Методом компьютерного моделирования показано, что количество молекул воды в кластерах существенно зависит от плотности сверхкритической жидкости [56]. При низкой плотности ($\rho = 0.167$ г/мл, $T = 400^\circ\text{C}$) кластеры содержат до 10 молекул, а при повышении температуры до 499°C и плотности до 0.528 г/мл их число увеличивается до 20. При более высоких значениях плотности от 0.972 до 1.284 г/мл и температуры от 407 до 498°C молекулы вновь оказываются связанными.

Разрушение водородных связей при переходе к критической области приводит к уменьшению диэлектрической проницаемости воды, изменению ее динамической вязкости и увеличению коэффициента диффузии. Изменение вязкости, теплоемкости, коэффициентов диффузии и плотности воды приводит к изменению транспортных характеристик водных растворов. Особенности изменений физических свойств воды связаны со структурой ее молекулы и особенностями межмолекулярных взаимодействий. Вода в СКВ-состоянии занимает промежуточное положение между жидкостью и газом, граница раздела фаз исчезает, а плотность воды падает до 0.3 г/мл. Симбатно с изменением плотности меняются диэлектрическая проницаемость, ионное произведение, вязкость и теплопроводность. Контроль плотности воды в суб- и сверхкритических областях позволяет управлять процессами с ее участием.

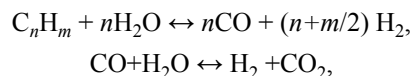
Вода в СБВ-состоянии – источник H^+ и OH^- , что позволяет использовать ее в качестве полярного растворителя, а также кислотно-основного катализатора. По мере приближения к критической точке (374°C, 21.8 МПа) диэлектрическая проницаемость воды достигает показателя неполярного «органического» растворителя ($\epsilon = 6$) [55].

Вследствие различия физических свойств СБВ и СКВ механизмы протекающих в них реакций принципиально отличаются. Для СБВ характерны реакции кислотного и основного катализа с участием заряженных частиц. В СКВ протекают, как правило, процессы свободно-радикального характера [57]; образующиеся при гомолитическом распаде молекулы воды атомы водорода и гидроксильные радикалы выступают в качестве активных частиц. Появление свободных радикалов в системе возможно и при соударении молекул реагента и растворителя, а также в результате контакта с молекулами, обладающими неспаренными электронами, типа O_2 и NO_2 .

В СБВ и СКВ возможно протекание таких типов органических реакций, как гидролиз, гидратация/дегидратация, гидрирование/дегидрирование, окисление, различные перегруппировки, элиминирование, образование и расщепление C–C-связей [58]. Многие из этих реакций проходят в гидротермальных условиях с хорошими скоростями и выходами и без использования катализатора. Для реакций других типов вода в СБВ-состоянии является эффективным кислотно-основным катализатором; при этом исчезает необходимость в нейтрализации больших количеств солей, традиционно используемых в качестве кислот Льюиса, как, например, в реакциях алкилирования. В случае применения традиционных оксидных и металлических гетерогенных катализаторов следует учитывать устойчивость каталитических систем в суб- и сверхкритической среде.

Основные преимущества процесса обогащения тяжелого углеводородного сырья в СБВ и СКВ перед традиционными термическими методами (наряду с экологичностью) – улучшение массопереноса и рост конверсии сырья благодаря способности воды растворять газы и неполярные соединения [59–61]. Кроме того, наличие в реакционной среде атомов водорода, образующихся по

схеме парового риформинга через промежуточный синтез-газ [62–65]:



позволяет предотвращать реакции рекомбинации и поликонденсации радикальных частиц, возникающих в результате деструкции высокомолекулярных нефтяных компонентов.

ПРЕОБРАЗОВАНИЕ МОДЕЛЬНЫХ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ И ГЕТЕРОАТОМНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В СБВ И СКВ

Сложный состав тяжелых нефтей, битуминозных и высокоуглеродистых сланцевых пород значительно затрудняет понимание процессов, протекающих в условиях СБВ и СКВ, что вызывает оживленную дискуссию в научной литературе относительно роли и участия воды в данных процессах. Авторы работ [66–71] рассматривают СКВ как реагент, участвующий в реакциях превращения УВ посредством гетеролитической (H^+ и HO^-) или гомолитической ($H^\bullet$ и $HO^\bullet$) диссоциации воды. Авторы же работы [72] считают, что СКВ участвует в реакциях только как растворитель, специфические свойства которого влияют на преобразование высокомолекулярных компонентов нефти. В ряде работ предпринята попытка рассмотреть зависимость трансформации высокомолекулярных компонентов нефти от воздействия СБВ и СКВ на примере отдельных модельных соединений, входящих в ее состав.

Полициклические ароматические углеводороды. Андерсон и др. [73] изучали разложение полициклических ароматических УВ, таких как аценафтен, фенантрен, антрацен, флуорантен, пирен, перилен и флуорен в среде СБВ при температурах 100–350°C и давлениях до 16.5 МПа. Установлено, что основными продуктами проведенных экспериментов являются кислородсодержащие соединения, в основном кетоны и хиноны, что указывает на роль воды в качестве окислителя. Аналогичные результаты были получены в экспериментах [74] по воздействию СБВ на фенантрен в присутствии и в отсутствие кислорода в диапазоне 150–350°C. В качестве источника кислорода применяли пероксид водорода. Добавление кислорода приводило к увеличению конверсии фенантрена примерно с 61 до 100% при 350°C [74].

Результаты исследования [75] по преобразованию фенантрена при 250–450°C в течение 1 ч показали, что конверсия фенантрена была достигнута уже при низкой температуре реакции. Конверсия заметно увеличилась при повышении температуры реакции с 280 до 300°C и при более высоких температурах составила более 90%. То есть, по-видимому, существует переходная область конверсии фенантрена при температурах около 300°C, в которой начинают интенсифицироваться реакции парциального окисления и крекинга. Авторами сделано предположение, что СКВ воздействует преимущественно на центральные, а не на периферические кольца, способствуя последующему их крекингу.

Серосодержащие соединения. В течение многих десятилетий в Массачусетском технологическом институте проводили исследования по удалению сераорганических соединений в процессах облагораживания тяжелой нефти в водной среде [76]. В работе [77] представлены результаты преобразования тетрагидротиофена, входящего в состав тяжелой нефти, в присутствии воды (гидролиз) и при ее отсутствии (термолиз) при 300°C и 8.5 МПа при разной длительности эксперимента (от 1 до 28 суток). Данные условия моделировали паровую стимуляцию пластов тяжелой нефти. В результате реакций гидролиза и термолиза наблюдалось образование газов H_2S , CO_2 и CH_4 , УВ с короткой цепью C_1 – C_4 , замещенных тиофенов и гидротиофенов. В отсутствие воды выход продуктов с низкой молекулярной массой увеличивался, что свидетельствовало о роли воды в подавлении газообразования.

Патвардхан с соавт. [78] сообщил, что эффект удаления серы из сераорганических соединений тесно связан с ее положением в структуре соединений и их реакционная способность под воздействием СКВ при 400°C и 23.5 МПа подчиняется следующему порядку: дибензилсульфид $\approx$ бензилфенилсульфид $>$ изопропилфенилсульфид $\approx$ гексилсульфид $\approx$ тетрагидротиофен $\gg$ тиофен. Связи C–S в меркаптанах, сульфидах и дисульфидах легко разрываются в СКВ, в то время как ароматическая сера в тиофене трудно поддается удалению в аналогичных условиях из-за стерических затруднений [79]. Атес с соавт. в своей работе [80] также пришел к выводу, что алифатическая сера может быть эффективно удалена под воздействием СКВ при 400°C и 23–33 МПа, в то время как удале-

ние серы из тиофеновых соединений невозможно без подходящего катализатора десульфуризации – MoS_2 . Кида и др. [81] считают, что СКВ при 400°C и 27.5 МПа влияет на процессы десульфуризации гексилсульфида – образование в продуктах реакции пентана, CO и CO_2 позволило выявить последовательность протекания реакций десульфуризации исходного сульфида через стадии образования промежуточных продуктов его разложения.

Азотсодержащие соединения. В работе Огунсола [82] сообщено об эффективном удалении гетероциклического азота из структуры хинолина и изохинолина в СКВ, по сравнению с пиролизом в аналогичных условиях (400°C, 22 МПа, 48 ч). По мнению авторов, в среде СКВ удаление азота идет через разрыв связи $-C-N=$ в гетероцикле в результате его гидрирования и гидрокрекинга; при пиролизе удаление азота идет преимущественно за счет термкрекинга.

Юань с соавт. [83] показали, что повышение температуры, количества кислорода и катализатора, за исключением давления, способствует удалению азота из хинолина в условиях его частичного окисления в СКВ при 623–723 К и 30–40 МПа на сульфидированном катализаторе Ni/Mo. Схема реакций деазотирования хинолина в результате протекания процессов окисления в СКВ и гидрирования его структуры водородом, образованным *in situ*, приведена на рис. 2.

Металлсодержащие порфирины. Известно, что порфирины – тетрапиррольные соединения с гетероциклическим макроциклом в центре молекулы, образованные четырьмя пиррольными ядрами, соединенными по α -положениям четырьмя метильными группами [84, 85]. Строение нефтяных порфиринов аналогично порфириновому комплексу, входящему в молекулу хлорофилла или гема; только вместо атома железа (гем) или магния (хлорофилл) в их структуре присутствует ванадий или никель. При этом значительная часть нефтяных порфиринов концентрируется в смолах, асфальтенах и керогенах. В подавляющем большинстве исследованных нефтей металлопорфирины представлены гомологами ряда М и М-2 [86] (рис. 3). Количество атомов углерода в алкильных заместителях нефтяных металлопорфиринов составляет 6–25 и более.

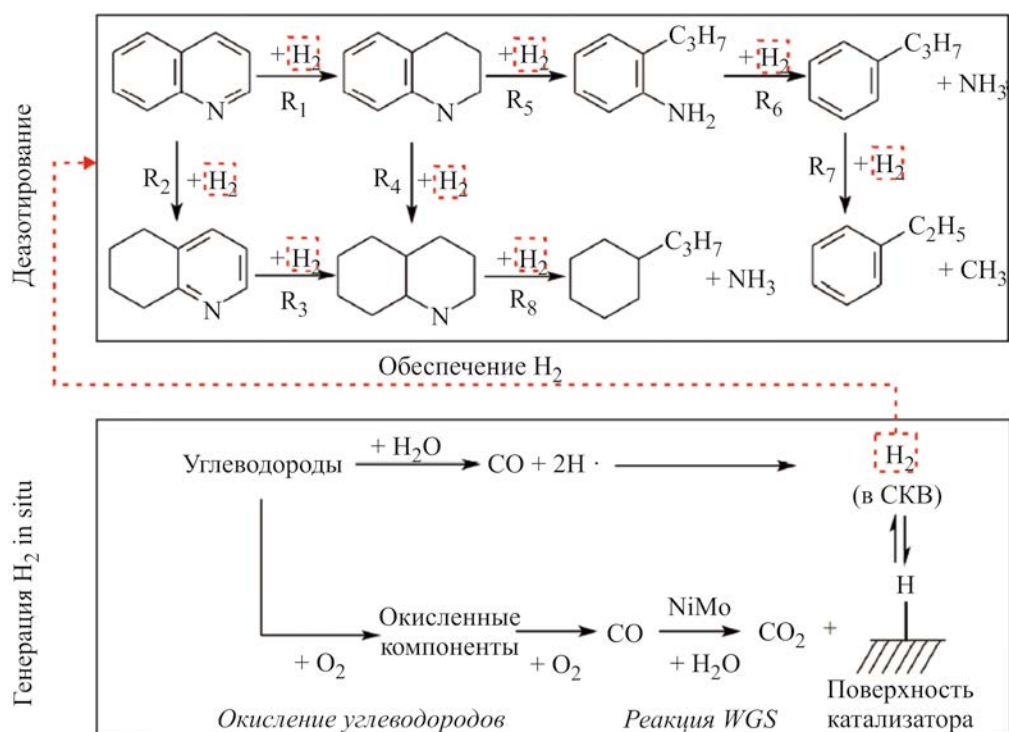


Рис. 2. Схема реакций каталитического деазотирования хинолина, протекающих в условиях частичного его окисления в СКВ [15, 83].

В ряде работ [19, 87–89] показано, что в гидро-термальных условиях порфириновые комплексы неустойчивы и их структура разрушается при температуре выше 300°C , что приводит к снижению их содержания в асфальтенах и нефти. В работе [90] установлено, что в смолах, асфальтенах и керогене доманиковой породы Ромашкинского месторождения под воздействием СКВ (374°C , 24 МПа) содержание порфиринов снижается на 27, 94 и 15%, соответственно. В ЭПР-спектрах преобразованных смол и асфальтенов выявлено расщепление по линии ванадильного комплекса суперсверхтонкого спектра от ядер азота ^{14}N , указывающее на структурные преобразования алкилпорфиринов в моноциклоалкилпорфирины [91, 92]. Схема многостадийной цепной реакции демееталлизации металлсодержащих порфиринов в СКВ [93] представлена на схеме цепной реакции (рис. 4). Первая стадия преобразования металлсодержащего порфирина включает обратимое гидрирование периферической двойной связи в одном

из четырех пиррольных колец с образованием гидрированных фрагментов. Параллельно с этим из порфирина удаляется металл в результате реакции с СКВ по свободнорадикальному механизму.

Смеси модельных соединений. Олобунми с соавт. [94] на смесях модельных гетероциклических сера- и азотсодержащих соединений (бензотиофен, тиантрен, тиокроман-4-ол и 2-(метилтио)-бензотиазол, хинолин и изохинолин) изучили процесс удаления из них гетероатомов серы и азота в СКВ в инертной среде азота при 400°C , 22 МПа, в течение 48 ч. Установлено, что СКВ способствует более интенсивному разрыву кольца гетероциклических сера- и азотсодержащих соединений с образованием более широкого спектра соединений, чем в случае безводного пиролиза в среде азота. Авторы отмечают, что процессы преобразования гетероатомных соединений протекают очень медленно, что обусловлено их высокой термической стабильностью.

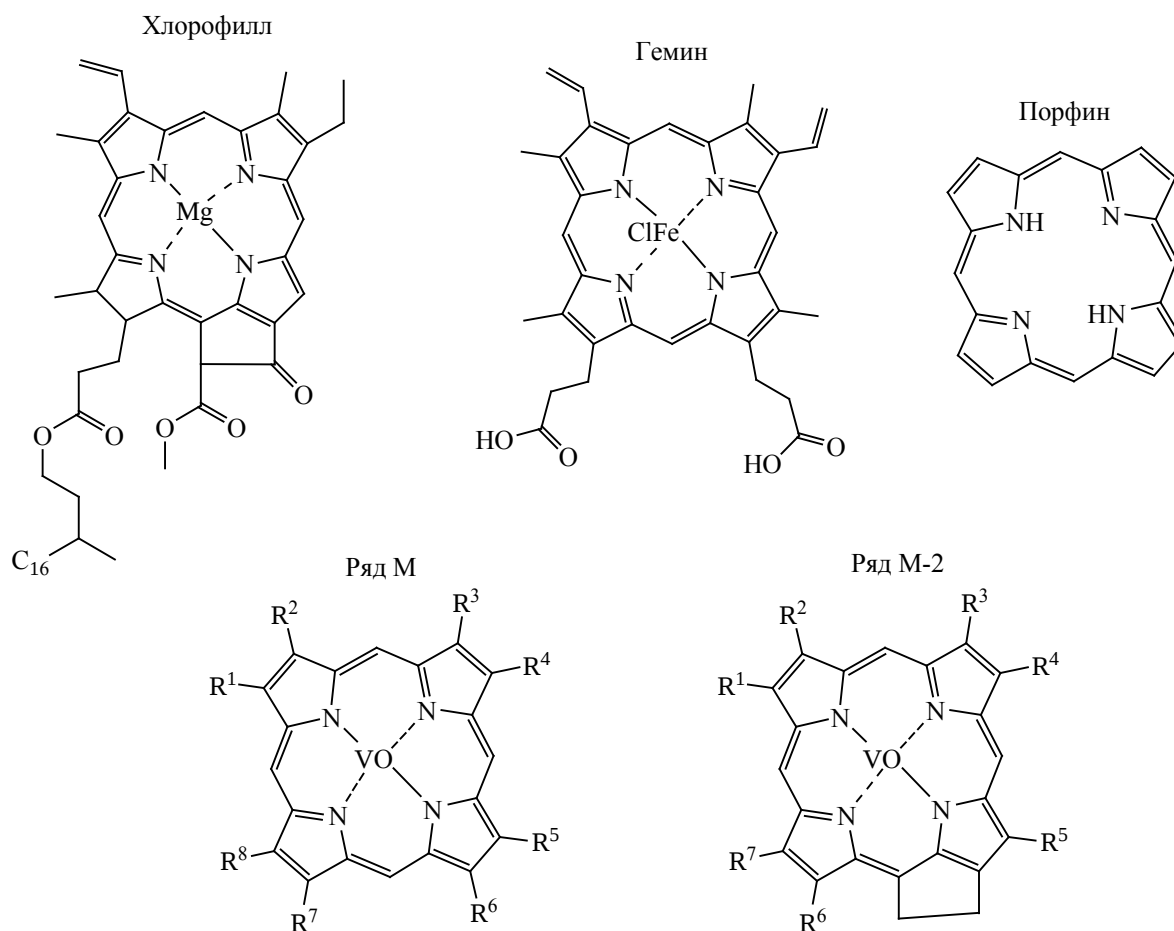


Рис. 3. Структурные формулы хлорофилла и металлопорфиринов рядов М и М-2 [86].

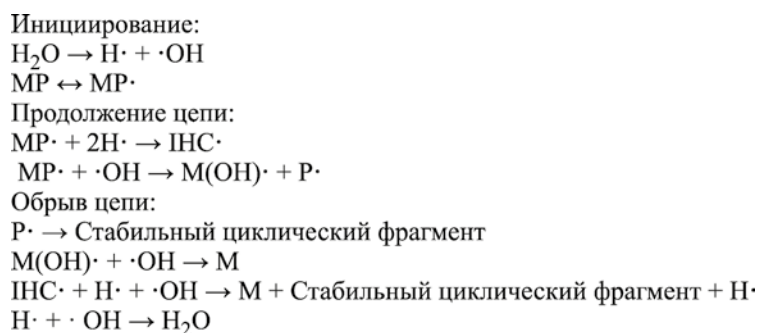


Рис. 4. Схема цепной реакции деметаллизации металлсодержащего порфирина в СКВ [93]. MP – металлсодержащий порфирин; ИНС – промежуточное гидрированное соединение; М – металл.

В работе [88] Al-Zeghayer с сотр. выполнили эксперименты со смесью сера- и металлсодержащих соединений (бензо- и дибензотиофен, дифенилсульфид, октадекантиол, никель и ванадилтетрафенилпорфирин), растворенных в газойле, в СКВ при 673 К и 25 МПа. Установлено, что в СКВ

степень обессеривания составила около 15%, а при добавлении катализатора $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и водорода степень обессеривания исследованных соединений увеличилась до 80%. Аналогичным образом, в СКВ содержание металлов в порфиринах снизилось примерно на 15%, тогда как при добавлении

водорода и катализатора металлы были удалены полностью. Полученные результаты свидетельствуют о том, что полное удаление сера- и метал-лосодержащих соединений невозможно только в СКВ, необходимо активировать данный процесс применением катализатора.

Асфальтены. Асфальтены – наиболее высокомолекулярные компоненты нефти, состоящие из 5–8 циклов и содержащие ароматические, нафтеновые и алифатические фрагменты. Ароматические фрагменты молекул связаны между собой мостиками, содержащими метиленовые группы и гетероатомы серы, азота и кислорода. В состав асфальтенов входят различные металлы, среди которых в наибольших концентрациях присутствует никель и ванадий, входящие в состав порфириновых комплексов [95]. Для асфальтенов характерны алкильные заместители с небольшим количеством углеродных атомов и функциональные карбонильные, карбоксильные и серасодержащие группы. Авторы работы [96] представили молекулярную и коллоидную структуру асфальтенов сырой нефти, называемую модифицированной моделью Йена–Маллинса, согласно которой при концентрации порядка 100 мг/л асфальтеновые молекулы образуют наноагрегаты с малыми числом агрегации (<10) и с одной разупорядоченной стопкой ароматических структур (стэкинг-структурой). При более высоких концентрациях наноагрегаты образуют кластеры, также с небольшими числами агрегации (<10). При возрастании концентрации асфальтенов кластеры могут образовывать вязкоупругую сетку. Асфальтены в составе нефти находятся в виде ассоциатов, не имеющих определенной температуры плавления; поэтому их свойства в различных технологических процессах часто непредсказуемы [97]. Одна из важнейших характеристик асфальтенов – термическая стабильность, обуславливающая их реакционную способность и особенности взаимодействия с компонентами нефти в деструктивных процессах. В этом плане проводится много исследований по изучению превращений асфальтенов [66, 98–104] в термических и гидротермальных процессах.

В работе [98] рассмотрены возможные пути и причины термических превращений асфальтенов из битума Мордово-Кармалевского месторождения и нефти Зюзеевского и Усинского месторождений (Россия) при температурах 120, 230 и 290°C в про-

цессах ступенчатого термоллиза. Установлено, что реакционная способность асфальтенов на первом этапе определяется деструкцией гетероатомных алифатических фрагментов с последующей деструкцией углеродного скелета посредством гомолитического распада по наиболее слабым связям C–C в алифатических фрагментах и разрушением колец по связям C–S.

В процессе термоллиза асфальтенов увеличивается их ароматичность и снижается содержание углерода в насыщенных структурах. С увеличением количества ароматических циклов в молекулах увеличивается их склонность к превращению в нерастворимые высокомолекулярные коксоподобные продукты – карбены-карбоиды, образование которых протекает в результате рекомбинационных процессов с участием стабильных макрорадикалов.

В работе [105] изучены изменения структурно-фазовых характеристик асфальтенов в процессе конверсии тяжелой Ашальчинской нефти из битуминозных пород пермских отложений Татарстана в модельной гидротермально-каталитической системе. Установлено, что в среде водяного пара в присутствии природного катализатора гематита, содержащего оксид железа, при температурах 210, 250 и 300°C протекают процессы деструкции высокомолекулярных компонентов тяжелой нефти с новообразованием легких фракций. По мере увеличения температуры опытов и снижения содержания воды в реакционной системе выявлена общая тенденция увеличения фактора ароматичности ассоциатов асфальтенов, что сопровождается увеличением расстояния между ароматическими слоями и полиметиленовыми цепочечными фрагментами при снижении размеров самих ассоциатов и числа в них ароматических слоев. Это является результатом протекания деструктивных процессов по наименее устойчивым гетероатомным связям асфальтенов с отрывом периферийных алкильных фрагментов, что подтверждается снижением их молекулярной массы, разрушением ванадил-порфириновых комплексов и увеличением концентрации свободных радикалов. Увеличение ароматичности и степени ассоциации молекул асфальтенов и приводит к фазовым их переходам в класс нерастворимых веществ типа карбено-карбоидов и далее коксообразных продуктов, выпадающих из дисперсионной среды в виде твердого осадка.

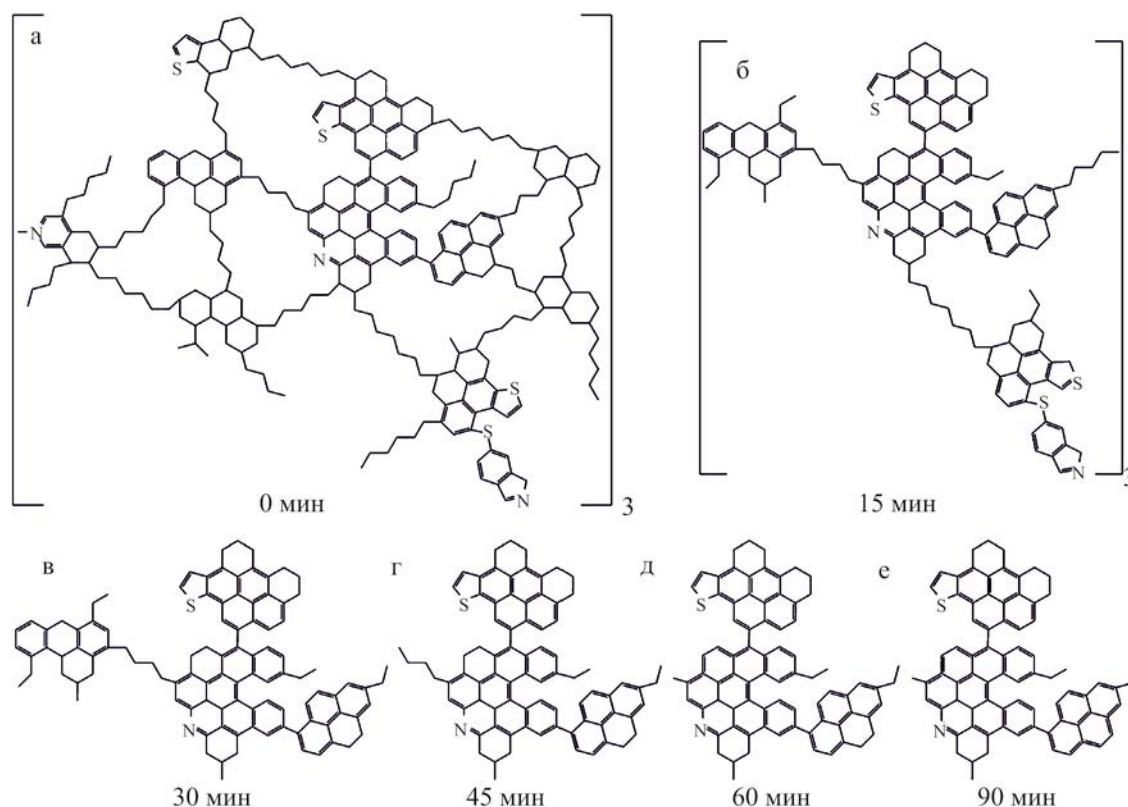


Рис. 5. Изменение средней молекулярной структуры асфальтенов в зависимости от времени воздействия СКВ [106]: (а)–(е) – от 0 до 90 мин.

Результаты экспериментов по изучению реакционной способности и структурных изменений асфальтенов из тяжелой нефти месторождения Тахе (Китай) в среде СКВ при температуре 450°C и давлении 30 МПа приведены в работе [106]. Продукты преобразования асфальтенов включали остаточные асфальтены, мальтены, кокс и газы. В течение 90 мин эксперимента наблюдалось образование газов до 28.77% и кокса до 48.94%, содержание асфальтенов снижалось до 14.60%. Авторы работы [106] по методу Изабель Мердриньяк [107], на основании выявленных изменений в структуре асфальтенов по данным гель-проникающей хроматографии, ИК-Фурье спектроскопии и C^{13} ЯМР, разработали схему изменения молекулярной структуры асфальтенов от времени воздействия СКВ (рис. 5).

В СКВ протекают процессы деструкции макромолекул асфальтенов типа «континент» и «архипилаг» с образованием молекул с меньшим размером,

вследствие разрыва алкильных боковых цепей и реакций дегидрирования и конденсации. Для новообразованных молекул характерны более низкие значения отношений H/C , N/C и S/C , большая ароматичность и степень конденсации и более короткие алкильные боковые цепи [96, 97, 106, 108].

Авторы работы Сато и др. [66] исследовали процессы преобразования асфальтенов в СБВ и СКВ при 340 и 400°C и 20 и 37 МПа в среде аргона и воздуха. В окислительной среде воздуха конверсия асфальтенов протекала в меньшей степени по сравнению с нейтральной средой аргона. При этом окислительная среда более благоприятно воздействовала на протекание процессов десульфуризации с удалением серы. Можно полагать, что СКВ, как источник водорода для гидрирования образующихся в термических процессах радикалов, способствовала увеличению выхода мальтенов, как в среде воздуха, так и в среде аргона. В работе Кожевникова [99] результаты исследований по пре-

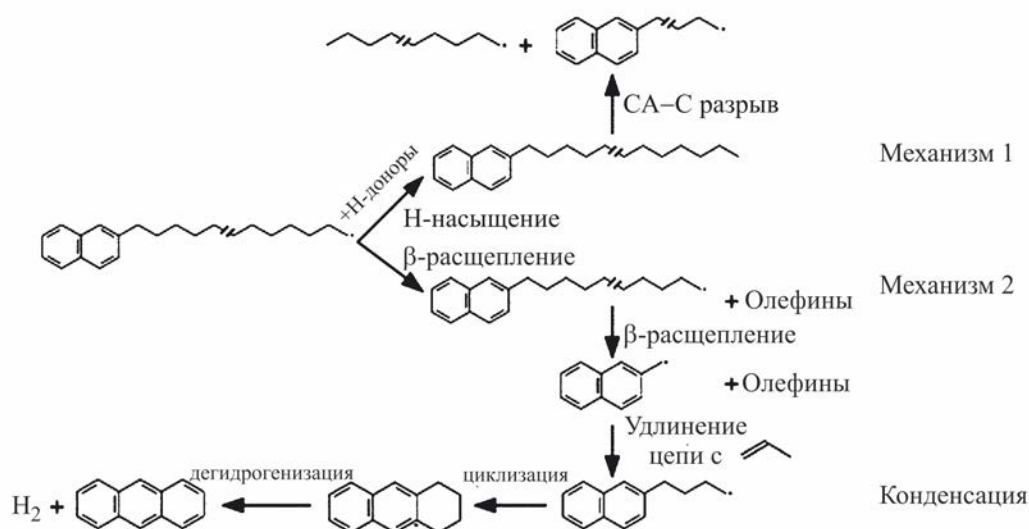


Рис. 6. Основные реакции, протекающие при облагораживании (Upgrading) состава тяжелой нефти в СКВ [110].

образованию нефтяных асфальтенов в СКВ при температуре 380°C и давлении 22.89 МПа в течение 3 ч показали, что процесс деструкции асфальтенов сопровождается деалкилированием заместителей ароматических фрагментов их молекул, образованием газообразных продуктов (около 4.3%) и нерастворимого остатка (кокса) около 48.6%. Структура асфальтенов становится более карбонизированной.

Данные по термическому воздействию водяного пара на тяжелые нефтяные фракции в широком диапазоне температур от 175 до 575°C приведены в работах Антипенко и др. [102, 103, 109]. В данном диапазоне температур происходит образование газов: H_2S , CO_2 , H_2 и CH_4 , жидких УВ и нерастворимых веществ типа карбенов-карбоидов. С повышением температуры водяного пара их содержание в продуктах опытов увеличивается, изменяется и их структурно-групповой состав. Для лучшего понимания реакционного поведения асфальтенов в присутствии СБВ и СКВ авторы работы [110] провели эксперименты с тяжелой нефтью в реакторе периодического действия при 653, 683 и до 713 К. Результаты исследований подтвердили преобладание свободнорадикального механизма, основанного на термическом крекинге, над ионным механизмом, основанном на гидролизе. В процессе термического крекинга асфальтенов образуются легкие УВ в

результате отрыва алифатических боковых цепей и разрыва слабых C–O-, C–S-, C–N-связей, соединяющих ароматические фрагменты.

Согласно приведенной схеме облагораживания (upgrading) состава тяжелой нефти в СКВ протекают следующие реакции: термический крекинг УВ состоит преимущественно из следующих реакций: разрыв C–C-связей, β-расщепление, изомеризация и H-насыщение олефинов (рис. 6) [110, 111].

В механизме 1 ароматические и насыщенные УВ образуются в результате разрыва связи C–C алифатических заместителей в конденсированных структурах. Далее ароматические фрагменты взаимодействуют с водородом до насыщения. В механизме 2 алифатические заместители ароматических фрагментов дополнительно подвергаются деструкции и укорачиваются. В результате мономолекулярного β-расщепления образуются метилзамещенные ароматические соединения и короткоцепочечные олефины. Следует отметить, что в процессах облагораживания состава тяжелой нефти протекают и нежелательные реакции уплотнения с образованием кокса, который снижает степень преобразования сырья и его качество.

Таким образом, проведено большое количество исследований с целью изучения поведения модельных соединений в СБВ- и СКВ-средах. Показано,

что термическое разложение полиароматических соединений в СБВ по механизму необратимого гидролиза приводит к образованию кислородсодержащих УВ. В СКВ же в гетеросодержащих соединениях реализуется радикальная деструкция связи C–S(N), включая и циклические структуры. Наиболее детально на данный момент исследованы закономерности преобразования асфальтенов, как компонентов, в наибольшей степени определяющих низкую подвижность высоковязкой нефти. Радикальная деструкция асфальтенов сопровождается отрывом периферийных групп и образованием полициклических соединений с большой ароматичностью и степенью конденсации.

РОЛЬ СБВ И СКВ В ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА НЕФТЕНОСНЫХ ПЕСКОВ И КЕРОГЕНСОДЕРЖАЩИХ СЛАНЦЕВЫХ ПОРОД

Нефтеносные пески. В результате многолетних исследований [67, 104, 112–119], разработаны промышленные паротепловые технологии, позволяющие извлекать тяжелую нефть и природные битумы из нефтеносных песков Атабаски (Канада) с применением воды: метод дренажа (SAGD) и метод циклической паростимуляции (CSS), позволяющие снизить вязкость тяжелой нефти и извлечь ее на дневную поверхность. Авторы работы [113] утверждают, что разработка нефтеносных песков Атабаски с применением СКВ при температурах 360–380°C, давлениях 15–30 МПа и плотности воды 0.07–0.65 г/см³ в течение 2 ч приводит к увеличению степени извлечения из них битума до 24% и удалению из него серы на 16–20%.

Результаты воздействия СБВ и СКВ при 100–500°C и 20–30 МПа на нефтеносные пески Тумуджи (Монголия) также показали [114], что выход битума увеличивается закономерно с повышением температуры и давления. Максимальный его выход составил 81.1% после эксперимента при 500°C и 30 МПа. Битум, извлеченный из нефтяного песка, при давлении 20 МПа имел более высокий процент насыщенных соединений и более низкий процент ароматических УВ, чем битум, полученный при более высоком давлении 30 МПа. В составе обра-

зующихся газов всех экспериментов преобладали CO₂, CH₄ и H₂. Образование C₂H₆ и C₂H₄ отмечено в экспериментах выше температуры 374°C. Установлено, что вода вблизи или выше критической точки играет важную роль в диспергировании, дегидрировании высокомолекулярных соединений и предотвращении реакций рекомбинации.

Моримото и др. [116] провели крекинг битума из нефтеносных песков Атабаски в СКВ при температуре 440°C и давлениях 10, 25 и 30 МПа в реакторе непрерывного перемешивания. При давлении 30 МПа был получен самый высокий выход жидких УВ и самый низкий выход кокса в результате высокой конверсии тяжелых компонентов битума в процессах термической деструкции и деасфальтизации.

Авторы работы [117] представили данные о конверсии тяжелой высокосернистой нефти Ашальчинского месторождения в СКВ в кислородсодержащей среде. Нефть подавали в верхнюю часть вертикального трубчатого реактора, заполненного активированным углем, через который прокачивали сверхкритический водно-кислородный флюид при давлении 30 МПа и температурах в верхней, средней и нижней частях реактора: 673, 723 и 723 КК, соответственно. При увеличении расхода кислорода увеличивается количество алкилпроизводных бициклических и трициклических ароматических соединений в продуктах конверсии. Высокое содержание структурных фрагментов бензотиофена и дибензотиофена в составе нефти обусловлено термолизом высокомолекулярных компонентов и образованием углеводородных газов при повышении температуры. Авторы констатировали [67], что образование газообразного сероводорода (H₂S) достигает максимума (12.93%) при температуре воздействия от 400 до 500°C.

Результаты экспериментальных исследований по воздействию СБВ и СКВ на нефтеносные пески разных месторождений показали эффективность в снижении содержания серы, увеличении степени извлечения битума и улучшении его качества.

Керогенсодержащие сланцевые породы. Горючие сланцы – горные породы тонкослоистого строения, состоящие из ОВ преимущественно сапропелевого или гумусово-сапропелевого типа, и минеральной (глинистой, кремнистой или кар-

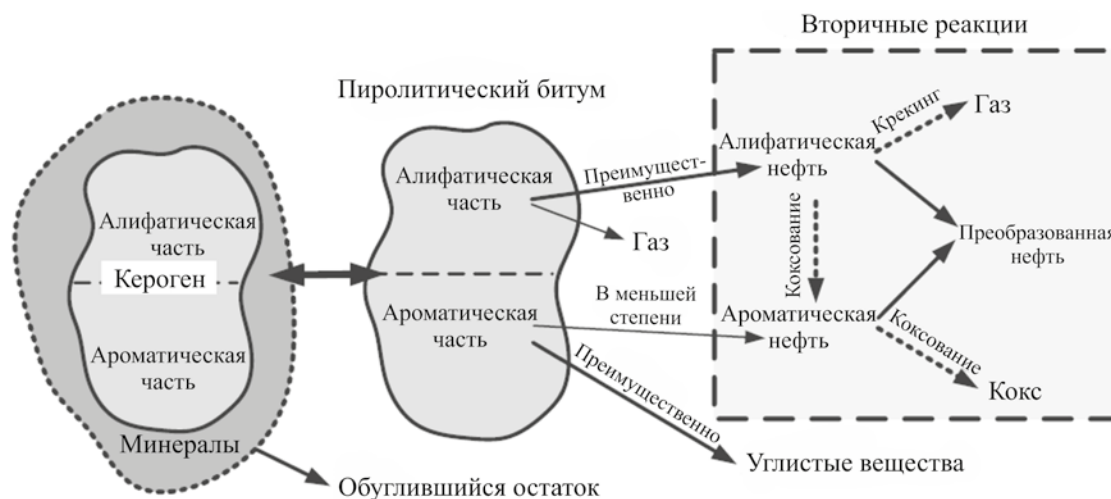


Рис. 7. Модель термического разложения керогена [9, 10].

бонатной) части. Особенностью данных пород [120–122] – наличие легкой нефти и значительное содержание нерастворимого ОВ – керогена, прочно связанного с породой, на долю которого приходится от 3 до 15% ОВ. Кероген рассматривается как одна из форм нетрадиционной нефти [123], при нагревании которой образуется «сланцевая нефть», или «керогеновая нефть», а также природный газ, называемый сланцевым газом. Пространственная структура керогена [120–122] представляет собой сферические макромолекулы в виде конденсированных карбоциклических ядер, связанных алкильными структурными звеньями через простые эфирные связи. Кероген содержит также гетероатомные фрагменты с атомами серы, азота и кислорода. Химическое строение и генезис отдельных углеводородных и гетероатомных структурных фрагментов керогена, как и его структура в целом, зависит от условий формирования осадка и состава исходного ОВ. Важный показатель типа ОВ – соотношение в керогене алифатических и ароматических структур.

Нагрев керогенсодержащей породы приводит к разложению керогена с образованием крупных высокомолекулярных фрагментов [124–126], последующая термическая деструкция которых сопровождается образованием УВ, входящих в состав основных фракций сланцевой нефти. Схема термического разложения керогена из работ [9, 10] представлена на рис. 7. Согласно приведенной схеме, жидкие новообразованные промежуточные продукты входят в состав пиролитического

битума, образующегося в результате потери отдельных фрагментов керогена. Пиролитический битум имеет такое же содержание углерода и трехмерную химическую структуру, что и исходный кероген. Протекающие реакции полимеризации и конденсации преобразовывают ароматическую часть пиролитического битума до углеродного остатка, который имеет конденсированную ароматическую структуру, а алифатическая часть пиролитического битума подвергается деструкции с образованием преимущественно УВ и газа. Как отмечают авторы, часть ароматических компонентов в нефти, возможно, является первичными продуктами термического разложения керогена, но считается, что большая часть исходного ароматического углерода в керогене превращается в углеродный остаток.

Остается не до конца ясным вопрос относительно большого количества ароматических УВ в преобразованной сланцевой нефти после термолиза сланцевой породы. По мнению авторов [10], ароматические УВ в составе сланцевой нефти представлены в основном моно- и бициклическими соединениями, а в составе керогена ароматические структуры существуют в основном в виде три- и тетрациклических структур или 5–7 высоко конденсированных полиядерных ароматических фрагментов. Поэтому есть основания полагать, что ароматические УВ в составе сланцевой нефти являются продуктами термолиза алифатической части пиролитического битума.

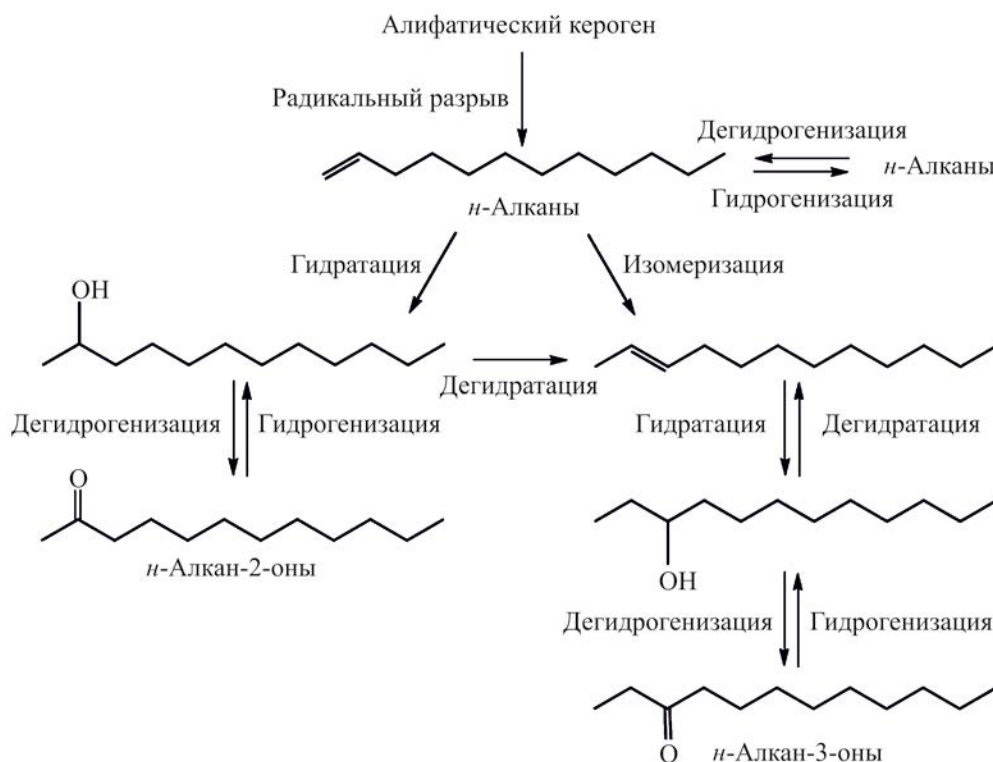


Рис. 8. Схема образования кислородсодержащих соединений из алканов в процессе водного пиролиза сланца месторождения Мессель (Германия) [127].

Лейф и Симонейт [127] предложили общую схему преобразования алифатической части керогена сланца Мессель (Германия), где они особое внимание уделили процессам образования кислородсодержащих соединений из алканов. Моделирование процесса водного пиролиза сланцевой породы при 330°C в течение 72 ч с добавлением 1,13-тетрадекадиена, 1-гексадецена и *n*-эйкозана позволило авторам работы [127] предоставить информацию о способе образования кислородсодержащих соединений из алканов (рис. 8).

В каждом эксперименте с *n*-алканом образовывались различные кислородсодержащие соединения, включая кетоны и спирты. В самых высоких концентрациях обычно присутствовали алкан-2-оны. Состав продуктов указывает, что в качестве первичных продуктов реакций крекинга были *n*-алканы и α -олефины, в качестве вторичных про-

дуктов реакций – олефины, кетоны и спирты. Подобные исследования по преобразованию кетонов в гидротермальной среде при температуре 300°C, давлении 70 МПа и времени воздействия до 528 ч выполнены авторами работ [129, 130]. Результаты показали, что большинство реакций обратимы, кроме реакций необратимого разрыва связи C–C в кетонах, приводящих к образованию карбоновых кислот.

Фуназукури с сотр. [1] одним из первых изучил закономерности преобразования сланцевых пород в сверхкритических флюидах. Он исследовал процесс воздействия СКВ и сверхкритического толуола на сланцевые породы месторождения Майомин (Китай) при температуре 673 К и давлении 23–24 МПа. Для сравнения был проведен пиролиз в среде аргона при 673 К и 0.15 МПа, а также экстракция нефти из сланцевой породы тетрагидро-

фураном в аппарате Сокслета. Анализ позволил выявить различия в распределении высокоуглеродистых компонентов в породах: полярные соединения легче подверглись разложению с образованием неполярных соединений и соединений с меньшей молекулярной массой в реакционной среде СКВ, чем в сверхкритическом толуоле. В среде СКВ наблюдалось наибольшее газообразование и наименьший выход экстракта. Аналогичные эксперименты были проведены Олуксу и др. [2] с образцами сланцевых пород Бейпазари (Турция). Авторы сообщили о том, что преобразование сланцевых пород в СБВ и СКВ при температурах от 573 до 723 К и давлениях от 11 до 35 МПа происходило с большей конверсией, по сравнению со средой сверхкритического толуола при тех же температурах. Сланцевая нефть, полученная в результате воздействия на породу сверхкритического толуола, содержала в своем составе больше асфальтеновых полярных соединений, чем нефть, извлеченная из породы после ее обработки только СКВ.

Авторы работы [3] провели эксперименты в проточном реакторе по экстракции УВ из лигнитов и горючих сланцев Турции в СКВ при температурах от 20 до 550°C и давлениях от 0.1 до 30 МПа. Сделан вывод о том, что СКВ особенно эффективна для преобразования асфальтенов и керогена породы в легкие нефтяные УВ. Результаты сравнительных исследований четырех различных процессов, на примере сланцевых пород ГГынюк (Турция) представлены в работе [4]: пиролиз (550°C, 2 ч), флеш-пиролиз (100–550°C) и экстракция СБВ (375°C, 18 МПа и 1 ч) и СКВ (375°C, 35 МПа, 1 ч). Выходы и состав нефтей, полученных пиролизом, заметно отличаются от продуктов, полученных в СБВ и СКВ. Более высокое содержание асфальтенов и полярных соединений в экстрактах после опытов в СБВ и СКВ указывает на то, что вода не только действует как растворитель, но также вступает в реакции с битуминозными компонентами и керогеном сланцевой породы. Элементный анализ показал, что содержание кислорода в водных экстрактах больше, чем в исходной сланцевой породе, что подтверждает участие воды в окислительно-восстановительных реакциях.

Анализ результатов воздействия на сланцевую породу месторождения Тимахдит (Марокко) температуры 500°C при атмосферном давлении и СКВ

при температурах 380 и 400°C, давлениях 23 и 25 МПа и времени воздействия от 1.17 до 2.48 ч показал [5], что после воздействия на породу СКВ наблюдается более высокий выход нефти, чем при пиролизе (7.0 и 8.3 против 5.2%). С повышением температуры СКВ с 380 до 400°C в нефти увеличивается доля парафинов и ароматических УВ и снижается содержание асфальтенов. Увеличение времени пребывания породы в среде СКВ с 1.48 до 2.48 ч приводит к увеличению выхода нефти и доли в ней ароматических УВ, содержание асфальтенов и полярных компонентов также снижается, как и при повышении температуры эксперимента. В работе отмечено, что СКВ реагирует с двойными и тройными связями продуктов разложения керогена с образованием спиртов и альдегидов.

Ху с соавт. [6] исследовали процесс преобразования высокоуглеродистой сланцевой породы с месторождения Хуадянь (Китай) в СБВ и СКВ. Ими также было установлено, что с повышением температуры от 300 до 500°C и давления от 15 до 30 МПа не только увеличивается выход экстракта, но и улучшается его состав. Максимальный выход экстракта соответствует температуре около 400°C – образование жидких УВ, асфальтенов и преасфальтенов в СКВ достигает пиковых значений при температурах 380, 390 и 450°C соответственно. Авторы работы [7] провели экстракцию УВ из образца сланцевой породы с того же самого месторождения Хуадянь в СБВ при температурах от 260 до 345°C и давлениях от 10 до 20 МПа в течение от 1 до 5 ч. Наибольший выход экстракта (6.95 мас. %) получен при 260°C и давлении 15 МПа, при продолжительности эксперимента 2.5 ч. Увеличение времени эксперимента до 4 и 5 ч. приводит к снижению выхода экстракта из породы.

В работе Саид с соавт. [131] представлены результаты гидротермальной конверсии сланцевой породы из формации месторождения Натих Б (Оман) при температурах 300, 350 и 400°C и давлении 16 МПа. Результаты показывают, что при 350°C происходит наилучшее преобразование сланцевой породы с точки зрения выхода и качества получаемой сланцевой нефти. Отмечено увеличение в ее составе алифатических УВ по сравнению с ароматическими, насыщенными и ароматическими соединений по сравнению с смолами и асфальтенами. По индивидуальному составу: в насыщенных УВ

увеличилось содержание алканов состава C_{10} – C_{20} по сравнению с более высокомолекулярными n -алканами состава C_{26} – C_{36} . В породах отмечено увеличение размера пор, что приводит к образованию связанных поровых каналов и формированию высокопроницаемой пористой среды.

В работах [29, 132–135] представлены результаты исследований по преобразованию состава ОВ высокоуглеродистых сланцевых пород из доманиковых отложений верхнего девона на территории Татарстана (Россия). Так, в работе [135] исследованы продукты гидротермальных превращений ОВ доманиковой породы из карбонатно-глинистых отложений Сармановской площади Ромашкинского месторождения при 360°C и давлении 18 МПа. Опыты проводили в проточном реакторе путем воздействия на породу парогазовой смесью, образующейся при непрерывной подаче в верхнюю часть реактора на дисковые испарители воды и водорода (2%). В продуктах деструкции керогена среди n -алканов преобладали гомологи с четным числом атомов углерода, а также наблюдалось наличие двух твердых дисперсных фаз – типичных асфальтенов и карбенов-карбоидов, различающихся ароматичностью, содержанием гетероатомов, микроэлементов, ванадилпорфириновых комплексов, концентрацией свободных радикалов и растворимостью в органических растворителях. Изучена последовательность вымывания парогазовой смесью из породы УВ, гетероатомных соединений, смол и асфальтенов и разная адсорбционная и миграционная способность n -алканов с четным и нечетным числом атомов углерода. Выявлены изменения микроструктуры в минеральном составе породы при гидротермальном воздействии.

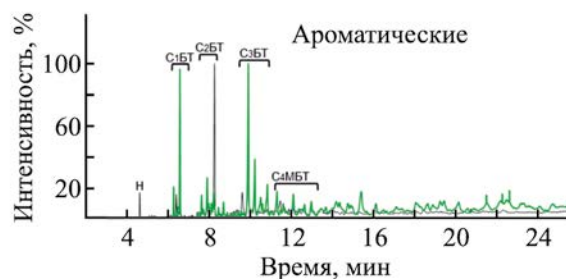
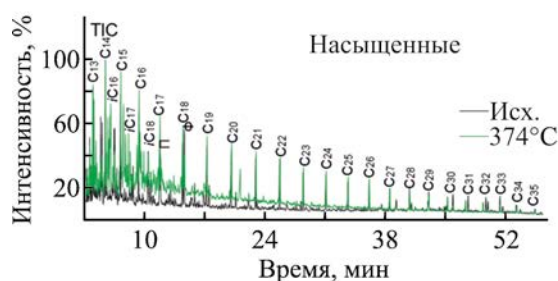
В серии работ [90–92, 132, 136–138] приведены результаты экспериментов по изучению влияния СБВ и СКВ на преобразование ОВ высокоуглеродистых карбонатно-кремнистых доманиковых керогенсодержащих пород Ромашкинского и Тавельского месторождений и низкоуглеродистой карбонатной породы Бавлинского месторождения с $S_{\text{орг}}$ 7.07, 1.90 и 0.33%, соответственно, отобранных из разных литолого-фациальных зон накопления ОВ на территории Татарстана. Опыты проведены в СБВ при 320°C и в СКВ при 374 и 420°C и давлениях от 17 до 24 МПа в нейтральной среде азота. Кероген в исходных породах относится к

типу II, характерному для большинства нефтематеринских пород, образованных в основном из остатков простейших водорослей и наземных и морских растений, и к средней зоне умеренного катагенеза. Породы отличаются минеральным составом, в них разное содержание ОВ, свободных УВ (0.27, 0.30 и 1.52 мг/г породы) и керогена (1.07, 9.38 и 22.17 мг/г породы). В экстрактах из пород всех типов более 60% приходится на долю смолисто-асфальтеновых компонентов [136]. В результате деструктивных разрушений керогена нефтегенерационный потенциал пород резко снижается, происходит более полное извлечение из них свободных УВ. Преобразования в структуре керогена с повышением температуры от 374 до 420°C аналогичны природным преобразованиям, которые имеют место по мере его созревания в зоне катагенеза (нефтегазообразования), и далее, в зоне метагенеза – интенсивного газообразования. При этом в составе сланцевой нефти возрастает содержание n -алканов и изопреноидов, снижается содержание стеранов, тритерпанов, арилизопреноидов и моноароматических стероидов. Среди ароматических УВ возрастает содержание дибензотиофенов и фенантронов.

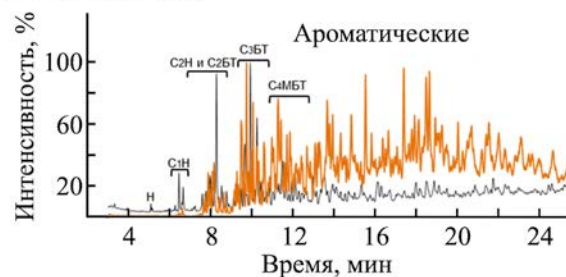
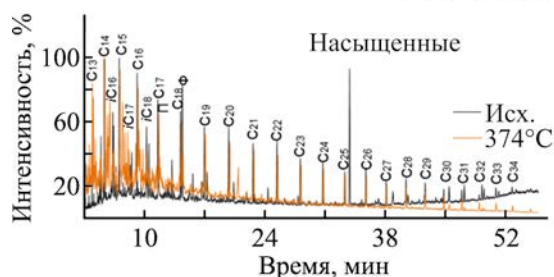
Нефть, извлекаемая из пород после обработки в среде СКВ, по характеру молекулярно-массового распределения алканов согласно химической классификации Ал. А. Петрова относится к типу A^1 (рис. 9) [138].

Установлено, что процессы преобразования керогенов в породах разных литолого-фациальных типов в среде СКВ сопровождаются деструкцией сера- и кислородсодержащих связей с отрывом алкильных заместителей, что приводит к возрастанию содержания ароматического углерода, по сравнению с алифатическим, снижению количества атомов водорода, непосредственно связанных с кольцевыми ароматическими структурами, и увеличению степени конденсации последних. Аналогичные изменения выявлены в структуре смол и асфальтенов, однако наиболее интенсивные преобразования протекают в структуре керогенов, что подтверждается увеличением концентрации в них свободных радикалов. В смолах возрастает содержание сульфоксидных $S=O$ -структур, которые являются наиболее окисленными высокомолекулярными структурами сланцевой нефти. Выявлен характер распределения биогенных, радиоактив-

1. Чишминская площадь Ромашкинского месторождения (1720 м)



2. Тавельское месторождение (1768 м)



3. Западно-Корововская площадь Бавлинского месторождения (1719 м)

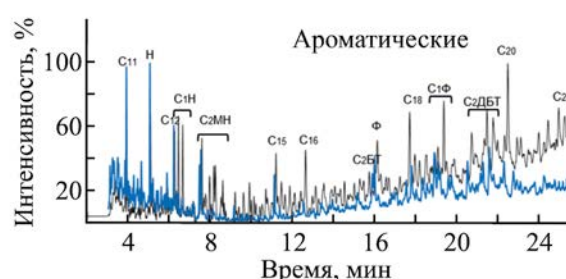
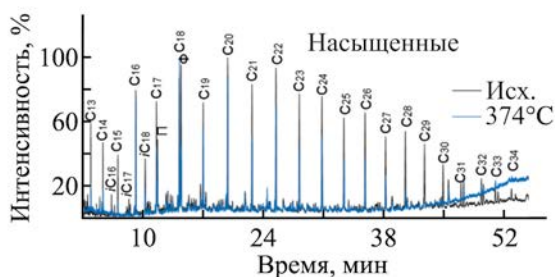


Рис. 9. Хроматограммы насыщенных и ароматических УВ доманиковых пород различных месторождений до и после экспериментов по общему ионному току (ТИС) [137]. Насыщенные УВ: C_n – n -алканы, iC_n – изопrenoидные алканы, П – пристан, Ф – фитан. Ароматические УВ: C_n – арилизопrenoиды, C_nH – нафталины, $C_nФ$ – фенантрены, $C_nБТ$ – метилбензотиофены, $C_nДБТ$ – дибензотиофены.

ных и редкоземельных МЭ в смолах, асфальтенах и керогенах до и после обработки пород в СКВ [90]. Установлено, что в керогенах содержатся в высоких концентрациях железосодержащие минералы: пирит, марказит, и оксиды железа, которые не удаляются из его структуры при растворении пород кислотами.

Состав УВ, сохранившихся в пористой матрице доманиковых пород с разных территорий Волго-Уральской нефтегазоносной провинции в течение эволюционных преобразований, и образовавшихся в результате лабораторных экспериментов при воздействии на породу температур 200, 250, 300

и 350°C в гидротермальной среде в присутствии CO_2 , изучен в работах [139–141]. Установлено, что при температурах 300 и 350°C процессы разложения керогена и деструкции высокомолекулярных компонентов приводят к заметному увеличению содержания УВ в породе и более полному их извлечению. Обработка породы при более низких температурах 200 и 250°C способствует более интенсивному извлечению из нее свободных УВ, не оказывая существенного влияния на разложение керогена.

Результаты экспериментов по изучению процесса внутрислоевой конверсии керогена породы

Баженовской Свиты в СБВ и СКВ при температурах 300, 350, 400 и 480°C и давлении 30 МПа показали [142], что «окно генерации УВ» для пород с высокой степенью зрелости керогена соответствует температурному интервалу 400–480°C, а для пород с низкой степенью зрелости керогена – 325–350°C. Вторичный крекинг нефти и образование кокса начинается при 480°C. Авторы [143] сделали предположение, что лабораторные эксперименты по моделированию влияния тех или иных факторов на эффективность преобразования высокомолекулярных битуминозных компонентов и керогенсодержащих пород в условиях паротеплового, субкритического и сверхкритического флюидного воздействия не всегда достаточно информативны из-за недостаточного использования геологических данных, что усложняет экстраполяцию полученных результатов на реальные объекты.

В работе [143] предложена модель образования и вытеснения нефти ShellGenex, которая позволяет оценить: ее первичную миграцию через породы, направленность преобразования тяжелых компонентов и роль свободных радикалов в кинетике крекинга УВ. В настоящее время общепризнанно, что разложение органических веществ сопровождается сложными цепными реакциями с участием радикалов. Разложение керогена приводит к потере значительной его части в виде тяжелых соединений смол и асфальтенов до их распада на более легкие соединения. Большинство УВ образуется не непосредственно из керогена, а путем крекинга тяжелых смол и асфальтенов. Реакции крекинга генерируют высоко реактивные свободные радикалы, которые, в свою очередь, атакуют другие УВ, создавая более активные радикалы в результате разрыва С–С-связей. На стадии распространения свободные радикалы действуют как своего рода катализаторы в цепной реакции. Средний размер свободных радикалов уменьшается при образовании УВ нефти, а также при крекинге УВ газов. Молекулы нефти удаляются из керогена в момент их образования. В предложенной модели ShellGenex лимитирующей стадией первичной миграции считается медленная диффузия нефти через сам кероген. Авторы приходят к выводу, что наличие воды в замкнутой системе пиролиза делает процесс более похожим на естественное образование нефти.

Результаты изучения процессов нефтеобразования и нефтевытеснения на примере экспериментов по водному пиролизу незрелых, богатых ОВ сланцевых пород Цяньцзян (Китай), содержащих кероген II типа, при температурах 260–380°C, давлениях 46.6–103.7 МПа в течение 48 ч приведены в работе [144]. Высокое давление в экспериментах моделировало повышенное давление в покрывающих породах. Результаты анализов показали, что нейтральные соединения азота присутствуют только в вытесненной из пород нефти и в свободном битуме, в то время как кислые соединения, содержащие карбоксильные функциональные группы, преобладают в битуме, связанном с породой. По мнению авторов, взаимодействие между битумом и минеральной матрицей породы или керогеном обеспечивают функциональные группы с высокой полярностью кислородсодержащих соединений и оксигенированных соединений азота. Результаты исследований также показали, что содержание полярных компонентов в сланцах тесно связано с термическим созреванием ОВ и процессами вытеснения нефти из минеральной матрицы сланцевой породы.

Таким образом, использование СБВ и СКВ для преобразования ОВ нефтеносных песков и керогенсодержащих сланцевых пород приводит к повышению выхода и улучшению группового состава извлекаемых продуктов преобразования по сравнению с безводными термическими процессами.

СПОСОБЫ ПРЕДОТВРАЩЕНИЯ КОКСООБРАЗОВАНИЯ В ПРОЦЕССАХ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ТЯЖЕЛОГО УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ

Одна из сложных проблем, возникающих в процессах добычи и переработки тяжелого углеводородного сырья с использованием водных сред, считается образование кокса [72, 81, 104, 127, 145, 146]. Тоуфигхи с соавт. [147] пришли к выводу, что кокс образуется в результате реакций уплотнения полициклических ароматических фрагментов асфальтенов на активных центрах катализатора, где происходит межмолекулярная рекомбинация фрагментов, а также протекают реакции активированных асфальтеновых радикалов с низкомолекулярными радикалами. Согласно теоретическим

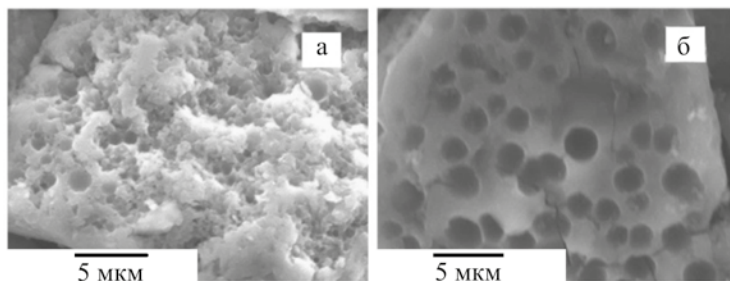


Рис. 10. СЭМ-фотографии кокса, полученные через 15 мин реакции пиролиза без воды (а) и в присутствии СКВ (б) при температуре реакции 450°C.

расчетам, метилзамещенные ароматические УВ и олефины с короткими цепями обладают самой высокой активностью в процессах образования кокса [111, 147–151].

Ватанабэ с сотр. [152] исследовал морфологию поверхности кокса, образованного в процессе пиролиза асфальтенов в отсутствие и в присутствии СКВ при температуре 450°C, с применением метода сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Показано, что в отсутствие СКВ большая часть кокса образовывалась в виде слипшейся структуры из мелких частиц, в то время как в присутствии СКВ кокс имел пористую структуру (рис. 10).

Авторы работы [153] исследовали процессы формирования кристаллической структуры кокса в промышленных процессах коксования остатков переработки нефти и вторичных нефтепродуктов. Авторы предполагают, что коксы, получаемые коксованием остатков переработки нефти, являются химически стабильными и инертными веществами, содержащими 88–95% углерода, 3–4% водорода, 1–2% азота, 0.58–6% серы и 1–7% кислорода.

Коксы имеют структуру пространственного полимера, состоящего из упорядоченных в двумерной плоскости ароматических колец, связанных углеродными цепочками, составляющими неупорядоченную их часть. Поры, размеры и формы кокса меняются в зависимости от исходного сырья, технологических условий коксования и прокаливания. В процессах коксования и прокаливания в восстановительной среде происходит деструкция гетероатомных и углеродсодержащих связей в структуре кокса, в результате чего из нее удаляется влага и летучие вещества, происходит усадка и уплотнение,

формируется кристаллическая решетка. Структура прокаленного нефтяного кокса состоит из кристаллитов различных размеров и ориентации.

Сато с сотр. [104] предположили, что в реакционной среде СКВ нефть существует в виде двух фаз: одна фаза обогащена водой, другая – нефтью. Механизм образования кокса в процессе преобразования тяжелой нефти в СКВ авторы объясняют следующим образом: легкие фракции концентрируются в водной фазе, где они могут подвергаться дальнейшему крекингу, реагируя с небольшими радикалами с образованием легких УВ, в то время как тяжелые фракции концентрируются в нефтяной фазе. Когда концентрация тяжелых нефтяных фракций превышает их растворимость в нефтяной фазе, то они, из-за малого количества небольших радикалов, способны объединяться в ассоциаты с образованием кокса, выпадающего в осадок.

Вилькаэс [118] сообщил, что непрерывная экстракция битума Канадского нефтеносного песка СКВ при температуре 340–440°C и давлением до 29 МПа в колонном проточном реакторе позволила добиться одновременного повышения конверсии битума и подавления образования кокса. Авторы проанализировали механизм подавления образования кокса, схема которого представлена на рис. 11, и пришли к мнению, что кокс образуется в результате реакции конденсации и полимеризации фрагментов или фракций асфальтенов через стадию образования ароматических прекурсоров кокса – промежуточных соединений с асфальтеновой ароматической структурой в центре.

Согласно предложенному механизму, образование кокса, а также подавление или уменьшение его

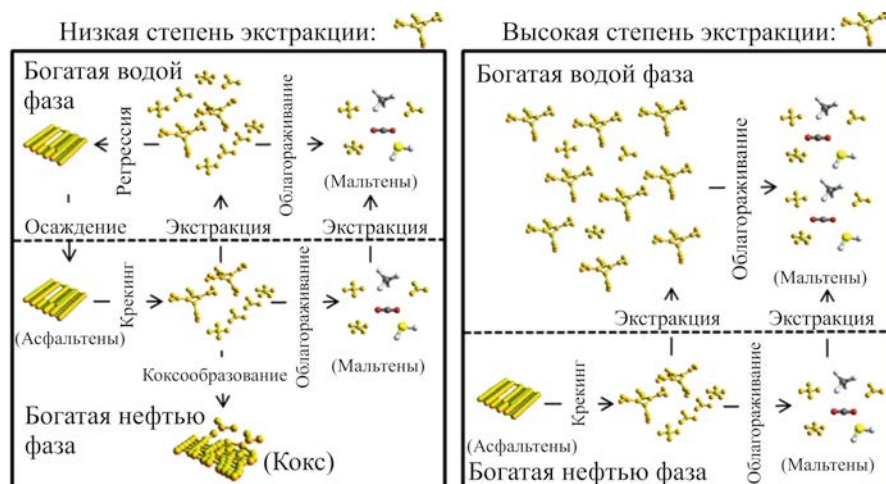


Рис. 11. Схематическое изображение механизма образования кокса в колонном проточном реакторе [118]. Слева – низкие уровни извлечения прекурсоров кокса из нефтяной фазы, справа – высокие уровни извлечения прекурсоров кокса из нефтяной фазы.

образования тесно связано с эффективностью извлечения прекурсоров кокса из фазы обогащенной нефтью и их переходом в водную фазу, где происходит их концентрация. Низкий уровень извлечения асфальтенов приводит к образованию кокса в нефтяной фазе, тогда как высокий уровень извлечения прекурсоров в колонной проточной системе подавляет коксообразование и способствует облагораживанию битума.

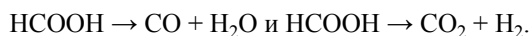
Образование кокса в реакционной системе происходит в результате дефицита водорода [154, 155]. За последние несколько лет были разработаны многочисленные технологии, обеспечивающие альтернативу молекулярному водороду. Для гидрирования новообразованных радикалов при облагораживании тяжелой нефти непосредственно в пласте эффективной технологией долгое время считалось гидротермальное воздействие, основанное на образовании водорода *in situ* по реакции паровой конверсии УВ: $C_nH_m + nH_2O \leftrightarrow nCO + (n + m/2)H_2$ [62]. Берковиц с сотр. [156] показали, что воздействие СКВ с добавлением CO при температуре 400°C и давлениях 14–24.5 МПа на нефтеносные пески Атабаска значительно снижает коксообразование за счет образования активного водорода по реакции «water gas shift reaction, WGSР»: $CO + H_2O \leftrightarrow H_2 + CO_2$. Однако, по мнению других авторов [157, 158] количество образуемого водорода по дан-

ной реакции недостаточно для достижения высокой степени гидрирования органических веществ. Важным шагом в решении данной проблемы стало использование соединений, которые могут быть донорами водорода, а также катализаторов гидрирования и термического окисления.

Доноры водорода. В качестве доноров водорода могут выступать соединения с подвижной связью C–H, обратимо отдающие свой атом водорода в реакциях гидрирования и дегидрирования. Они также, как и атомы водорода, способны ингибировать радикальные фрагменты, образующиеся в результате деструкции высокомолекулярных компонентов нефти, и предотвращать, тем самым, процесс формирования кокса. Как правило, это соединения с биароматической или нафтенно-ароматической структурами как, например тетралин [159]. Повышение эффективности доноров водорода и снижения выхода кокса добиваются также при их совместном использовании с полярными растворителями [160]. Применение только растворителей без доноров, таких как ароматические УВ нафталинового, фенантренового и дибензотиофенового ряда, толуол, хинолин, способствует возникновению ретрогрессивных реакций, аналогично тому, когда растворитель отсутствует. Так, хинолин эффективен только в присутствии аммониевого тетрагидромолибдата и водорода, что объясняется его

гидрогенизацией и переходом в тетрагидрохинолин, который и выступает как донор. При использовании чистого толуола также протекают ретрог्रेसивные реакции, но при добавлении тетрагидрохинолина их общая скорость заметно падает.

Донорами водорода могут служить органические соединения с низким окислительным потенциалом [64, 161], а также протонные растворители с атомами водорода, расположенными рядом с гетероатомами, такими как кислород, азот и сера [162]. Эти соединения способны образовывать при диссоциации ионы водорода H^+ (протоны) и в процессе дегидрирования легко передавать атомарный водород радикальным фрагментам, а также выделять некоторое количество водорода в молекулярном виде. Как показывают исследования последних лет [163], кислоты и спирты могут уменьшить или полностью исключить использование чистого водорода при производстве дизельных топлив. Однако в присутствии кислот реализуется ионный механизм переноса водорода, предполагающий их де-струкцию по нижеприведенным схемам, например в случае муравьиной кислоты [66, 104]:



Катализаторы на основе благородных металлов, Ni или Cu могут способствовать переносу водорода, [164]. Гидрирование с переносом водорода донора устраняет многие трудности, связанные с дозировкой и распределением газообразного водорода.

Наиболее широко используемыми соединениями в качестве доноров водорода в процессах облагораживания тяжелого углеводородного сырья являются тетралин, муравьиная кислота, спирты, амины, циклогексан, метилбензол и метилциклогексан [64, 66, 104, 161–165]. Наиболее высокой активностью обладают УВ с нафтеновой структурой (циклогексаны, декалины, тетралины), что связано с их более высокой активностью в реакциях ароматизации по сравнению с изопарафинами и большим количеством доступного водорода по сравнению с аренами [165].

Лю и Фан показали [166], что вязкость нефти из месторождения Ляохэ (Китай) после воздействия на нее водяным паром при 240°C (время воздей-

ствия 24 ч) постепенно увеличивалась в течение 5–20 дней. Использование дополнительно в качестве донора водорода 0.8%-ного тетралина при данных условиях воздействия позволило снизить вязкость нефти на 21.5%. В другой работе этих же авторов [167] и в тех же самых условиях, изучено изменение вязкости тяжелой нефти Ляохэ под воздействием водяного пара, никельсодержащего катализатора и различных доноров водорода, таких как тетралин, дигидроантрацен, муравьиная кислота и метилформиат. Муравьиная кислота и метилформиат показали себя как лучшие доноры водорода вследствие своего специфического строения: карбоксильная группа муравьиной кислоты непосредственно связана с атомом водорода, тогда как молекула метилформиата содержит как карбонильную, так и сложноэфирную группу [154].

Сато с соавт. [104] исследовали эффективность воздействия СКВ и муравьиной кислоты на подавление коксообразования в процессах облагораживания битума при температурах от 673 до 753 К и при соотношении вода/нефть от 0 до 3. Воздействие на битум СКВ в присутствии муравьиной кислоты привело к наименьшему образованию кокса и высокой степени разложения асфальтенов по сравнению с безводной системой. Кроме того, увеличение водонефтяного отношения способствовало как разложению асфальтенов, так и подавлению коксообразования. Авторы полагают, что муравьиная кислота блокирует реакционные центры углеводородных фрагментов и ингибирует процессы коксообразования.

В работе [92] показано, что добавление пропанола-1 в реакционную среду СКВ приводит к увеличению содержания смол и ароматических УВ более чем в два раза в составе извлекаемой из керогенсодержащей породы сланцевой нефти. Среди ароматических УВ возрастает концентрация фенантронов и дибензотиофенов. Содержание насыщенных УВ снижается, в их составе увеличивается доля высокомолекулярных *n*-алканов состава C_{17} – C_{27} . Кероген породы в среде СКВ с добавлением пропанола-1 разлагается на 99%, при этом образования кокса и нерастворимых углистых веществ типа карбенов/карбоидов не наблюдалось, по сравнению с контрольным экспериментом. Можно полагать, что увеличение содержания в сланцевой нефти ароматических УВ будет способствовать растворению и

более полному извлечению высокомолекулярных компонентов из плотных высокоуглеродистых доломитовых пород нетрадиционных коллекторов.

Результаты экспериментов по воздействию СБВ и СКВ на образцы сланцевых пород и углей из месторождений России, Эстонии, Болгарии, Узбекистана при 573–673 К в присутствии C_6 -углеводородов, C_1 – C_3 -спиртов, а также CO_2 представлены в работе [8]. Показано, что выход экстракта зависит не только от метода воздействия на сланцевую породу/уголь, но и от содержания в исходном сырье водорода и гетероэлементов O, N и S. Установлено, что конверсия сланцевых пород в водных растворах с добавками может привести к повышению выхода экстрактов и к химической модификации керогена, что позволяет синтезировать индивидуальные и гомологичные соединений с определенными функциональными группами.

Катализаторы гидрирования. Результаты экспериментальных исследований [168–170] показали, что катализаторы на основе Mo, Ni, Co и Fe могут ускорить перенос атомов водорода к радикалам органических молекул, образующихся в процессах деструкции компонентов тяжелой нефти, эффективно предотвращая их агрегацию, концентрацию и полимеризацию и, следовательно, сводить к минимуму процессы образования кокса [168]. Эффективность применения катализаторов гидрирования зависит от наличия в реакционной системе водорода, вводимого извне или образующегося *in situ* [154]. Авторами работы [19] проведены эксперименты по некаталитическому и каталитическому акватермолизу высоковязкой нефти Ашальчинского месторождения в присутствии нефтерастворимого никель- и кобальтсодержащего катализатора, донора водорода (тетралина) и порообразующего минерала каолина при температуре 300°C в течение 5 ч. Показано, что при каталитическом акватермолизе тяжелой нефти происходит значительное увеличение легких фракций 70–250°C (на 23 мас. %), *n*-алкилбензолов, и снижение содержания смол в 1.7 раза, что привело к снижению вязкости на 98%. Основное отличие преобразования нефти в присутствии катализатора и донора водорода состоит в активации протекания реакций деструкции по связям C–C, C–N, C–O и C–S и блокировании реакций полимеризации, то есть, соответственно, меньшем коксообразовании.

В работах [169, 170] исследован процесс акватермолиза нефтенасыщенных пород из месторождения Бока-де-Харуко (Куба) в присутствии никельсодержащего катализатора и донора водорода (растворитель – нефрас) при температуре 300°C, давлении 50–80 бар в течение 48, 72 и 96 ч. Исследователи полагают, что формирование активной формы катализатора, представляющей собой нанодисперсные смешанные оксиды и сульфиды никеля, происходит непосредственно в зоне реакции. Лабораторные эксперименты показали, что преобразованная нефть характеризуется меньшим содержанием смол и асфальтенов и увеличенным содержанием насыщенных УВ. Процессы расщепление слабых связей C–S в смолах и асфальтенах, реакции раскрытия цикла, отщепление алкильных заместителей от асфальтенов и ингибирование реакций полимеризации привели к снижению средней молекулярной массы смол и асфальтенов.

Катализаторы окислительного крекинга. Для подавления процессов образования кокса при добычи и переработке тяжелого нефтяного сырья применяются также катализаторы окислительного крекинга [171], которые должны быть устойчивы в СБВ и СКВ и способны изменять степень окисления металлов при восстановлении углеводородами и последующем окислении водой. Наиболее изучены катализаторы на основе оксидов железа [171] и церия [172]. Дейхоссейни с сотр. [172] изучали процесс крекинга битума из Канадского нефтеносного песка в СКВ при 723 К с использованием нанокатализатора SeO_2 в виде двух структурных форм – октаэдрической и кубической. Результаты показали, что после крекинга в СКВ содержание асфальтенов снизилось с 18 до 5.1 и увеличилось содержание мальтенов (до 2.8%) в зависимости от структуры катализатора. Образование кокса наблюдалось лишь в отсутствие катализатора (рис. 12). Добавление наночастиц SeO_2 значительно увеличивает конверсию асфальтенов и снижает выход кокса. Эти эффекты еще больше усиливались с увеличением количества загрузки SeO_2 .

По сравнению с октаэдрическим SeO_2 , более низкий выход кокса наблюдался с SeO_2 кубической структуры из-за его более высокой окислительной способности и небольшого размера частиц. Авторы полагают, что скорость разрыва C–C-связей в каталитическом крекинге зависит от количества

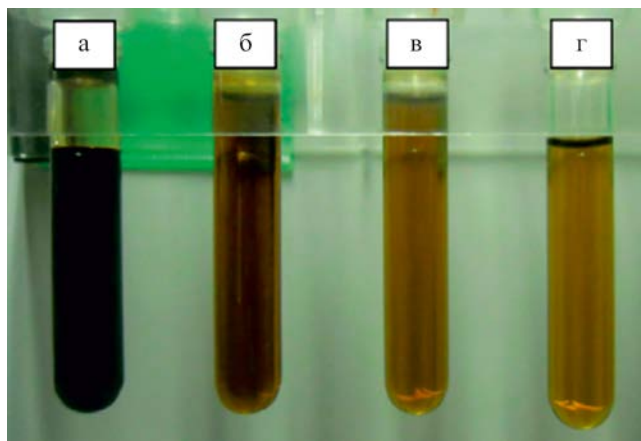


Рис. 12. Битум и полученная нефть с 1-метилнафталином: а) – исходный битум; б) – нефть, полученная без катализатора; в) – нефть, полученная с октаэдрическим CeO_2 ; г) – нефть, полученная с кубическим CeO_2 [172].

генерированного активного кислорода и активного водорода, образующихся в результате окислительно-восстановительных реакций между СКВ, катализатором и тяжелыми компонентами битума. В работе проведена оценка окислительной способности катализаторов, их влияния на эффективность крекинга битума и на состав образующихся газов, а также рассмотрена роль воды в каталитическом крекинге битума. Активный кислород, генерированный при диссоциации воды ($\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{адсорбированный кислород}$) на поверхности катализатора, активирует дополнительное высвобождение кислорода через окислительно-восстановительный цикл $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$, что приводит к интенсивной окислительной деструкции компонентов тяжелой нефти.

Хоссенпур [171] исследовал каталитический эффект наночастиц оксида железа – гематита (Fe_2O_3), нанесенных на кремнезем, в процессах крекинга тяжелого нефтяного остатка в СКВ при температуре 450°C и давлении 400 бар. Результаты показали, что добавление наночастиц оксида железа эффективно подавляет образование кокса. Активные формы кислорода, образующиеся из H_2O , адсорбируются на поверхности частиц катализатора, где на границе раздела твердой и жидких фаз протекают реакции окислительного крекинга компонентов тяжелой нефти. Активные формы водорода взаимодействуют с образующимися низкомо-

лекулярными радикалами органических молекул, что приводит к образованию легких УВ. Согласно предложенной авторами схеме, с одной стороны происходит термолит тяжёлых компонентов нефти по свободно-радикальному механизму через разрыв $\text{C}-\text{C}=\text{связей}$, β -расщепление и Н-насыщение, а с другой – окислительный крекинг на поверхности катализатора, то есть на границе раздела твердых и жидких фаз. Все виды радикалов, образующихся в результате термолита или каталитического крекинга, могут быть насыщены образующимся *in situ* водородом. При этом получающиеся легкие фракции нефти также ингибируют процесс возникновения цепных реакций и дальнейший распад радикалов, приводящий к образованию смол и асфальтенов с последующим их фазовым переходом в кокс. В СКВ существует два пути образования водорода: во-первых, в результате протекания окислительно-восстановительных реакций крекинга тяжёлых компонентов нефти и диссоциации воды на поверхности катализатора, во-вторых – в процессе термической деструкции высокомолекулярных компонентов нефти по кислородсодержащим связям $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ и $-\text{COOR}$ в эфирах, $\text{C}=\text{O}$ в кетонах и $\text{O}=\text{C}-\text{OH}$ в карбоновых кислотах с образованием CO , который далее при взаимодействии с водой по реакции WGSR образует водород и углекислый газ [173].

Таким образом, присутствие кокса пористой структуры в процессе воздействия СКВ на тяжелое углеводородное сырье может быть снижено за счет добавления доноров водорода, блокирующих радикальные реакции. В этом качестве них, согласно многочисленным публикациям, выступают такие соединения, как тетралин, дигидроантрацен, муравьиная кислота, метилформиат, C_6 -углеводороды, C_1-C_3 -спирты. Значительному снижению количества кокса в составе продуктов содействует присутствие катализаторов гидрирования и окислительного крекинга. Эффективность катализаторов гидрирования на основе Mo , Ni , Co и Fe , согласно литературным данным, зависит от наличия в реакционной системе водорода, вводимого извне или образующегося *in situ*. В случае же использования катализаторов окислительного крекинга предполагается несколько иной механизм действия. С одной стороны, происходит термолит тяжёлых компонентов нефти по свободно-радикальному меха-

низму через разрыв С–С-связей, а с другой – идет образование синглетного кислорода и свободных радикалов $\text{OH}^\bullet$ и $\text{OON}^\bullet$ на поверхности катализатора, что приводит к появлению кислородсодержащих соединений.

КАТАЛИТИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ МИНЕРАЛЬНОЙ МАТРИЦЫ ПОРОД В ПРЕОБРАЗОВАНИИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПОНЕНТОВ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА *In Situ*

Поиск оптимальных технологий добычи тяжелой нефти из битуминозных терригенных и карбонатных пород, а также сланцевой нефти из плотных низкопроницаемых керогенсодержащих пород служит поводом к изучению комплексного влияния гидротермальных и каталитических процессов на свойства ОВ и тяжелой нефти в присутствии породообразующих минералов. Во многих работах [19, 20, 63, 146, 174–176] показана важная роль породообразующих минералов в химических и физических процессах преобразования состава тяжелой нефти в условиях моделирующих тепловое воздействие на продуктивный пласт и ее извлечение. Высокотемпературное превращение компонентов нефти при воздействии водяного пара в присутствии породообразующих минералов *in situ* Хайн с соавт. в 1982 г назвал акватермолизом [146]. В работе [175] исследовано влияние минеральной составляющей на образование нефти из керогена сланца Хуадань (Китай) в экспериментах по безводному пиролизу при температуре 500°C с различными минералами: кальцитом, каолинитом, гипсом и монтмориллонитом. Из-за сильной каталитической активности монтмориллонит и гипс способствовали образованию низкомолекулярных УВ состава $\text{C}_7\text{--C}_{12}$ и сводили к минимуму образование остаточных продуктов, что указывает на их кислотную активность по Льюису. Показано, что кальцит, наоборот, препятствует образованию новых УВ.

Монтгомери с соавт. [176] представили результаты экспериментов с образцом породы с территории штата Аляска (США) и экстрагированной из него нефти, проведенных при температуре 250–300°C в среде воды в течение 24 ч. Продукты реакции всех экспериментов включали газы, нефтяные УВ, водо-

растворимые продукты и нерастворимые остатки. По мнению авторов, на процесс преобразования ОВ пород в первую очередь влияют давление и температура экспериментов, а во вторую очередь – каталитический эффект минеральной матрицы породы. Отличительная особенность эксперимента в присутствии минеральной составляющей породы – снижение температуры образования сероводорода как минимум на 50°C, что свидетельствует о протекании более интенсивных процессов десульфурзации ОВ.

В работах [27, 102, 105, 133, 177–179] отражены результаты исследований по преобразованию тяжелой нефти и ОВ высокоуглеродистых доманиковых пород с участием породообразующих минералов в гидротермальных процессах. В работе [180] выявлены особенности изменений в компонентном, структурно-групповом и углеводородном составе тяжелой нефти Ашальчинского месторождения из пермских отложений Татарстана при 360°C и давлениях от 6.5 до 21.7 МПа в присутствии твердых пористых сорбентов: кремнезема и двух видов глинистых минералов – бентонита и каолина, в восстановительной среде. Под воздействием гидротермально-каталитических факторов в нефти снижается содержание спиртобензольных и бензольных смол и увеличивается содержание УВ и асфальтенов. Установлено, что образование асфальтенов происходит более интенсивно на бентоните, а УВ – на кремнеземе. Выявлены изменения в составе образующихся газов. Показано влияние воды на каталитическую способность сорбентов изменять качественные характеристики тяжелой нефти по сравнению с сухими опытами.

В работе [181] показано, что породы с разным минеральным составом отличаются не только содержанием и составом ОВ, в том числе и керогена, но и содержанием микроэлементов, которые могут проявлять каталитические свойства к различным компонентам нефти в процессах разработки месторождений тепловыми методами. Методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой выявлены отличительные особенности состава и распределения биогенных, редкоземельных и радиоактивных микроэлементов в составе пород из доманиковых отложений разных литолого-фациальных типов территории Татарстана. Среди биогенных микроэлементов наибольшие concentra-

ции приходится на Fe, V, Ti, Mn, Zn и др., которые широко используются в гидротермально-каталитических процессах преобразования тяжелой нефти.

Эффект каталитической активности железосодержащих минералов – пирита и гематита исследован при гидротермальном воздействии на ОБ карбонатно-кремнистой породы из доманиковых отложений Березовской площади Ромашкинского месторождения. [179] Опыты проведены в углекислотной среде при температуре 300°C, давлении 6.4 МПа. В присутствии природных минералов увеличивается выход нефтяного экстракта, в групповом составе которого увеличивается содержание насыщенных УВ и почти в два раза снижается содержание асфальтенов.

Авторы работы [182] исследовали влияние минеральной матрицы сланцевой породы Парижского нефтегазоносного бассейна (Франция) на процессы разложения керогена в условиях пиролиза по методу Rock-Eval в интервале температур от 250 до 600°C. Установлено, что глинистые минералы наиболее активно «удерживают» высокомолекулярные соединения и способствуют их закоксовыванию при повышении температуры. Если минерал обладает каталитической активностью, такой как монтмориллонит, это «удержание» сопровождается образованием низкомолекулярных УВ (олефинов, моноциклических соединений, а также ароматических УВ). Углеродный остаток, образующийся на минерале, локально имеет структуру «дографитового» типа. Присутствие двухвалентных катионов Ca^{2+} в монтмориллоните делает его каталитическую активность выше, чем у одновалентных катионов Na^+ . В случае других глинистых минералов (каолинит, иллит, аттапульгит) каталитическая активность значительно слабее (каолинит) или отсутствует (аттапульгит).

Для оценки адсорбционного и каталитического действия карбонатов и силикатов на ОБ сланцевых пород месторождения Алексинак (Сербия) авторами работы [183] были выделены свободные и связанные битумы, которые были проанализированы геохимическими методами. Результаты показали, что битумы, связанные с карбонатами и силикатами, имеют значительно более высокое содержание полярных компонентов и более низкое содержание предельных УВ и ароматических соединений по

сравнению со свободными битумами в сланцах, что свидетельствует об адсорбционном влиянии на их состав порообразующих минералов.

В работе [137] выявлены преобразования не только в составе ОБ, но и в минеральном составе доманиковых пород с разных площадей территории Татарстана. Так, под воздействием СКВ наблюдалось выделение отдельной фазы монтмориллонита из слюды в карбонатно-кремнистой породе Ромашкинского месторождения, образование ксонотлита из кварца и кальцита в породе Тавельского месторождения, и частичное преобразование доломита в кальцит в карбонатной породе Бавлинского месторождения. Воздействие СБВ при 320°C и СКВ при 374°C может привести к значительному увеличению нефтеотдачи доманиковых пластов благодаря увеличению суммарной поверхности поровых каналов как в самой породе, так и керогене.

В работе [142] также показано, что после гидротермальных экспериментов с плотной породой из отложений Баженовской свиты (температура 300–350°C более 1 ч) пористость породы увеличилась с 0.88 до 2.20%, а проницаемость – с 0.07×10^{-5} до $3.5\text{--}5.4 \times 10^{-5}$ мД. По мнению авторов, увеличение пористости и проницаемости пород будет способствовать прогреву более глубоких областей пласта и снижению энергозатрат при разработке Баженовской свиты с применением гидротермальных технологий.

Таким образом, преобразование высокомолекулярных компонентов в СБВ и СКВ зависит и от минерального состава вмещающих их пород. Наряду с увеличением пористости и проницаемости проявляются их адсорбционные и каталитические свойства. Так, глинистые минералы способствуют образованию не только низкомолекулярных УВ, но и наиболее активно «удерживают» высокомолекулярные соединения и способствуют их закоксовыванию при повышении температур. При этом образование асфальтенов происходит более интенсивно на бентоните, а УВ – на кремнеземе. Наличие в минеральной матрице железосодержащих минералов (пирита и гематита) приводит в среде СБВ к увеличению выхода нефтяной фракции из сланцевых пород. Десульфуризация высокомолекулярных компонентов в присутствии минералов горных пород протекает более интенсивно по сравнению с экспериментами без их добавления.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Анализ современного состояния проблемы преобразования высокомолекулярных углеводородных компонентов битуминозных и сланцевых пород в подвижные УВ показал перспективность применения водных сред в различных фазовых состояниях. Дана общая характеристика высокоуглеродистых сланцевых и доманиковых пород, рассмотрены особенности фазового состояния воды в условиях высоких температур и давлений. Так, в СБВ, которая в интервале температур от 150 до 350°C и давлений от 0.5 до 25 МПа обладает свойствами полярного растворителя, протекают реакции по ионному механизму с участием заряженных частиц H^+ и OH^- . А в СКВ при 374°C и 22.1 МПа и выше, проявляющей себя как неполярный «органический» растворитель, преобразования осуществляются по свободно-радикальной схеме вследствие гомолитического разрыва связи Н–ОН. Реализация различных механизмов преобразования ОВ пород в зависимости от агрегатного состояния водных сред позволяет прогнозировать состав образующихся продуктов.

2. Возможные пути преобразования высокомолекулярных компонентов (полициклических и гетероатомных соединений), входящих в состав тяжелой нефти и ОВ пород, представлены в литературе по результатам изучения поведения модельных соединений в СБВ- и СКВ-средах. Термическое разложение полиароматических соединений в СБВ по механизму необратимого гидролиза приводит к образованию кислородсодержащих УВ. А в СКВ реализуется радикальная деструкция связи С–S(N) в гетеросодержащих соединениях, включая и циклические структуры. Наиболее детально на данный момент исследованы закономерности преобразования асфальтенов, как компонентов, в наибольшей степени определяющих низкую подвижность высоковязкой нефти. Радикальная деструкция асфальтенов сопровождается отрывом периферийных групп и образованием полициклических соединений с большой ароматичностью и степенью конденсации.

3. Использование СБВ и СКВ для преобразования тяжелого углеводородного сырья приводит к повышению выхода и улучшению группового состава продуктов по сравнению с безводными термическими процессами. Высокое содержание

асфальтенов и полярных соединений в их составе указывает, что водная среда действует не только как растворитель, но и вступает в реакции с битуминозными компонентами и ОВ. Присутствие образующегося в этих условиях кокса пористой структуры может быть снижено за счет добавок доноров водорода, блокирующих радикальные реакции. В этом качестве, согласно многочисленным публикациям, выступают такие соединения, как тетралин, дигидроантрацен, муравьиная кислота, метилформиат, C_6 -углеводороды, C_1 - C_3 -спирты. Значительному снижению количества кокса в составе продуктов содействует присутствие катализаторов гидрирования и окислительного крекинга. Эффективность катализаторов гидрирования на основе Мо, Ni, Со и Fe, согласно литературным данным, зависит от наличия в реакционной системе водорода, вводимого извне или образующегося *in situ*. В случае же использования катализаторов окислительного крекинга предполагается несколько иной механизм действия. С одной стороны, происходит термолиз тяжелых компонентов нефти по свободно-радикальному механизму через разрыв С–С-связей, а с другой – идет образование синглетного кислорода и свободных радикалов $OH^\bullet$ и $OOH^\bullet$ на поверхности катализатора, что приводит к появлению кислородсодержащих соединений.

4. Преобразование высокомолекулярных компонентов в СБВ и СКВ зависит и от минерального состава вмещающих их пород. Наряду с увеличением пористости и проницаемости проявляются их адсорбционные и каталитические свойства. Так, глинистые минералы способствуют образованию не только низкомолекулярных УВ, но и наиболее активно «удерживают» высокомолекулярные соединения и способствуют их закоксуыванию при повышении температур. При этом образование асфальтенов происходит более интенсивно на бентоните, а УВ – на кремнеземе. Наличие в минеральной матрице железосодержащих минералов (пирита и гематита) приводит в среде СБВ к увеличению выхода нефтяной фракции из сланцевых пород. Десульфуризация высокомолекулярных компонентов в присутствии минералов горных пород протекает более интенсивно по сравнению с экспериментами без их добавления.

Таким образом, анализ результатов исследований, приведенных в открытых литературных

источниках, показывает перспективы использования СБВ и СКВ для разработки плотных низкопроницаемых битуминозных и сланцевых пород нетрадиционных коллекторов с учетом особенностей их органического и минерального состава.

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-35-90112. Г.П. Каюкова и И.П. Косачев принимали участие в консультациях по этапам работы в рамках государственного задания Института органической и физической химии им. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы сообщают об отсутствии конфликта интересов.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Насырова Зухра Рамисовна – аспирант, м.н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1110-9752>

Каюкова Галина Петровна – д.х.н., в.н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5707-7370>

Косачев Игорь Павлович – к.х.н., с.н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2384-3310>

Вахин Алексей Владимирович – к.тех.н., в.н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5168-7063>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Funazukuri T., Yokoi S., Wakao N. Supercritical fluid extraction of Chinese Maoming oil shale with water and toluene // *Fuel*. Elsevier. 1988. V. 67. № 1. P. 10–14. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(88\)90004-X](https://doi.org/10.1016/0016-2361(88)90004-X)
2. Olukcu N., Yanik J., Saglam M., Yuksel M., Karaduman M. Solvent effect on the extraction of Beypazari oil shale // *Energy & Fuels*. 1999. V. 13. № 4. P. 895–902. <https://doi.org/10.1021/ef9802678>
3. Canel M., Missal P. Extraction of solid fuels with sub-and supercritical water // *Fuel*. 1994. V. 73. № 11. P. 1776–1780. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(94\)90167-8](https://doi.org/10.1016/0016-2361(94)90167-8)
4. Yanik J., Yuksel M., Saglam M., Olukcu N., Bartle K., Frere B. Characterization of the oil fractions of shale oil obtained by pyrolysis and supercritical water extraction // *Fuel*. 1995. Vol. 74. No 1. P. 46–50. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(94\)P4329-Z](https://doi.org/10.1016/0016-2361(94)P4329-Z)
5. Harfi K. El, Bennouna C., Mokhlisse A., Chanaa M. Ben, Lemee L., Joffre J., Ambles A. Supercritical fluid extraction of Moroccan (Timahdit) oil shale with water // *J. of Analytical and Applied Pyrolysis*. 1999. V. 50. № 2. P. 163–174. [https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(99\)00028-5](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(99)00028-5)
6. Hu H., Zhang J., Guo S., Chen G. Extraction of Huadian oil shale with water in sub-and supercritical states // *Fuel*. 1999. V. 78. № 6. P. 645–651. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(98\)00199-9](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(98)00199-9)
7. Deng S., Wang Z., Gu Q., Meng F., Li J., Wang H. Extracting hydrocarbons from Huadian oil shale by sub-critical water // *Fuel processing technology*. 2011. V. 92. № 5. P. 1062–1067. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2011.01.001>
8. Luik Lea H.L. Extraction of fossil fuels with sub-and supercritical water // *Energy Sources*. 2001. V. 23. № 5. P. 449–459. <https://doi.org/https://doi.org/10.1080/009083101300058462>
9. Hershkowitz F., Olmstead W.N., Rhodes R.P., Rose K.D. molecular mechanism of oil shale pyrolysis in nitrogen and hydrogen atmospheres // *Geochemistry and Chemistry of Oil Shales*. 1983. V. 15. P. 301–316. <https://doi.org/10.1021/bk-1983-0230.ch015>
10. Burnham A.K., Happe J.A. On the mechanism of kerogen pyrolysis // *Fuel*. 1984. V. 63. № 10. P. 1353–1356. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(84\)90336-3](https://doi.org/10.1016/0016-2361(84)90336-3)
11. Zou C., Zhai G., Zhang G., Wang H., Zhang G., Li J., Wang Z., Wen Z., Ma F., Liang Y., Yang Z., Li X., Liang K. Formation, distribution, potential and prediction of global conventional and unconventional hydrocarbon resources // *Petroleum Exploration and Development*. Research Institute of Petroleum Exploration & Development, PetroChina. 2015. V. 42. № 1. P. 14–28. [https://doi.org/10.1016/S1876-3804\(15\)60002-7](https://doi.org/10.1016/S1876-3804(15)60002-7)
12. Chengzao J., Zheng M., Zhang Y. Unconventional hydrocarbon resources in China and the prospect of exploration and development // *Petroleum Exploration and Development*. 2012. V. 39. № 2. P. 139–146. [https://doi.org/10.1016/S1876-3804\(12\)60026-3](https://doi.org/10.1016/S1876-3804(12)60026-3)
13. Zou C.N., Zhu R.K., Wu S.T., Yang Z., Tao S.Z., Yuan X.J., Hou L.H., Yang H., Xu C.C., Li D.H. Types, characteristics, genesis and prospects of conventional and unconventional hydrocarbon accumulations: taking tight oil and tight gas in China as an instance // *Acta Petrolei Sinica*. 2012. V. 33. № 2. P. 173–187.
14. Грушевенко Д.А., Кулагин В.А. Нетрадиционная нефть: технологии, экономика, перспективы. М.: ИНЭИ РАН, 2019. 62 с.
15. Li N., Yan B., Xiao X.M. A review of laboratory-scale research on upgrading heavy oil in supercritical water // *Energies*. 2015. V. 8. № 8. P. 8962–8989. <https://doi.org/10.3390/en8088962>

16. Закирова З.Р., Малова Ю.Н., Гарипова Л.Р., Мухаметзянова А.А., Ибрагимова Д.А., Петров С.М. Акватермализация альтернативных источников нефти в условиях сверхкритического состояния воды // Вестник Казанского технологического университета. 2017. Т. 20. № 5. С. 30–33.
17. Антипенко В.Р., Каюкова Г.П., Абдрафикова И.М. Состав продуктов гидротермально-каталитической конверсии асфальтита Спиридоновского месторождения // Нефтехимия. 2019. Т. 59. № 1. С. 54–63. <https://doi.org/10.1134/s0028242119010040> [Antipenko V.R., Kayukova G.P., Abdrafikova I.M. Composition of hydrothermal-catalytic conversion products of asphaltite from the Spiridonovskoe Oilfield // Petrol. Chemistry. 2019. V. 59. № 1. P. 48–56. <https://doi.org/10.1134/S0965544119010043>].
18. Петрухина Н.Н., Каюкова Г.П., Романов Г.В., Туманян Б.П., Фосс Л.Е., Косачев И.П., Мусин Р.З., Рамазанова А.И., Вахин А.В. Превращения высоковязкой нефти при каталитическом и некаталитическом акватермализе // Химия и технология топлив и масел. 2014. № 4. С. 30–37.
19. Туманян Б.П., Силин С.А., Петрухина Н.Н., Припайло А.В. Перераспределение фракций асфальтенов в процессе термализации остаточного нефтяного сырья // Технологии нефти и газа. 2014. № 2. С. 29–35.
20. Tumanyan B.P., Petrukhina N.N., Kayukova G.P., Nurgaliev D.K., Foss L.E., Romanov G.V. Aquathermolysis of crude oils and natural bitumen: chemistry, catalysts and prospects for industrial implementation // Russian Chemical Reviews. 2015. V. 84. № 11. P. 1145–1175. <https://doi.org/10.1070/rcr4500>
21. Fedyayeva O.N., Antipenko V.R., Vostrikov A.A. Peculiarities of composition of hydrocarbon and heteroatomic substances obtained during conversion of Kashpir oil shale in supercritical water // Russian J. of Physical Chemistry B. 2017. V. 11. № 8. P. 1246–1254.
22. Fedyayeva O.N., Vostrikov A.A., Shishkin A.V., Dubov D.Y. Conjugated processes of black liquor mineral and organic components conversion in supercritical water // J. of Supercritical Fluids. 2019. V. 143. August 2018. P. 191–197.
23. Бурдельная Н.С., Бушнев Д.А., Мокеев М.В. Изменения состава битумоида и химической структуры керогена при гидротермальном воздействии на породу // Геохимия. 2013. Т. 2013. № 9. С. 819–833. <https://doi.org/10.7868/s0016752513060034>
24. Бушнев Д.А., Бурдельная Н.С. Моделирование процесса нефтеобразования углеродистым сланцем доманика // Нефтехимия. 2013. Т. 53. № 3. С. 163. <https://doi.org/10.7868/S0028242113030027> [Bushnev D.A., Burdel'naya N.S. Modeling of oil generation by Domanik carbonaceous shale // Petrol. Chemistry. Springer. 2013. V. 53. № 3. P. 145–151. <https://doi.org/10.1134/S096554411303002X>]
25. Гафурова Д.Р., Корост Д.В., Козлова Е.В., Калмыков А.Г., Калмыков Г.А. Изменение пустотного пространства различных литотипов керогенонасыщенных пород доманиковой формации при разных скоростях нагрева // Георесурсы. 2017. № 3. С. 255–263. <https://doi.org/10.18599/grs.19.3.17>
26. Закиева Р.Р., Петров С.М., Васильев Э.Р., Каюкова Г.П., Башкирцева Н.Ю. Влияние углеродистых добавок на превращения высокомолекулярных компонентов нефти в сверхкритической воде // Известия Уфимского научного центра РАН. 2020. № 1. С. 94–99. <https://doi.org/10.31040/2222-8349-2020-0-1-94-99>
27. Petrov S.M., Ibragimova D.A., Safiulina A.G., Vakhin A.V., Okekwe R.C., Karalin E.A. Conversion of organic matter in the carbonaceous medium in the supercritical water // J. of Petrol. Science and Engineering. 2017. V. 159. P. 497–505. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2017.09.060>
28. Sitnov S.A., Vakhin A.V., Mukhamatdinov I.I., Onishchenko Y.V., Feoktistov D.A. Effects of calcite and dolomite on conversion of heavy oil under subcritical condition // Petrol. Science and Technology. Taylor & Francis, 2019. V. 37. № 6. P. 687–693. <https://doi.org/10.1080/10916466.2018.1564766>
29. Vakhin A. V., Onishchenko Y. V., Chemodanov A.E., Sitnov S.A., Mukhamatdinov I.I., Nazimov N.A., Sharifullin A.V. The composition of aromatic destruction products of Domanic shale kerogen after aquathermolysis // Petrol. Science and Technology. 2019. V. 37. № 4. P. 390–395. <https://doi.org/10.1080/10916466.2018.1547760>
30. Feoktistov D.A., Kayukova G.P., Vakhin A.V., Sitnov S.A. Catalytic aquathermolysis of high-viscosity oil using iron, cobalt, and copper tallates // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. 2018. V. 53. № 6. P. 905–912. <https://doi.org/10.1007/s10553-018-0880-4>
31. Kayukova G., Mikhailova A., Nasurova Z., Sotnikov O., Nazimov E. Temperature influence on the composition of high-carbonic Domanic rocks organic matter during hydrothermal treatment in CO₂ atmosphere // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. IOP Publishing, 2019. V. 282. № 1. P. 12005. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/282/1/012005>
32. Liu Z., Meng Q., Dong Q., Zhu J., Guo W., Ye S., Liu R., Jia J. Characteristics and resource potential of oil shale in China // Oil Shale. 2017. V. 34. № 1. P. 15–41. <https://doi.org/10.3176/oil.2017.1.02>
33. World Energy Council. 2010 Survey of Energy Resources // Survey of Energy Resources. 2010. P. 618.
34. Хисамов Р.С., Базаревская В.Г., Тарасова Т.И., Бадуртдинова Н.А., Гибадуллина О.Г. Перспективы нефтеносности доманиковых отложений Волго-

- Уральской нефтегазоносной провинции // Нефтяное хозяйство. 2017. № 6. С. 10–14.
35. *Khisamov R.S., Bazarevskaya V.G., Tarasova T.I., Mikhaylova O.V., S.N. Mikhaylov.* Geochemical evidence for petroleum potential of Domanic depnEPEosits in the Republic of Tatarstan // Oil industry. 2016. V. 98. P. 10–13.
36. *Хисамов Р.С., Закиров И.С., Захарова Е.Ф., Базаревская В.Г., Абусалимова Р.Р., Тимиров Д.А.* опыт изучения и освоения доманиковых отложений на примере Бавлинского месторождения Республики Татарстан // Нефтяное хозяйство. 2018. № 11. С. 78–81. <https://doi.org/10.24887/0028-2448-2018-11-78-83>
37. Баженов, ХМУН и палеозой. Вице-премьер РФ А. Новак утвердил федеральный проект по технологиям освоения ТРИЗ [Электронный ресурс] // Техническая библиотека Neftegaz.ru. 15 ноября 2021 г. Режим доступа: <https://neftegaz.ru/news/dobycha/708343-bazhen-khmun-i-paleozoy-vitse-premer-rf-a-novak-utverdil-federalnyy-proekt-po-tekhnologiyam-osvoeniya/>.
38. *Толкачев В.М.* Сланцевая революция США и перспективы освоения нетрадиционных ресурсов нефти и газа России // Нефть. Газ. Новации. 2014. № 4. С. 95–98.
39. *Преснякова О.В.* Сланцевая нефть доманикитов – что это? // Труды молодежной научно-практической конференции «ТатНИПИнефть». 2014. С. 1–11.
40. *Ступакова А.В., Фадеева Н.П., Калмыков Г.А., Богомолов А.Х., Кирюхина Т.А., Коробова Н.И., Шарданова Т.А., Суслова А.А., Сауткин Р.С., Полудеткина Е.Н.* Поисковые критерии нефти и газа в доманиковых отложениях Волго-Уральского бассейна // Георесурсы. 2015. Т. 61. № 2. С. 77–86.
41. *Муслимов Р.Х.* Полувековой опыт Республики Татарстан в изучении роли кристаллического фундамента в формировании ресурсной базы регионов // Сетевое научное издание «Нефтяная провинция». 2019. Т. 3. № 19. С. 1–28. <https://doi.org/10.25689/NP.2019.3.1-28>
42. *Kayukova G.P., Mikhailova A.N., Kosachev I.P., Musin R.Z., Nasyrova Z.R., Aliev F.A., Vakhin, A.V.* // Energy Fuels. 2021. V. 35. P. 11223–11238. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c01138>.
43. *Хисамов Р.С., Базаревская В.Г., Яртиева А.Ф., Тарасова Т.И., Гибадуллина О.Г., Михайлова О.В.* Нефтепродуктивность доманиковой продуктивной толщи на территории деятельности НГДУ «Ленингорскнефть» // Нефтяное хозяйство. 2015. № 7. С. 10–14.
44. *Kayukova G.P., Mikhailova A.M., Feoktistov D.A., Morozov V.P., Vakhin A. V.* Conversion of the organic matter of domanic shale and permian bituminous rocks in hydrothermal catalytic processes // Energy & Fuels. 2017. V. 31. № 8. P. 7789–7799. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b00612>
45. *Vakhin A. V., Onishchenko Y. V., Chemodanov A.E., Sitdikova L.M., Nurgaliev D.K.* Thermal transformation of bitumoid of Domanic formations of Tatarstan (Russian) // Oil Industry. 2016. V. 2016. № 10. P. 32–34.
46. *Galimov E.M., Kamaleeva A.I.* Source of hydrocarbons in the supergiant Romashkino oilfield (Tatarstan): recharge from the crystalline basement or source sediments? // Geochemistry International. 2015. V. 53. № 2. P. 95–112. <https://doi.org/10.1134/S0016702915020032>
47. *Ступакова А.В., Калмыков Г.А., Коробова Н.И., Фадеева Н.П., Гатовский Ю.А., Суслова А.А., Сауткин Р.С., Пронина Н.В., Большакова М.А., Завьялова А.П., Чупахина В.В., Петракова Н.Н., Мифтахова А.А.* Доманиковые отложения Волго-Уральского бассейна – типы разреза, условия формирования и перспективы нефтегазоносности // Георесурсы. 2017. Спецвыпуск. Ч. 1. С. 112–124.
48. *Kayukova G.P., Mikhailova A.N., Morozov V.P., Musin R.Z., Vandyukova I.I., Sotnikov O.S., Remeev M.M.* Comparative study of changes in the composition of organic matter of rocks from different sampling-depth intervals of Domanik and Domankoid Deposits of the Romashkino Oilfield // Petrol. Chemistry. 2019. V. 59. № 10. P. 1124–1137. <https://doi.org/10.1134/S0965544119100050>
49. *Ayala R.S., Castro M.D.L. De.* Continuous subcritical water extraction as a useful tool for isolation of edible essential oils // Food Chemistry. 2001. V. 75. P. 109–113. [https://doi.org/10.1016/S0308-8146\(01\)00212-6](https://doi.org/10.1016/S0308-8146(01)00212-6)
50. *Wang Z., Deng S., Gu Q., Cui X., Zhang Y., Wang H.* Subcritical water extraction of Huadian oil shale under isothermal condition and pyrolysate analysis // Energy & Fuels. ACS Publications, 2014. V. 28. № 4. P. 2305–2313. <https://doi.org/10.1021/ef5000062>
51. *Bröll D., Kaul C., Krämer A., Krammer P., Richter T., Jung M., Vogel H., Zehner P.* Chemistry in supercritical water // Angewandte Chemie - International Edition. 1999. V. 38. № 20. P. 2998–3014. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3773\(19991018\)38:20<2998::AID-ANIE2998>3.0.CO;2-L](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3773(19991018)38:20<2998::AID-ANIE2998>3.0.CO;2-L)
52. *Weingärtner H., Franck E.U.* Supercritical water as a solvent // Angewandte Chemie - International Edition. 2005. V. 44. № 18. P. 2672–2692. <https://doi.org/10.1002/anie.200462468>
53. *Marcus Y.* Supercritical Water: A Green Solvent: Properties and Uses. Wiley, 2012. 218 p.
54. *Antipenko V.R., Goncharov I.V., Rokosov Y.V., Borisova L.S.* Products of conversion of sulfur-rich native asphaltite in supercritical water // Russian J. of Physical Chemistry B. 2011. V. 5. № 8. P. 1195–1208. <https://doi.org/10.1134/S1990793111080021>

55. Кривцов Е.Б., Карпов Ю.О., Головкин А.К. Изменение структуры молекул смол и асфальтенов битума месторождения Баян Эрхэт в процессе акватермолиза // Известия Томского политехнического университета. 2013. Т. 322. № 3. Р. 86–91.
56. Kalinichev A.G., Churakov S.V. Size and topology of molecular clusters in supercritical water: a molecular dynamics simulation. 1999. No March. P. 411–417. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(99\)00174-8](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(99)00174-8)
57. Antal Jr M.J., Brittain A., DeAlmeida C., Ramayya S., Roy J.C. Heterolysis and homolysis in supercritical water // *Supercritical Fluids*. 1987. P. 77–86. <https://doi.org/10.1021/bk-1987-0329.ch007>
58. Галкин А.А., Лукин В.В. Вода в суб- и сверхкритическом состояниях-универсальная среда для осуществления химических реакций // *Успехи химии*. 2005. Т. 74. № 1. С. 24–40.
59. Savel'ev V.V., Pevneva G.S., Surkov V.G., Golovko A.K. Effects of mechanical treatment and water under supercritical conditions on oil-saturated sandstone // *Solid Fuel Chemistry*. Springer. 2011. V. 45. № 2. P. 135–141.
60. Caniaz R.O., Arca S., Yaşar M., Erkey C. Refinery bitumen and domestic unconventional heavy oil upgrading in supercritical water // *J. of Supercritical Fluids*. 2019. V. 152. P. 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2019.104569>
61. Yan T., Xu J., Wang L., Liu Y., Yang C., Fang T. A review of upgrading heavy oils with supercritical fluids // *RSC Advances*. 2015. V. 5. P. 75129–75140. <https://doi.org/10.1039/c5ra08299d>
62. Che F., Gray J.T., Ha S., McEwen J. Catalytic water dehydrogenation and formation on nickel: Dual path mechanism in high electric fields // *J. of Catalysis*. 2015. V. 332. P. 187–200. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2015.09.010>
63. Clark P.D., Hyne J.B. Studies on the chemical reactions of heavy oils under steam stimulation condition // *AOSTRA J. of Research*. 1990. V. 6. № 1. P. 29–39.
64. Baráth E. Hydrogen transfer reactions of carbonyls, alkynes, and alkenes with noble metals in the presence of alcohols/ethers and amines as hydrogen donors // *Catalysts*. 2018. V. 8. № 12. Article number 671. 25 p.
65. Al-Muntaser A.A., Varfolomeev M.A., Suwaid M.A., Feoktistov D.A., Yuan C., Klimovitskii A.E., Gareev B.I., Djimasbe R., Nurgaliev D.K., Kudryashov S.I., Egorova E.V., Fomkin A.V., Petrashov O.V., Afanasiev I.S., Fedorchenko G.D. Hydrogen donating capacity of water in catalytic and non-catalytic aquathermolysis of extra-heavy oil: Deuterium tracing study // *Fuel*. 2021. V. 283. No March 2020. P. 118957. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118957>
66. Sato T., Mori S., Watanabe M., Sasaki M., Itoh N. Upgrading of bitumen with formic acid in supercritical water // *J. of Supercritical Fluids*. Elsevier B.V. 2010. V. 55. № 1. P. 232–240. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2010.07.010>
67. Fedyaeva O.N., Shatrova A.V., Vostrikov A.A. Effect of temperature on bitumen conversion in a supercritical water flow // *J. of Supercritical Fluids*. 2014. V. 95. P. 437–443. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2014.10.009>
68. Cheng Y., Fan H., Wu S., Wang Q., Guo J., Gao L., Zong B., Han B. Enhancing the selectivity of the hydrogenation of naphthalene to tetralin by high temperature water // *Green Chemistry*. 2009. V. 11. № 7. P. 1061–1065. <https://doi.org/10.1039/b904305e>
69. Akiya N., Savage P.E. Roles of water for chemical reactions in high-temperature water // *Chemical Reviews*. ACS Publications. 2002. V. 102. № 8. P. 2725–2750. <https://doi.org/10.1021/cr000668w>
70. Savage P.E. Organic Chemical Reactions in Supercritical Water // *Chemical Reviews*. 1999. V. 99. № 2–3. P. 603–621. <https://doi.org/10.1021/cr9700989>
71. Ogunsola O.M., Berkowitz N. Extraction of oil shales with sub- and near-critical water. 1995. V. 45. № 95. P. 95–107. [https://doi.org/10.1016/0378-3820\(95\)00036-7](https://doi.org/10.1016/0378-3820(95)00036-7)
72. Dutta R.P., McCaffrey W.C., Gray M.R., Muehlenbachs K. Thermal cracking of Athabasca bitumen: Influence of steam on reaction chemistry // *Energy and Fuels*. 2000. V. 14. № 3. P. 671–676. <https://doi.org/10.1021/ef990223e>
73. Andersson T., Hartonen K., Hyötyläinen T., Riekkola M.L. Stability of polycyclic aromatic hydrocarbons in pressurised hot water // *Analyst*. 2003. V. 128. № 2. P. 150–155. <https://doi.org/10.1039/b211447j>
74. Yang Y., Hildebrand F. Phenanthrene degradation in subcritical water // *Analytica Chimica Acta*. 2006. V. 555. № 2. P. 364–369. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2005.08.078>
75. Daud A.R.M., Pinilla J.L., Arcelus-arrillaga P., Hellgardt K., Kandiyoti R., Millan M. Heavy oil upgrading in subcritical and supercritical water: studies on model compounds // *Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Energy Fuel*. 2012. V. 57. № 2. P. 22–26.
76. Timko M.T., Ghoniem A.F., Green W.H. Upgrading and desulfurization of heavy oils by supercritical water // *J. of Supercritical Fluids*. 2015. V. 96. P. 114–123. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2014.09.015>
77. Clark P.D., Hyne J.B., Tyrer J.D. Chemistry of organosulphur compound types occurring in heavy oil sands: 1. High temperature hydrolysis and thermolysis of tetrahydrothiophene in relation to steam stimulation processes // *Fuel*. 1983. V. 62. № 8. P. 959–962. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(83\)90170-9](https://doi.org/10.1016/0016-2361(83)90170-9)

78. *Patwardhan P.R., Timko M.T., Class C.A., Bonomi R.E., Kida Y., Hernandez H.H., Tester J.W., Green W.H.* Supercritical water desulfurization of organic sulfides is consistent with free-radical kinetics // *Energy and Fuels*. 2013. V. 27. № 10. P. 6108–6117. <https://doi.org/10.1021/ef401150w>
79. *Adschiri T., Shibata R., Sato T., Watanabe M., Arai K.* Catalytic hydrodesulfurization of dibenzothiophene through partial oxidation and a water-gas shift reaction in supercritical water // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1998. V. 37. P. 2634–2638. <https://doi.org/10.1021/ie970751i>
80. *Ates A., Azimi G., Choi K.H., Green W.H., Timko M.T.* The role of catalyst in supercritical water desulfurization // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2014. V. 147. P. 144–155. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.08.018>
81. *Kida Y., Class C.A., Concepcion A.J., Timko M.T., Green W.H.* Combining experiment and theory to elucidate the role of supercritical water in sulfide decomposition // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2014. V. 16. № 20. P. 9220–9228. <https://doi.org/10.1039/c4cp00711e>
82. *Ogunsola O.M.* Decomposition of isoquinoline and quinoline by supercritical water // *J. of Hazardous Materials*. 2000. V. 74. № 3. P. 187–195. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(00\)00162-X](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(00)00162-X)
83. *Yuan P.Q., Cheng Z.M., Zhang X.Y., Yuan W.K.* Catalytic denitrogenation of hydrocarbons through partial oxidation in supercritical water // *Fuel*. 2006. V. 85. № 3. P. 367–373. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2005.07.006>
84. *Josefsen L.B., Boyle R.W.* Unique diagnostic and therapeutic roles of porphyrins and phthalocyanines in photodynamic therapy, imaging and theranostics // *Theranostics*. 2012. V. 2. № 9. P. 916–966. <https://doi.org/10.7150/thno.4571>
85. *Dechaine G.P., Gray M.R.* Chemistry and association of vanadium compounds in heavy oil and bitumen, and implications for their selective removal // *Energy and Fuels*. 2010. V. 24. № 5. P. 2795–2808. <https://doi.org/10.1021/ef100173j>
86. *Якубов М.Р.* Состав и свойства асфальтенов тяжелых нефтей с повышенным содержанием ванадия. Дис. на соискание д. хим. наук. ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет». Уфа. 2019. 297 с.
87. *Vogelaar B.M., Makkee M., Moulijn J.A.* Applicability of supercritical water as a reaction medium for desulfurisation and demetallisation of gasoil // *Fuel Processing Technology*. 1999. V. 61. № 3. P. 265–277. [https://doi.org/10.1016/S0378-3820\(99\)00055-7](https://doi.org/10.1016/S0378-3820(99)00055-7)
88. *Al-Zeghayer Y.S., Sunderland P., Al-Masry W., Al-Mubaddel F., Ibrahim A.A., Bhartiya B.K., Jibril B.Y.* // *Applied Catalysis A: General*. 2005. V. 282. P. 163–171. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.12.021>
89. *Mandal P.C., Goto M., Sasaki M.* Removal of nickel and vanadium from heavy oils using supercritical water // *J. of the Japan Petroleum Institute*. 2014. V. 57. № 1. P. 18–28. <https://doi.org/10.1627/jpi.57.18>
90. *Nasyrova Z.R., Kayukova G.P., Shunina E.N., Islamova G.G., Batalin G.A., Morozova E.V., Vakhin A.V., Nurgaliev D.K.* Thermal decomposition of kerogen in high-carbon Domanik Rock of the Romashkino Oilfield in sub- and supercritical water // *Energy & Fuels*. 2022. V. 36. № 7. P. 3549–3562. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c04415>
91. *Nasyrova Z.R., Kayukova G.P., Khasanova N.M., Vakhin A.V.* Transformation of organic matter of Domanik rock from the Romashkino oilfield in sub- and supercritical water // *Petrol. Chemistry*. 2020. V. 60. № 6. P. 683–692.
92. *Nasyrova Z.R., Kayukova G.P., Vakhin A.V., Shmeleva E.I., Mukhamedyarova A.N., Khasanova N.M., Nurgaliev D.K.* Transformation of the organic matter of Low-Permeability Domanik Rock in supercritical water and 1-propanol (A Review) // *Petrol. Chemistry*. 2022. V. 62. № 1. P. 62–82. <https://doi.org/10.1134/S096554412201008X> [Насырова З.Р., Каюкова Г.П., Вахин А.В., Шмелева Э.И., Мухамедьярова А.Н., Хасанова Н.М., Нургалиев Д.К. Преобразование органического вещества низкопроницаемой доманиковой породы в среде сверхкритической воды и пропанола-1 (обзор) // *Нефтехимия*. 2022. Т. 62. № 1. С. 75–95. <https://doi.org/10.31857/S0028242122010038>]
93. *Mandal P.C., Goto M., Sasaki M.* Removal of nickel and vanadium from heavy oils using supercritical water // *J. of the Japan Petroleum Institute*. 2014. V. 57. № 1. P. 18–28. <https://doi.org/10.1627/jpi.57.18>
94. *Olobunmi O.M., Norbert B.* Removal of heterocyclic S and N from oil precursors by supercritical water // *Fuel*. 1995. V. 74. № 10. P. 1485–1490. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(95\)00099-Q](https://doi.org/10.1016/0016-2361(95)00099-Q)
95. *Speight J.G.* The chemistry and technology of petroleum. CRC press, 2014. 984 p. <https://doi.org/10.1201/9781420008388>
96. *Mullins O.C., Sabbah H., Eyssautier J., Pomerantz A.E., Barré L., Andrews A.B., Ruiz-Morales Y., Mostowfi F., McFarlane R., Goual L.* Advances in asphaltene science and the Yen–Mullins model // *Energy & Fuels*. ACS Publications. 2012. V. 26. № 7. P. 3986–4003. <https://doi.org/10.1021/ef300185p>
97. *Евдокимов И.Н., Елисеев Н.Ю., Уланцев А.Д., Губкина И.М.* Коллоидные наносистемы в нефтяных средах // *Наука и технология углеводородов*. 2001. № 1. С. 55–59
98. *Корнеев Д.С.* Изучение зависимости реакционной способности нефтяных асфальтенов от строения их

- молекул методом ступенчатой термодеструкции // Дис. на соискание ученой степени канд. хим. наук. Томск: ИХН СО РАН, 2019. 136 с.
99. Kozhevnikov I.V., Nuzhdin A.L., Martyanov O.N. Transformation of petroleum asphaltenes in supercritical water // *The J. of Supercritical Fluids*. 2010. V. 55. № 1. P. 217–222. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2010.08.00>
100. Han L., Zhang R., Bi J., Cheng L. Pyrolysis of coal-tar asphaltene in supercritical water // *J. of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2011. V. 91. № 2. P. 281–287. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2011.01.003>
101. Morimoto M., Sato S., Takanohashi T. Effect of water properties on the degradative extraction of asphaltene using supercritical water // *J. of Supercritical Fluids*. 2012. V. 68. P. 113–116. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2012.04.017>
102. Антипенко В.Р., Голубина О.А. Превращение тяжелых нефтяных фракций в условиях, моделирующих термические методы повышения нефтеотдачи // *Известия Томского политехнического университета*. 2006. Т. 309. № 2. С. 174–179.
103. Антипенко В.Р. Термические превращения высокосернистого природного асфальтита: Геохимические и технологические аспекты // Новосибирск: Наука, 2013. 184 с.
104. Sato T., Mori S., Watanabe M., Sasaki M., Itoh N. Upgrading of bitumen with formic acid in supercritical water // *J. of Supercritical Fluids*. Elsevier B.V. 2010. V. 55. № 1. P. 232–240. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2010.07.010>
105. Kayukova G.P., Gubaidullin A.T., Petrov S.M., Romanov G. V., Petrukhina N.N., Vakhin A.V. Changes of asphaltenes' structural phase characteristics in the process of conversion of heavy oil in the hydrothermal catalytic system // *Energy & Fuels*. 2016. V. 30. № 2. P. 773–783. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b01328>
106. Li N., Zhang X., Zhang Q., Chen L., Ma L., Xiao X. Reactivity and structural changes of asphaltene during the supercritical water upgrading process // *Fuel*. 2020. V. 278. June. P. 118331. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118331>
107. Merdrignac I., Quoineaud A., Gauthier T., Nanarre C.R., February R.V., Re V., Recei M., June V. Evolution of asphaltene structure during hydroconversion conditions // *Energy & Fuels*. 2006. V. 47. № 9. P. 2028–2036. <https://doi.org/10.1021/ef060048j>
108. Ганеева Ю.М., Юсупова Т.Н., Романов Г.В. Асфальтеновые наноагрегаты: структура, фазовые превращения, влияние на свойства нефтяных систем // *Успехи химии*. 2011. Т. 80. № 10. P. 1034–1050. <https://doi.org/10.1070/RC2011v080n10ABEH004174>
109. Антипенко В.Р. Изменение состава масляной фракции в процессе неизотермического аква термолиза природного асфальтита // *Нефтехимия*. 2012. Т. 52. № 3. С. 196 [Antipenko V.R. Change in composition of the oil fraction during nonisothermal aquathermolysis of natural asphaltite // *Petrol. Chemistry*. 2012. V. 52. № 3. P. 171–178. <https://doi.org/10.1134/S0965544112030024>].
110. Liu Y., Bai F., Zhu C.C., Yuan P.Q., Cheng Z.M., Yuan W.K. Upgrading of residual oil in sub- and supercritical water: An experimental study // *Fuel Processing Technology*. 2013. V. 106. P. 281–288. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.07.032>
111. Yuan P.Q., Zhu C.C., Liu Y., Bai F., Cheng Z.M., Yuan W.K. Solvation of hydrocarbon radicals in sub-CW and SCW: An ab initio MD study // *J. of Supercritical Fluids*. 2011. V. 58. № 1. P. 93–98. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2011.05.006>
112. Clark K.A., Pasternack D.S. Hot water separation of bitumen from Alberta bituminous sand // *Industrial and Engineering Chemistry*. 1932. V. 24. № 12. P. 1410–1416. <https://doi.org/10.1021/ie50276a016>
113. Park J.H., Son S.H. Extraction of bitumen with sub- and supercritical water // *Korean J. of Chemical Engineering*. 2011. V. 28. № 2. P. 455–460. <https://doi.org/10.1007/s11814-010-0358-5>
114. Meng M., Hu H., Zhang Q., Ding M. Extraction of tumuji oil sand with sub- and supercritical water // *Energy and Fuels*. 2006. V. 20. № 3. P. 1157–1160. <https://doi.org/10.1021/ef050418o>
115. Caniaz R.O., Erkey C. Process intensification for heavy oil upgrading using supercritical water // *Chemical Engineering Research and Design*. 2014. V. 92. № 10. P. 1845–1863. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2014.06.007>
116. Morimoto M., Sugimoto Y., Sato S., Takanohashi T. Bitumen cracking in supercritical water upflow // *Energy & Fuels*. 2014. V. 28. № 2. P. 858–861. <https://doi.org/10.1021/ef401977j>
117. Fedyaeva O.N., Antipenko V.R., Vostrikov A.A. Composition of oil fractions obtained in combined thermolysis of heavy sulfur-rich petroleum and oxidation of activated carbon with supercritical water–oxygen fluid // *Russian J. of Physical Chemistry B*. 2018. V. 12. № 7. P. 1101–1111. <https://doi.org/10.1134/S1990793118070035>
118. Vilcáez J., Watanabe M., Watanabe N., Kishita A., Adschiri T. Hydrothermal extractive upgrading of bitumen without coke formation // *Fuel*. 2012. V. 102. P. 379–385. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.07.024>
119. Как местные нефтяники создают мультипликативный эффект для всей отечественной экономики [Электронный ресурс] // Техническая библиоте-

- ка Neftegaz.ru. 22 января 2021 г. Режим доступа: <http://protatarstan.ru/ashalchinskoye-mestorozhdeniye-sverhvyazkoy-nefti/>.
120. *Bhargava S., Awaja F., Subasinghe N.D.* Characterisation of some Australian oil shale using thermal, X-ray and IR techniques // *Fuel*. 2005. V. 84. № 6 SPEC. ISS. P. 707–715. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2004.11.013>
 121. *Aboulkas A., El harfi K., Nadifiyine M., El bouadili A.* Investigation on pyrolysis of Moroccan oil shale/plastic mixtures by thermogravimetric analysis // *Fuel Processing Technology*. 2008. V. 89. № 11. P. 1000–1006. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2008.03.011>
 122. *Tao S., Tang D., Xu H., Liang J., Shi X.* Organic geochemistry and elements distribution in Dahuangshan oil shale, southern Junggar Basin: Origin of organic matter and depositional environment // *Intern. J. of Coal Geology*. 2013. V. 115. P. 41–51. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2013.05.004>
 123. *Бахтизина Н.В.* Освоение мировых ресурсов нетрадиционной нефти: вызовы для России // *Национальные интересы: приоритеты и безопасность*. 2013. № 35. С. 30–35.
 124. *Pan L., Dai F., Huang J., Liu S., Li G.* Study of the effect of mineral matters on the thermal decomposition of Jimsar oil shale using TG-MS // *Thermochimica Acta*. 2016. V. 627–629. P. 31–38. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2016.01.013>
 125. *Li S., Yue C.* Study of different kinetic models for oil shale pyrolysis // *Fuel Processing Technology*. 2004. V. 85. № 1. P. 51–61. [https://doi.org/10.1016/S0378-3820\(03\)00097-3](https://doi.org/10.1016/S0378-3820(03)00097-3)
 126. *Zhang Y., Han Z., Wu H., Lai D., Glarborg P., Xu G.* Interactive matching between the temperature profile and secondary reactions of oil shale pyrolysis // *Energy and Fuels*. 2016. V. 30. № 4. P. 2865–2873. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b00227>
 127. *Leif R.N., Simoneit B.R.T.* Ketones in hydrothermal petroleum and sediment extracts from Guaymas Basin, Gulf of California // *Organic Geochemistry*. 1995. V. 23. № 10. P. 889–904. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(95\)00085-2](https://doi.org/10.1016/0146-6380(95)00085-2)
 128. *Shock E.L., Canovas P., Yang Z., Boyer G., Johnson K., Robinson K., Fecteau K., Windman T., Cox A.* Thermodynamics of organic transformations in hydrothermal fluids // *Thermodynamics of Geothermal Fluids*. De Gruyter Mouton. 2018. V. 76. P. 311–350. <https://doi.org/10.2138/rmg.2013.76.9>
 129. *Yang Z., Gould I.R., Williams L.B., Hartnett H.E., Shock E.L.* The central role of ketones in reversible and irreversible hydrothermal organic functional group transformations // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2012. V. 98. P. 48–65. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2012.08.031>
 130. *Seewald J.S.* Organic–inorganic interactions in petroleum-producing sedimentary basins // *Nature*. Nature Publishing Group. 2003. V. 426. № 6964. P. 327–333. <https://doi.org/10.1038/nature02132>
 131. *Saeed S.A., Taura U., Al-wahaibi Y., Al-muntaser A.A.* Hydrothermal conversion of oil shale: Synthetic oil generation and micro-scale pore structure change // *Fuel*. 2022. V. 312. March. P. 122786. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.122786>
 132. *Nasyrova Z.R., Kayukova G.P., Vakhin A. V., Djimasbe R., Chemodanov A.E.* Heavy oil hydrocarbons and kerogen destruction of carbonate–siliceous Domanic shale rock in sub- and supercritical water // *Processes*. 2020. V. 8. Article number 800. <https://doi.org/10.3390/pr8070800>
 133. *Mikhailova A.N., Kayukova G.P., Batalin G.A., Babayev V.M., Vakhin A.V.* Comparative influence’s research of the compound of metals carboxylates on the generation and composition of hydrocarbons from domanic deposits at steam-thermal effect in CO₂ environment // *J. of Petroleum Science and Engineering*. 2019. Article number. 106699. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2019.106699>
 134. *Каюкова Г.П., Киямова А.М., Михайлова А.Н., Косачев И.П., Петров С.М., Романов Г.В., Ситдикова Л.М., Плотникова И.Н., Вахин А.В.* Генерация углеводородов при гидротермальных превращениях органического вещества доманиковых пород // *Химия и технология топлив и масел*. 2016. № 2. С. 21–28.
 135. *Киямова А.М., Каюкова Г.П., Романов Г.В.* Состав высокомолекулярных компонентов нефте-и битумсодержащих пород и продуктов их гидротермальных превращений // *Нефтехимия*. 2011. Т. 51. № 4. С. 243–253 [*Kiyamova A.M., Kayukova G.P., Romanov G.V.* Composition of the high-molecular-mass components of oil-and bitumen-bearing rocks and their hydrothermal transformation products // *Petrol. Chemistry*. 2011. V. 51. № 4. С. 231–242. <https://doi.org/10.1134/S0965544111030078>].
 136. *Nasyrova Z.R., Kayukova G.P., Mukhamadyarova A.N., Jimasbe R., Gareev B.I., Vakhin A.V.* Hydrocarbon composition of products formed by transformation of the organic matter of rocks from Tatarstan Domanik deposits in supercritical water // *Petrol. Chemistry*. 2022. V. 62. № 2. P. 199–213. <https://doi.org/10.1134/S0965544122060081> [*Насырова З.Р., Каюкова Г.П., Мухамадьярова А.Н., Джимасбе Р., Вахин А.В.* Углеводородный состав продуктов преобразования органического вещества пород доманиковых отложений Татарстана в сверхкритической водной среде // Пе-

- тролеомика (Нефтехимия). 2022. Т. 2. № 1. С. 81–98. <https://doi.org/10.53392/27823857-2022-2-1-81>].
137. Насырова З.Р., Каюкова Г.П., Ескин А.А., Гареев Б.И., Морозов В.П., Вахин А.В. Изменение углеводородов доманиковых пород при воздействии сверхкритической воды // *Neftegaz.RU*. 2022. Т. 3. № 123. С. 48–56.
138. Nasyrova Z.R., Kayukova G.P., Gareev B.I., Morozov V.P., Vakhin A.V. The effect of supercritical water on conversion of resins, asphaltenes and kerogens in rocks of different lithofacies of Domanic deposits of Tatarstan // *Fuel*. 2022. V. 329. Article number 125429. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.125429>
139. Kayukova G.P., Mikhailova A.N., Khasanova N.M., Morozov V.P., Vakhin A. V, Nazimov N.A., Sotnikov O.S., Khisamov R.S. Influence of hydrothermal and pyrolysis processes on the transformation of organic matter of dense low-permeability rocks from Domanic formations of the Romashkino oil field // *Geofluids*. Hindawi, 2018. Article ID 9730642, 14 pages. <https://doi.org/10.1155/2018/9730642>
140. Mikhailova A.N., Kayukova G.P., Vakhin A.V., Eskin A.A., Vandyukova I.I. Composition features of hydrocarbons and rocks of Domanic deposits of different oil fields in the Tatarstan territory // *Petroleum Science and Technology*. 2019. V. 37. № 4. P. 374–381. <https://doi.org/10.1080/10916466.2018.1547757>
141. Каюкова Г.П., Михайлова А.Н., Косачев И.П., Морозов В.П., Вахин А.В. Гидротермальные превращения органического вещества высокоуглеродистой доманиковой породы при разных температурах в углекислотной среде // *Нефтехимия*. 2020. Т. 60. № 3. С. 307–320 [Kayukova G.P., Mikhailova A.N., Kosachev I.P., Morozov V.P., Vakhin A.V. Hydrothermal transformations of organic matter of carbon-rich Domanik Rock in carbon dioxide environment at different temperatures // *Petrol. Chemistry*. 2020. V. 60. P. 278–290]. <https://doi.org/10.1134/S0965544120030093>
142. Popov E., Kalmykov A., Cheremisin A., Bychkov A., Bondarenko T., Morozov N., Karpov I. Laboratory investigations of hydrous pyrolysis as ternary enhanced oil recovery method for Bazhenov formation // *J. of Petroleum Science and Engineering*. 2017. V. 156. № September 2016. P. 852–857. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2017.06.017>
143. Stainforth J.G. Practical kinetic modeling of petroleum generation and expulsion // *Marine and Petroleum Geology*. Elsevier Ltd. 2009. V. 26. № 4. P. 552–572. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2009.01.006>
144. Pan Y., Li M., Sun Y., Li Z., Liu P., Jiang B., Liao Y. Characterization of free and bound bitumen fractions in a thermal maturation shale sequence. Part 1 : Acidic and neutral compounds by negative-ion ESI FT-ICR MS // *Organic Geochemistry*. 2019. V. 134. P. 1–15. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2019.05.005>
145. Kishita A., Takahashi S., Kamimura H., Miki M., Moriya T., Enomoto H. Upgrading of bitumen by hydrothermal visbreaking in supercritical water with alkali // *J. of the Japan Petroleum Institute*. 2003. V. 46. № 4. P. 215–221. <https://doi.org/10.1627/jpi.46.215>
146. Hyne J.B., Greidanus J.W., Tyrer J.D., Verona D., Rizek C., Clark P.D., Clarke R.A., Koo J. The future of heavy crude and tar sands // In *Aquathermolysis of heavy oils*. In Proceedings of the 2nd International Conference, Caracas, Venezuela. 1982. V. 1. P. 7–17.
147. Towfighi J., Sadrameli M., Niaei A. Coke formation mechanisms and coke inhibiting methods in pyrolysis furnaces // *J. of Chemical Engineering of Japan*. 2002. V. 35. № 10. P. 923–937. <https://doi.org/10.1252/jcej.35.923>
148. Xiao Y., Longo J.M., Hieshima G.B., Hill R.J. Understanding the kinetics and mechanisms of hydrocarbon thermal cracking: an ab initio approach // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 1997. V. 36. № 10. P. 4033–4040. <https://doi.org/10.1021/ie960724c>
149. Van Speybroeck V., Van Neck D., Waroquier M., Wauters S., Saeys M., Marin G.B. Ab initio study of radical addition reactions: Addition of a primary ethylbenzene radical to ethene(I) // *J. of Physical Chemistry A*. 2000. V. 104. № 46. P. 10939–10950. <https://doi.org/10.1021/jp002172o>
150. Sabbe M.K., Vandeputte A.G., Reyniers M.F., Van Speybroeck V., Waroquier M., Marin G.B. Ab initio thermochemistry and kinetics for carbon-centered radical addition and β -scission reactions // *J. of Physical Chemistry A*. 2007. V. 111. № 34. P. 8416–8428. <https://doi.org/10.1021/jp072897t>
151. Rahmani S., McCaffrey W., Elliott J.A.W., Gray M.R. Liquid-phase behavior during the cracking of asphaltenes // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2003. V. 42. № 17. P. 4101–4108. <https://doi.org/10.1021/ie020921d>
152. Watanabe M., Kato S.N., Ishizeki S., Inomata H., Smith R.L. Heavy oil upgrading in the presence of high-density water: Basic study // *J. of Supercritical Fluids*. 2010. V. 53. № 1–3. P. 48–52. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2009.11.013>
153. Твердохлебов В.П., Храменко С.А., Бурюкин Ф.А., Павлов И.В., Прошкин С.Е. Нефтяной кокс для алюминиевой промышленности. Технология и свойства // *Журнал Сибирского федерального университета. Химия*. 2010. Т. 3. № 4. P. 369–386.
154. Eleetskii P.M., Sosnin G.A., Zaikina O.O., Kukushkin R.G., Yakovlev V. Heavy oil upgrading in the presence of water // *J. of Siberian Federal University*.

- Chemistry. 2017. V. 10. № 4. P. 545–572. <https://doi.org/10.17516/1998-2836-0048> [Елецкий П.М., Соснин Г.А., Заикина О.О., Кукушкин Р. Г., Яковлев В.А. Облагораживание тяжелого нефтяного сырья в присутствии воды // Журн. Сибирского федерального ун-та. Химия. Т. 10. № 4. С. 545–572].
155. Kapadia P.R., Kallos M.S., Gates I.D. A review of pyrolysis, aquathermolysis, and oxidation of Athabasca bitumen // *Fuel Processing Technology*. 2015. V. 131. P. 270–289. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.11.027>
 156. Berkowitz N., Calderon J. Extraction of oil sand bitumens with supercritical water // *Fuel Processing Technology*. 1990. V. 25. № 1. P. 33–44. [https://doi.org/10.1016/0378-3820\(90\)90093-8](https://doi.org/10.1016/0378-3820(90)90093-8)
 157. Chen W., Chen C. Water gas shift reaction for hydrogen production and carbon dioxide capture: A review // *Applied Energy*. Elsevier. 2019. N June. P. 114078. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.114078>
 158. Shah A., Fishwick R.P., Leeke G.A., Wood J. Experimental optimization of catalytic process in situ for heavy-oil and bitumen upgrading // *J. of Canadian Petroleum Technology*. 2011. March. P. 19–21. <https://doi.org/10.2118/136870-PA>
 159. Alemán-Vázquez L.O., Cano-Domínguez J.L., García-Gutiérrez J.L. Effect of tetralin, decalin and naphthalene as hydrogen donors in the upgrading of heavy oils // *Procedia Engineering*. 2012. V. 42. P. 532–539. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2012.07.445>
 160. Dutta R.P., Martin S., Plummet M., Schobert H.H. Thermal upgrading of petroleum resids using polar H-donor solvents // *Preprints of symposia – Division of fuel chemistry ACS*. 1997. V. 43. № 3. P. 538–542.
 161. Фрейдлина Р.Х., Гасанов, Р. Г., Кузьмина, Н. А., Чуковская, Е.Ц. Карбонилы переходных металлов в сочетании с донорами водорода – инициаторы радикального восстановления трихлорметильных соединений // *Успехи химии*. 1985. Т. 54. № 7. С. 1127–1151.
 162. Уразаев, В. Растворители // *Технологии в электронной промышленности*. 2006. № 1. С. 44–49.
 163. Gupta, M., Spivey, J.J. New and future developments in catalysis: Chapter 5. Catalytic processes for the production of clean fuels. Elsevier Inc. Chapters, 2013. 630 p.
 164. Johnstone R.A.W., Wilby A.H., Entwistle I.D. Heterogeneous catalytic transfer hydrogenation and its relation to other methods for reduction of organic compounds // *Chemical Reviews*. 1985. P. 129–170. <https://doi.org/10.1021/cr00066a003>
 165. Mukhamatdinov I.I., Salih I.S.S., Khelkhal M.A., Vakhin A.V. Application of aromatic and industrial solvents for enhancing heavy oil recovery from the Ashalcha Field // *Energy and Fuels*. 2021. V. 35. № 1. P. 374–385. <https://doi.org/10.1021/acs.energy-fuels.0c03090>
 166. Liu Y., Fan H. The effect of hydrogen donor additive on the viscosity of heavy oil during steam stimulation // *Energy & fuels*. ACS Publications. 2002. V. 16. № 4. P. 842–846. <https://doi.org/10.1021/ef010247x>
 167. Zhao F., Liu Y., Wu Y., Zhao X., Tan L. Study of catalytic aquathermolysis of heavy oil in the presence of a hydrogen donor // *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. 2012. V. 48. № 4. P. 273–282. <https://doi.org/10.1007/s10553-012-0368-6>
 168. Al-muntaser A.A., Varfolomeev M.A., Suwaid M.A., Saleh M.M., Djimasbe R., Yuan C., Zairov R.R., Ancheyta J. Effect of decalin as hydrogen-donor for in-situ upgrading of heavy crude oil in presence of nickel-based catalyst Effect of decalin as hydrogen-donor for in-situ upgrading of heavy crude oil in presence of nickel-based catalyst // *Fuel*. 2021. November. P. 122652. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.122652>
 169. Vakhin A.V., Aliev F.A., Mukhamatdinov I.I., Sitnov S.A., Kudryashov S.I. Extra-heavy oil aquathermolysis using nickel-based catalyst // *Catalysts*. 2021. V. 11. February 2021. <https://doi.org/10.3390/catal11020189>
 170. Vakhin A. V., Mukhamatdinov I.I., Aliev F.A., Feoktistov D.F., Sitnov S.A., Gafurov M.R., Minkhanov I.F., Varfolomeev M.A., Nurgaliev D.K., Simakov I.O. Industrial application of nickel tallate catalyst during cyclic steam stimulation in boca de jaruco reservoir // *SPE Russian Petroleum Technology Conference*. OnePetro, 2021. <https://doi.org/10.2118/206419-MS>
 171. Hosseinpour M., Fatemi S., Ahmadi S.J. Deuterium tracing study of unsaturated aliphatics hydrogenation by supercritical water in upgrading heavy oil. Part II: Hydrogen donating capacity of water in the presence of iron(III) oxide nanocatalyst // *Journal of Supercritical Fluids*. 2016. V. 110. P. 75–82. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2015.12.014>
 172. Dejhosseini M., Aida T., Watanabe M., Takami S., Hojo D., Aoki N., Arita T., Kishita A., Adschiri T. Catalytic cracking reaction of heavy oil in the presence of cerium oxide nanoparticles in supercritical water // *Energy and Fuels*. 2013. V. 27. № 8. P. 4624–4631. <https://doi.org/10.1021/ef400855k>
 173. Arcelus-Arrillaga P., Pinilla J.L., Hellgardt K., Millan M. Application of water in hydrothermal conditions for upgrading heavy oils: A review // *Energy & Fuels*. 2017. V. 31. № 5. P. 4571–4587. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b00291>
 174. Monin J.C., Audibert A. Thermal cracking of heavy-oil/mineral matrix systems // *SPE Reservoir Engineering (Society of Petroleum Engineers)*. 1988. V. 3. № 4. P. 1243–1250.

175. Hu M., Cheng Z., Zhang M., Liu M., Song L., Zhang Y., Li J. Effect of calcite, kaolinite, gypsum, and montmorillonite on huadian oil shale Kerogen pyrolysis // *Energy and Fuels*. 2014. V. 28. № 3. P. 1860–1867. <https://doi.org/10.1021/ef4024417>
176. Montgomery W., Sephton M.A., Watson J.S., Zeng H. The effects of minerals on heavy oil and bitumen chemistry when recovered using steam-assisted methods // *Soc. of Petroleum Engineers – SPE Heavy Oil Conference Canada*. 2014. V. 1. P. 414–420.
177. Nasyrova Z., Aliev A., Petrov S., Safulina A., Mukhamatdinov I. The catalytic effects of carbonate minerals on characteristics of heavy oil in hydrothermal reactions // *Petroleum Science and Technology*. 2018. V. 36. № 18. P. 1439–1445. <https://doi.org/10.1080/0916466.2018.1484767>
178. Kayukova G.P., Mikhailova A.N., Kosachev I.P., Feoktistov D.A., Vakhin A.V. Conversion of heavy oil with different chemical compositions under catalytic aquathermolysis with an amphiphilic Fe–Co–Cu catalyst and kaolin // *Energy & Fuels*. 2018. V. 32. № 6. P. 6488–6497. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b00347>
179. Каюкова Г.П., Михайлова А.Н., Косачев И.П., Ескин А.А., Морозов В.И. Влияние природных минералов–пирита и гематита на преобразование органического вещества доманиковой породы в гидротермальных процессах // *Нефтехимия*. 2019. Т. 59. № 1. С. 28–38. <https://doi.org/10.1134/S0028242119010088> [Kayukova, G.P., Mikhailova, A.N., Kosachev, I.P., Eskin, A.A., Morozov, V.I. Effect of the natural minerals pyrite and hematite on the transformation of Domanik rock organic matter in hydrothermal processes // *Petrol. Chemistry*. 2019. 9. V. 59. № 1. P. 24–33. <https://doi.org/10.1134/S0965544119010080>]
180. Каюкова Г.П., Абдрафикова И.М., Сахибгареев И.Р., Косачев И.П., Романов Г.В. Влияние каталитического эффекта минералов на гидротермальные преобразования тяжелой нефти // *Технология нефти и газа*. 2012. Т. 5. С. 43–48 [Kayukova G.P., Abdrafikova I.M., Sakhibgareyev I.R., Kosachev I.P., Romanov G.V. The catalytic effect of minerals on hydrothermal transformations of heavy oil // *Oil & Gas Technologies*. 2012. V. 82. № 5. P. 43–48]
181. Каюкова Г.П., Михайлова А.Н., Гареев Б.И., Насырова З.Р., Вахин А.В. Состав и распределение микроэлементов в породах, экстрактах и асфальтенах из доманиковых отложений разных литолого-фациальных типов Ромашкинского месторождения // *Петролеумика*. 2021. Т. 1. № 1. С. 57–69. <https://doi.org/10.1134/S2782385721010065> [Kayukova G.P., Mikhailova A.N., Gareev B.I., Nasyrova Z.R., Vakhin A.V. Composition and distribution of microelements in rocks, extracts, and asphaltenes from Domanik deposits of various lithologo-facial types of Romashkino oilfield // *Petrol. Chemistry*. 2021. Vol. 61. № 5. P. 1–12. <https://doi.org/10.1134/S0965544121060086>]
182. Espitalié, J., Senga Makadi K.T.J. Role of the mineral matrix during kerogen pyrolysis // *Organic Geochemistry*. 1984. V. 6. P. 365–382. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(84\)90059-7](https://doi.org/10.1016/0146-6380(84)90059-7)
183. Jovančičević B., Vitorović D., Šaban M., Wehner H. Evaluation of the effects of native minerals on the organic matter of Aleksinac oil shale based on the composition of free and bound bitumens // *Organic Geochemistry*. 1992. V. 18. № 4. P. 511–519. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(92\)90114-D](https://doi.org/10.1016/0146-6380(92)90114-D)

8-АЛЛИЛ-1,3-БЕНЗОКСАЗИНЫ В КАЧЕСТВЕ ИНГИБИТОРОВ СЕРОВОДОРОДНОЙ КОРРОЗИИ И БИОЦИДОВ ПРИ НЕФТЕДОБЫЧЕ

© 2023 г. Г. М. Мехтиева^{1,*}

¹ Бакинский Государственный Университет, Баку, AZ-1148 Азербайджан

*E-mail: mehdiyeva_gm@mail.ru

Поступила в редакцию 06 октября 2022 г.

После доработки 28 февраля 2023 г.

Принята к публикации 27 марта 2023 г.

Приведены результаты исследований по изучению ингибиторных и бактерицидных свойств ряда аллилзамещенных 1,3-бензоксазинов, а также их водорастворимых производных в водно-солевых и углеводородных системах, насыщенных сероводородом. Выявлена существенная зависимость ингибиторных свойств исследованных соединений по отношению к стали марки Ст3 (Ст3Гсп ГОСТ 380-2005) от количества метиленовых групп в структурах соединений, связанных с атомом азота 1,3-оксазинового кольца, а также бактерицидной активности против роста сульфатовосстанавливающих бактерий (СВБ) от структуры соединений. Установлено, что с увеличением количества метиленовых групп в молекуле защитные свойства исследованных соединений растут, в то время как бактерицидные свойства падают. Показано, что более высокие ингибирующие (максимальная степень защиты ~97%) и бактерицидные (максимальная степень подавления роста СВБ ~100%) свойства проявляют соединения с ароматическими заместителями у атома азота 1,3-оксазинового кольца.

Ключевые слова: 1,3-бензоксазины, нефтедобыча, ингибиторы коррозии, сульфатовосстанавливающие бактерии, бактерициды

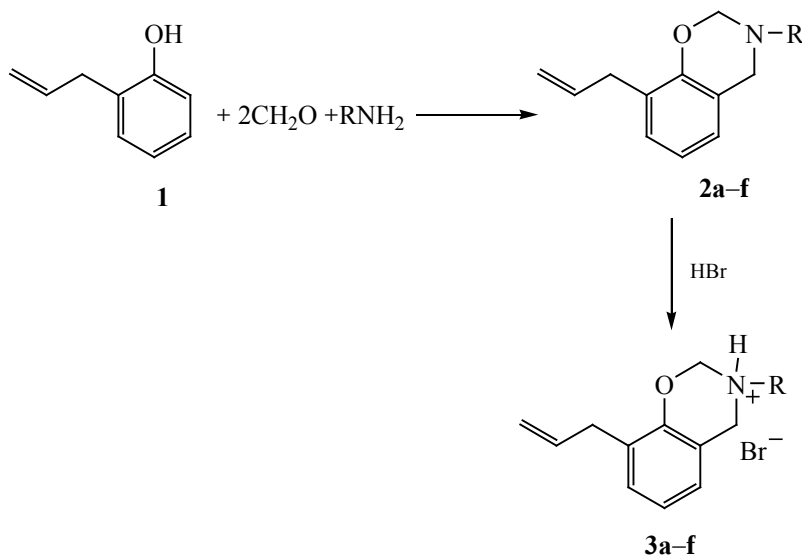
DOI: 10.31857/S0028242123020028, **EDN:** HJRONV

Защита скважин, трубопроводов и др. металлических конструкций от сероводородной, углекислотной, солевой коррозии, а также биокоррозии под воздействием многочисленных микроорганизмов, в первую очередь, СВБ – одна из актуальных проблем нефтедобывающей промышленности [1–5].

При интенсификации процессов добычи нефти одним из удобных, экологически оправданных методов является законтурное заводнение нефтяных пластов речными, морскими или другими природными водами, при использовании которых происходит усиленный рост СВБ, продуцирующих сероводород в результате своей жизнедеятельности. Бактерии могут способствовать также и образованию так называемых «биополимеров» пласта, представляющих собой слизистые скопления, нередко являющиеся причиной закупорки транспортных и др. линий [6, 7].

Запасы легких нефтей в мире неуклонно уменьшаются, поэтому в перспективе должны непрерывно совершенствоваться технологии добычи более тяжелых нефтей. Так, например, геологические запасы тяжелых и высоковязких нефтей в России оцениваются в 6–7 млрд т и в ближайшие годы они считаются основной базой развития нефтедобычи. Очевидно, в технологии добычи подобных нефтей обязательно будут включены и тепловые методы, уменьшающие их вязкость, а также применение растворителей и др. веществ [7].

Среди разработанных способов предотвращения роста СВБ и обеспечения надежной длительной ингибиторной защиты используемого в промышленности оборудования основным приемом остается применение водорастворимых поверхностно-активных химических веществ из числа различных классов органических соединений, со-



R = C₃H₇ (**2a**, **3a**), C₆H₁₃ (**2b**, **3b**), C₈H₁₇ (**2c**, **3c**), C₆H₅ (**2d**, **3d**), C₆H₅CH₂ (**2e**, **3e**), BrC₆H₄ (**2f**, **3f**).

Схема. Синтез аллилзамещенных 1,3-бензоксазинов (**2a-f**) и их аммонийных солей (**3a-f**).

держат в структурах функциональные группы и гетероатомы (N, S, P, O и др.) [8–11]. Несмотря на имеющийся в настоящее время достаточно широкий ассортимент ингибиторов коррозии, в настоящее время идет постоянный поиск новых, более эффективных веществ на основе доступных видов сырья [12, 13].

В настоящей статье приведены результаты исследований антикоррозионных и бактерицидных свойств ряда функциональнозамещенных 1,3-бензоксазинов, а также их аммонийных солей, содержащих в структурах объемный катион с аллильной группой в ароматическом кольце, и Br[–]-анион. Принципиальная схема их синтеза приведена выше.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе в качестве исходных реагентов использовали: 2-аллилфенол (98%, «Sigma-Aldrich»). $T_{\text{кип}} = 220\text{--}221^\circ\text{C}$, $d = 1.028 \text{ г/см}^3$, $n_D^{20} = 1.578$; пропиламин (99%, «Sigma-Aldrich»). $T_{\text{кип}} = 48^\circ\text{C}$, $d = 0.7173 \text{ г/см}^3$, $n_D^{20} = 1.3879$; гексиламин (99%, «Karmalab»). $T_{\text{кип}} = 131\text{--}132^\circ\text{C}$, $d = 0.765 \text{ г/см}^3$; октиламин (99%, «Alfa Aesar»), анилин (99%, «Karmalab»). $T_{\text{кип}} = 184^\circ\text{C}$, $d = 0.8786 \text{ г/см}^3$, бензиламин (99%,

«Sigma-Aldrich»). $T_{\text{кип}} = 185^\circ\text{C}$, $d = 0.981 \text{ г/см}^3$, броманилин (99%, $T_{\text{пл}} = 60\text{--}64^\circ\text{C}$), а также KOH (ч.д.а., ЗАО «Вектон»), безводный прокаленный Na₂SO₄ (ч.д.а., ЗАО «Вектон») и формалин (37%-ный водный раствор формальдегида, «Karmalab»). В реакции и при экстракции в качестве растворителя применяли осушенный и перегнанный бензол (ч.д.а., ЗАО «Вектон»).

Синтез соединений **2a-f** проводили по ранее проверенной общей методике [14–16]. В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, термометром и обратным холодильником, содержащую рассчитанное количество формалина, охлажденного до температуры 5–10°C, добавляли по каплям первичный амин. Реакционную смесь перемешивали при температуре 5–10°C в течение 0.5 ч (при использовании броманилина реакцию проводили без охлаждения, при комнатной температуре), затем по каплям добавляли 2-аллилфенол и полученную смесь перемешивали 1.5–2 ч при 95–98°C (по реакции Манниха). Реакционную смесь охлаждали, разбавляли бензолом, органический слой промывали 5%-ным водным раствором KOH (30 мл) и сушили над Na₂SO₄. Растворитель и непрореагировавшую исходную смесь реагентов удаляли из массы с по-

мощью роторного испарителя. Продукты **2a–f** извлекали перегонкой в вакууме.

^1H и ^{13}C ЯМР-спектры синтезированных соединений **2a–f** зарегистрированы с помощью ЯМР-спектрометра (AVANCE 300) (Bruker). Растворителем служит CDCl_3 (99.8%, кат. номер 151831, «Sigma-Aldrich»). ИК-спектры соединений **2a–f** и **3a–f** зарегистрированы на ИК-Фурье спектрофотометре Varian 640 FT-IR в области частот 4000–400 см^{-1} при комнатной температуре

8-Аллил-3-пропил-3,4-дигидро-2Н-бензо[e]-[1,3]оксазин (2a) получен по общей методике [14] взаимодействием 13.4 г (0.1 моль) 2-аллилфенола (**1**), 16.2 мл формалина (0.2 моль) и 5.9 г (0.1 моль) пропиламина (см. схему). Выход **2a** 68%. $T_{\text{кип}} = 134\text{--}136^\circ\text{C}/3\text{--}4\text{ мм}$. $n_D^{20} = 1.5291$, $d = 1.0223\text{ г/см}^3$.

^1H ЯМР-спектр (CDCl_3 , δ , м.д.): 1.07 (3H, т, $J = 6\text{ Hz}$, $\text{CH}_2\text{--CH}_3$); 1.65–1.78 (2H, м, $\text{--CH}_2\text{--CH}_3$); 2.82 (2H, т, $J = 7\text{ Hz}$, $\text{N--CH}_2\text{--CH}_2$); 3.48 (2H, д, $J = 6\text{ Hz}$, $=\text{CH--CH}_2\text{--Ar}$); 4.09 (2H, д, $\text{N--CH}_2\text{--Ar}$); 4.99 (2H, д, $\text{O--CH}_2\text{--N}$); 5.15–5.25 (2H, м, $\text{CH}_2=\text{CH--}$); 6.06–6.15 (1H, м, $\text{CH}_2=\text{CH--}$); 6.93–7.12 (3H, м, аром). ^{13}C ЯМР-спектр (CDCl_3 ; δ , м.д.): 11.86; 21.46; 33.81; 50.33; 53.42; 82.69; 115.45; 120.03; 125.59; 127.61; 127.97; 136.97; 152.04.

ИК-спектр (см^{-1}): 749 (тризамещенное ароматическое кольцо); 3072 (C–H-аром), 1464, 1335, 2959, 2931 (CH_2 , CH_3); 1637 (C=C-аллил); 1593 (C=C-аром); 2878, 934 (C–H кратной связи аллильного фрагмента); 1216 (C–O); 1139 (C–N).

Найдено, %: C 77.33; H 8.78; N 6.42. Вычислено $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{NO}$, %: C 77.38; H 8.81; N 6.45.

8-Аллил-3-гексил-3,4-дигидро-2Н-бензо[e]-[1,3]оксазин (2b) получен также по известной методике конденсацией 13.4 г (0.1 моль) 2-аллилфенола (**1**), 16.2 мл формалина и 8.4 г (0.1 моль) гексиламина. Выход **2b** 73%. $T_{\text{кип}} = 154\text{--}156^\circ\text{C}/3\text{--}4\text{ мм}$. $n_D^{20} = 1.5157$, $d = 1.0301\text{ г/см}^3$.

^1H ЯМР-спектр (CDCl_3 ; δ , м.д.): 0.95 (3H, т, $J = 6\text{ Hz}$, CH_3); 1.34–1.62 (8H, (CH_2)₄); 2.79 (2H, т, $J = 6\text{ Hz}$, $\text{N--CH}_2\text{--CH}_2$); 3.4 (2H, д, $J = 7\text{ Hz}$, $=\text{CH--CH}_2$); 4.05 (2H, с, $\text{N--CH}_2\text{--Ar}$); 4.95 (2H, с, $\text{O--CH}_2\text{--N}$); 5.09–5.15 (2H, м, $\text{CH}_2=\text{CH}$); 5.99–6.12 (1H, м, $=\text{CH--}$); 6.83–7.05 (3H, м, аром). ^{13}C ЯМР-спектр (CDCl_3 ; δ , м.д.): 14.13; 22.92; 27.05; 28.01; 31.83; 33.77; 51.47; 52.50; 82.68; 115.6; 120.00; 125.53; 127.49; 128.29; 136.89; 137.15; 151.86.

ИК-спектр (см^{-1}): 748 (тризамещенное ароматическое кольцо); 3073 (C–H-аром), 1462, 1375, 1335, 2951, 2929 (CH_2 , CH_3); 1638 (C=C-аллил); 1593 (C=C-аром); 2855, 931 (C–H кратной связи аллильного фрагмента); 1220 (C–O); 1138 (C–N).

Найдено, %: C 78.68; H 9.69; N 5.38. Вычислено $\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{NO}$, %: C 78.72; H 9.71; N 5.4.

8-Аллил-3-октил-3,4-дигидро-2Н-бензо[e]-[1,3]оксазин (2c) получен взаимодействием 13.4 г (0.1 моль) **1**, 16.2 мл формалина и 12.9 г (0.1 моль) *n*-октиламина при температуре 95°C в течение 2 ч. Выход **2c** 71%. $T_{\text{кип}} = 179\text{--}180^\circ\text{C}/1\text{--}2\text{ мм}$. $n_D^{20} = 1.5085$, $d_4^{20} = 1.0379\text{ г/см}^3$.

^1H ЯМР-спектр (CDCl_3 ; δ , м.д.): 0.95 (3H, т, $J = 6\text{ Hz}$, CH_3); 1.34–1.62 (12H, (CH_2)₆); 2.78 (2H, т, $J = 9\text{ Hz}$, $\text{N--CH}_2\text{--CH}_2$); 3.4 (2H, д, $J = 6\text{ Hz}$, $=\text{CH--CH}_2$); 4.04 (2H, с, $\text{N--CH}_2\text{--Ar}$); 4.93 (2H, с, $\text{O--CH}_2\text{--N}$); 5.08–5.13 (2H, м, $\text{CH}_2=\text{CH}$); 5.99–6.12 (1H, м, $=\text{CH--}$); 6.83–7.05 (3H, м, аром). ^{13}C ЯМР-спектр (CDCl_3 ; δ , м.д.): 14.17; 22.73; 27.34; 28.22; 29.35; 31.91; 33.71; 50.44; 51.48; 52.50; 82.56; 115.37; 119.94; 125.52; 127.46; 136.87; 151.86.

ИК-спектр (см^{-1}): 748 (тризамещенное ароматическое кольцо); 3075 (C–H-аром), 1461, 1376, 1333, 2924, 2952 (CH_2 , CH_3); 1638 (C=C-аллил); 1593 (C=C-аром); 2853, 926 (C–H кратной связи аллильного фрагмента); 1221 (C–O); 1137 (C–N).

Найдено, %: C 79.68; H 10.13; N 4.67. Вычислено $\text{C}_{19}\text{H}_{29}\text{NO}$, %: C 79.39; H 10.17; N 4.88.

8-Аллил-3-фенил-3,4-дигидро-2Н-бензо[e]-[1,3]оксазин (2d) получен взаимодействием 13.4 г (0.1 моль) **1** со смесью 16.2 мл формалина и 9.3 г (0.1 моль) анилина. Выход 71%. $T_{\text{кип}} = 179\text{--}180^\circ\text{C}/1\text{--}2\text{ мм}$. $n_D^{20} = 1.5650$, $d_4^{20} = 1.020\text{ г/см}^3$.

^1H ЯМР-спектр (CDCl_3 ; δ , м.д.): 3.64 (2H, д, $J = 6\text{ Hz}$, $\text{CH}_2=\text{CH--CH}_2$); 4.81 (2H, с, $\text{N--CH}_2\text{--Ar}$); 5.31–5.36 (2H, м, $\text{CH}_2=\text{CH}$); 5.57 (2H, с, $\text{O--CH}_2\text{--N}$); 6.21–6.35 (1H, м, $\text{Ar--CH}_2\text{--CH=}$); 7.10–7.51 (8H, м, аром). ^{13}C ЯМР-спектр (CDCl_3 ; δ , ppm): 33.96; 50.78; 79.55; 115.75; 117.91; 118.37; 120.55; 120.77; 121.30; 125.05; 128.21; 129.56; 136.99; 148.49; 152.24.

ИК-спектр (см^{-1}): 694 (монозамещенное ароматическое кольцо); 750 (тризамещенное ароматическое кольцо); 3026 (C–H-аром), 1497, 1463, 1369, 2892 (CH_2); 2848, 942 (C–H кратной связи аллильного фрагмента); 1221 (C–O); 1137 (C–N).

ного фрагмента); 1637 (C=C-аллил); 1599 (C=C-аром); 1221 (C–O); 1156 (C–N).

Найдено, %: C 81.15; H 6.80; N 5.52. Вычислено $C_{17}H_{17}NO$, %: C 81.24; H 6.82; N 5.57.

8-Аллил-3-бензил-3,4-дигидро-2Н-бензо[е]-[1,3]оксазин (2е) получен взаимодействием 13.4 г (0.1 моль) 2-аллилфенола (**1**) (Aldrich) со смесью 16.2 мл формалина (Karmalab) (37%-ный водный раствор формальдегида (200 ммоль)) и 10.7 г (0.1 моль) бензиламина (Aldrich). Реакцию проводили в среде 20 мл бензола при температуре 90°C в течение 3 ч. Выход 65%. $T_{кип} = 159–161^{\circ}C/3–4$ мм. $n_D^{20} = 1.5341$, $d_4^{20} = 1.109$ г/см³.

¹H ЯМР-спектр (CDCl₃; δ , м.д.): 3.61 (2H, д, $J = 6$ Hz, $-\underline{CH}_2-CH=CH_2$); 4.09 (2H, с, N–CH₂–Ar); 4.14 (2H, с, N–CH₂–Ar); 5.07 (2H, с, N–CH₂–O); 5.28–5.34 (2H, м, $-\underline{CH}_2-CH=CH_2$); 6.19–6.32 (1H, м, CH=); 6.98–7.57 (8H, аром). ¹³C ЯМР-спектр (CDCl₃; δ , м.д.): 34.01; 50.05; 55.72; 82.39; 115.66; 119.78; 120.36; 125.88; 127.57; 128.22; 128.65; 129.21; 129.80; 137.09; 138.44; 151.99.

ИК-спектр (см^{–1}): 699 (монозам. аром. кольцо); 745 (1,2,3-замещенное ароматическое кольцо); 3064, 3027 (C–H-аром); 1462, 1367, 2895 (CH₂); 2849, 933 (C–H кратной связи аллильного фрагмента); 1639 (C=C-аллил); 1595 (C=C-аром); 1210 (C–O); 1127 (C–N).

Найдено, %: C 81.49; H 7.19; N 5.24. Вычислено $C_{18}H_{19}NO$, %: C 81.48; H 7.22; N 5.28.

8-Аллил-3-(4-бромофенил)-3,4-дигидро-2Н-бензо[е]-[1,3]оксазин (2f) получен тройной конденсацией 13.4 г (0.1 моль) **1**, 16.2 мл формалина и 17.2 г (0.1 моль) 4-броманилина (Aldrich) в среде 20 мл бензола. Реакция проводилась при температуре 90°C в течение 3 ч. Выход 58%. $T_{кип} = 170–172^{\circ}C/3–4$ мм. $n_D^{20} = 1.5381$, $d_4^{20} = 1.099$ г/см³.

¹H ЯМР-спектр (CDCl₃; δ , м.д.): 3.47 (2H, д, $J = 6$ Hz, $-\underline{CH}_2-CH=CH_2$); 4.65 (2H, с, N–CH₂–Ar); 5.13–5.19 (2H, м, $-\underline{CH}_2-CH=CH_2$); 5.40 (2H, с, N–CH₂–O); 6.03–6.16 (1H, м, CH=); 6.95–7.44 (7H, аром). ¹³C ЯМР-спектр: 34.01; 50.05; 55.72; 82.39; 115.66; 119.73; 120.36; 125.88; 127.57; 128.22; 129.21; 137.10; 138.44; 152.00.

ИК-спектр (см^{–1}): 769 (1,2,3-зам. аром. кольцо); 819 (1,4-зам. аром. кольцо); 3072 (C–H-аром); 1491, 1463, 1374, 2894 (CH₂); 2849, 946 (C–H кратной

связи аллильного фрагмента); 1638 (C=C-аллил); 1590 (C=C-аром); 1220 (C–O); 1157 (C–N); 526 (Br).

Найдено, %: C 61.81; H 4.86; N 4.22. Вычислено $C_{17}H_{16}BrNO$, %: C 61.83; H 4.88; N 4.24.

Соединения **2a–f** – вязкие жидкости оранжевого и желтого цветов с характерным запахом; не смешиваются с водой, но хорошо растворяются в органических растворителях (ацетон, бензол, CCl₄, CHCl₃).

Соединения **3a–f** получены пропусканием HBr через соединения **2a–f** при комнатной температуре в среде 15 мл бензола (схема). HBr получали реакцией KBr (ЗАО «Вектон») с 98% H₂SO₄ (ЗАО «Вектон»). По окончании реакции полученные четвертичные аммонийные соли **3a–f** отфильтровывали, неоднократно промывали бензолом и сушили под глубоким вакуумом. Они представляют собой твердые вещества светло-желтого (**3a–e**) и зеленого цветов (**3f**), хорошо растворимые в воде и спиртах.

8-Аллил-3-пропил-3,4-дигидро-2Н-бензо[е]-[1,3]оксазин-3-ий бромид (3a) получен взаимодействием 5 г (0.023 моль) **2a** с HBr, полученного реакцией 4.1 г (0.035 моль) KBr с 98% H₂SO₄. Выход 76%, $T_{пл} = 145^{\circ}C$. Найдено, %: C 56.34; H 6.71; N 4.69. Вычислено $C_{14}H_{20}NOBr$, %: C 56.43; H 6.75; N 4.71.

ИК-спектр (см^{–1}): 751 (тризамещенное ароматическое кольцо); 3355 (N⁺–H); 1471, 1318, 2937, 2779 (CH₂, CH₃); 1642 (C=C-аллил); 1597 (C=C-аром); 2838, 914 (C–H кратной связи аллильного фрагмента); 1267 (C–O); 1194 (C–N).

8-Аллил-3-гексил-3,4-дигидро-2Н-бензо[е]-[1,3]оксазин-3-ий бромид (3b) получен реакцией 5 г (0.019 моль) **2b** с HBr, который получен взаимодействием 3.5 г (0.028 моль) KBr с 98% H₂SO₄. Выход 78%, $T_{пл} = 149^{\circ}C$. Найдено, %: C 59.81; H 7.71; N 4.11. Вычислено $C_{17}H_{26}NOBr$, %: C 59.99; H 7.70; N 4.13.

ИК-спектр (см^{–1}): 748 (тризамещенное ароматическое кольцо); 3330 (N⁺–H); 1467, 1376, 1335, 2924, 2557, 2400 (CH₂, CH₃); 1650 (C=C-аллил); 1595 (C=C-аром); 2855, 979 (C–H кратной связи аллильного фрагмента); 1242 (C–O); 1213 (C–N).

8-Аллил-3-октил-3,4-дигидро-2Н-бензо[е]-[1,3]оксазин-3-ий бромид (3c) получен на основе 5 г (0.017 моль) **2c** с HBr. HBr получен реакцией 3.1 г (0.025 моль) KBr с 98% H₂SO₄. Выход 75%,

$T_{пл} = 135^{\circ}\text{C}$. Найдено, %: С 61.88; Н 8.18; N 3.77. Вычислено $\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{NOBr}$, %: С 61.95; Н 8.21; N 3.80.

ИК-спектр (см^{-1}): 748 (тризамещенное ароматическое кольцо); 3235 (N^+-H); 1466, 1376, 1422, 2926, 2854 (CH_2, CH_3); 1639 ($\text{C}=\text{C}$ -аллил); 1593 ($\text{C}=\text{C}$ -аром); 2854, 979 ($\text{C}-\text{H}$ кратной связи аллильного фрагмента); 1263 ($\text{C}-\text{O}$); 1202 ($\text{C}-\text{N}$).

8-Аллил-3-фенил-3,4-дигидро-2Н-бензо[е]-[1,3]оксазин-3-ий бромид (3d) получен реакцией 5 г (0.02 моль) **2d** с HBr (газ) (бромоводород получен реакцией 3.6 г (0.03 моль) KBr («Karmalab») с серной кислотой (98%) («Karmalab»)). Выход 69%, $T_{пл} = 169^{\circ}\text{C}$. Найдено, %: С 61.36; Н 5.41; N 4.15. Вычислено $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{NOBr}$, %: С 61.46; Н 5.46; N 4.22.

ИК-спектр (см^{-1}): 692 (монозамещенное ароматическое кольцо); 751 (тризамещенное ароматическое кольцо); 3282 (N^+-H); 1464, 2892 (CH_2); 1650 ($\text{C}=\text{C}$ -аллил); 1594 ($\text{C}=\text{C}$ -аром); 2847, 993, 913 ($\text{C}-\text{H}$ кратной связи аллильного фрагмента); 1196 ($\text{C}-\text{O}$); 1072 ($\text{C}-\text{N}$).

8-Аллил-3-бензил--3,4-дигидро-2Н-бензо[е]-[1,3]оксазин-3-ий бромид (3e) получен реакцией 5 г (0.019 моль) **2e** с HBr , полученного взаимодействием 2.24 г (0.019 моль) с KBr («Karmalab») с серной кислотой (98%) («Karmalab»)). Выход 92%. $T_{пл} = 155^{\circ}\text{C}$. Найдено, %: С 62.39; Н 5.78; N 4.01. Вычислено $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{NOBr}$, %: С 62.44; Н 5.82; N 4.05.

ИК-спектр (см^{-1}): 699 (монозам. аром. кольцо); 746 (тризам. аром. кольцо); 2516 (N^+-H); 1462, 1377 (CH_2); 919 ($\text{C}-\text{H}$ кратной связи аллильного фрагмента); 1637 ($\text{C}=\text{C}$ -аллильного фрагмента); 1594 ($\text{C}=\text{C}$ -аром); 1200 ($\text{C}-\text{O}$); 1098 ($\text{C}-\text{N}$); 491 (Br^-).

8-Аллил-3-(4-бромфенил)-3,4-дигидро-2Н-бензо[е]-[1,3]оксазин-3-ий бромид (3f) получен реакцией 5 г (0.015 моль) **2f** с HBr , полученного взаимодействием 1.8 г (0.019 моль) с KBr («Karmalab») с серной кислотой (98%), («Karmalab»)). Выход 89%, $T_{пл} = 125^{\circ}\text{C}$. Найдено, %: С 49.49; Н 4.11; N 3.48. Вычислено $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{Br}_2\text{NO}$, %: С 49.66; Н 4.17; N 3.41.

ИК-спектр (см^{-1}): 751 (тризам. аром. кольцо); 840 (1,4-дизам. аром. кольцо); 2507 (N^+-H); 1466 (CH_2); 916 ($\text{C}-\text{H}$ кратной связи аллильного фрагмента); 1639 ($\text{C}=\text{C}$ -аллильного фрагмента); 1593 ($\text{C}=\text{C}$ -аром); 1194 ($\text{C}-\text{O}$); 1012 ($\text{C}-\text{N}$); 517 (Br); 421 (Br^-).

С целью выявления антикоррозионных свойств соединений **2a-f** и **3a-f** при температуре 25°C были проведены различные эксперименты в водно-солевых средах, содержащих 3% NaCl и углеводороды (керосин) (при соотношении керосин : вода = 1 : 9 об. %), насыщенных сероводородом по методике [17]. Испытания проводили на пластинках из нелегированной стали марки Ст. 3, которые предварительно очищали наждачной бумагой, обезжиривали ацетоном, промывали спиртом и дистиллированной водой, сушили и взвешивали на аналитических весах. Измеряли площадь поверхности пластинки (для проведения последующих вычислений). Концентрация испытуемых соединений 50–150 мг/л. Оценку эффективности синтезированного нами соединения проводили по потере массы стальной пластинки за 5 ч (в сравнении с данными, полученными без какого-либо ингибитора в одинаковых условиях) и вычисляли скорость коррозии (K , $\text{г/м}^2 \text{ ч}$) и степень защиты стали от коррозии (Z , %):

$$K = \frac{m_1 - m_2}{S\tau},$$

где m_1 – масса пластинки до испытания, г; m_2 – масса пластинки после испытания, г; S – площадь поверхности пластинки, м^2 ; τ – время, ч;

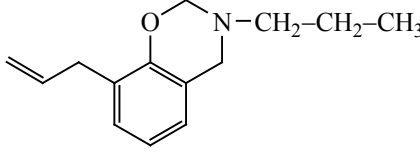
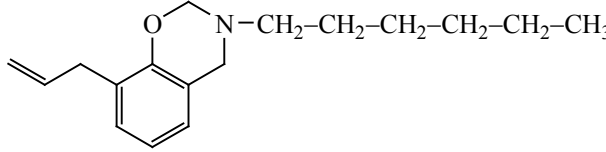
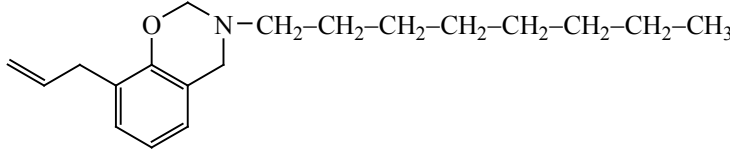
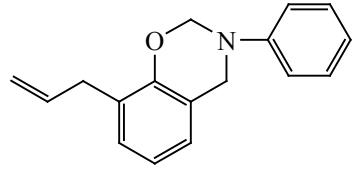
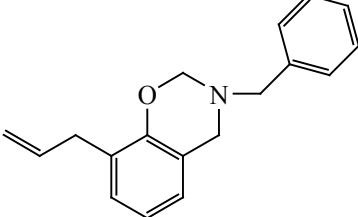
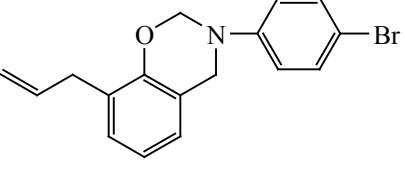
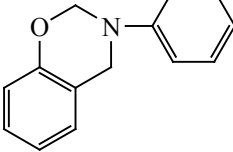
$$Z = \frac{k_1 - k_2}{k_1} \times 100,$$

где k_1 – скорость коррозии без ингибитора, $\text{г/м}^2 \cdot \text{ч}$; k_2 – скорость коррозии в присутствии ингибитора, $\text{г/м}^2 \cdot \text{ч}$.

Эффективность подавления роста СВБ испытуемых четвертичных аммонийных солей (**3a-f**) определяли по известной методике [18]. Согласно методике, испытуемые реагенты вводили в различных концентрациях (50, 100, 150, 200 мг/л) в водную среду, инокулированную накопительной культурой СВБ (титр СВБ 10^8 клеток в 1 мл), выделенных из промышленных вод №3669 нефтяного месторождения «Бибигейбатнефть».

Наличие микроорганизмов определяли путем посева пробы пластовой воды в селективную сре-

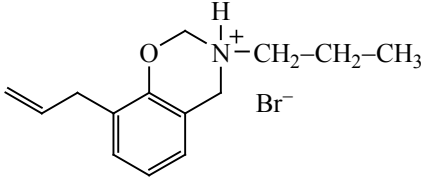
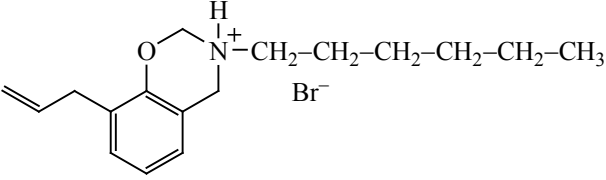
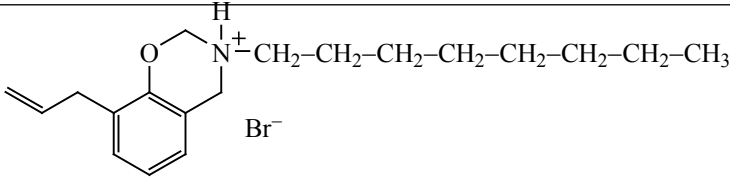
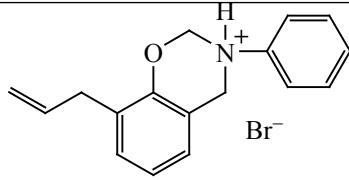
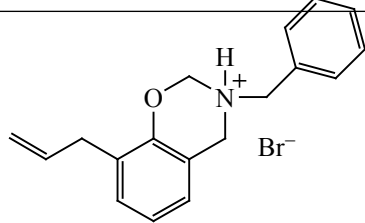
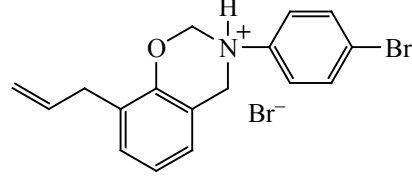
Таблица 1. Результаты антикоррозионных испытаний соединений **2a–f** в водно-солевой-углеводородной среде, насыщенной сероводородом

№	Соединения	Концентрация, мг/л	K, г/м ² ·ч	Z, %
2a		100	2.1720	51.3
		150	1.9802	55.6
2b		100	1.6368	63.3
		150	0.8940	79.9
2c		100	1.5119	66.1
		150	0.7651	82.8
2d		50	1.5592	65.0
		100	0.7209	83.8
		150	0.3897	91.3
2e		50	0.8295	81.4
		100	0.4906	89.0
		150	0.3129	93.0
2f		50	0.5352	88.0
		100	0.4460	90.0
		150	0.2480	94.4
2g		150	2.2166	50.3
	Без ингибитора	—	4.46	—

ду Постгейта Б методом серийных разведений. Оценку биоцидных свойств веществ в отношении планктонных бактерий СВБ проводили на осно-

вании испытаний их растворов с концентрацией 50, 100, 150 и 200 мг/л. Для этого были взяты 8 (восемь) стерильных стеклянных флаконов объе-

Таблица 2. Результаты антикоррозионных испытаний соединений **3a–f** в водно-солевой-углеводородной среде, насыщенной сероводородом

	Соединения	Концентрация, мг/л	K, г/м ² ·ч	Z, %
3a		50	1.6234	63.6
		100	1.2934	71.0
3b		50	1.3826	69.0
		100	0.8920	80.0
3c		50	1.6769	62.4
		100	0.7804	82.5
3d		50	0.6289	85.9
		100	0.2944	93.4
3e		50	0.4460	90.0
		100	0.2007	95.5
3f		50	0.3523	92.1
		100	0.1383	96.9
	Без ингибитора	–	4.46	–

мом 100 мл в шесть из которых вводили по 2 мл водного раствора каждого из веществ **3a–f**. Для контрольного опыта в 7-ю ампулу добавляли 2 мл дистиллированной воды, а в 8-ю ампу-

лу – 2 мл этанола. В каждую из этих стеклянных емкостей была добавлена проба пластовой воды, отобранная из скважины № 3669 НГДУ «Бибигейбатнефть», содержащая 10⁸ об/мл

Таблица 3. Результаты бактерицидных исследований соединений **3a–f** (концентрация 200 мг/л)

Соединение	N, клетки СББ/мл	S, %
Дистиллированная вода (контроль)	10 ⁸	–
Морфолин (для сравнения)	10 ⁵	37.5
3a	10 ¹	87.5
3b	10 ²	75.0
3c	10 ⁵	37.5
3d	10 ⁴	50.0
3e	10 ¹	87.5
3f	10 ⁰	100.0

Таблица 4. Результаты бактерицидных исследований соединений **3a, e, f**

Соединение	Концентрация соединений 3a, 3e, 3f , мг/л					
	50		100		150	
	клетки СББ/мл	S, %	клетки СББ/мл	S, %	клетки СББ/мл	S, %
Дистиллированная вода	10 ⁸	–	10 ⁸	–	10 ⁸	–
3a	10 ⁴	50.0	10 ³	62.5	10 ¹	87.5
3e	10 ⁵	37.5	10 ³	62.5	10 ²	75.0
3f	10 ³	62.5	10 ¹	87.5	10 ⁰	100.0

бактерий SRB до измерительной линии. Количество СББ определяли путем закрытия горлышка флаконов и их тщательного перемешивания, а через 24 ч из каждого флакона отбирали по 1 мл и методом серийных разведений высевали в среду Постгейта Б и инкубировали в термостате при 30±2°C в течение 30 дней. Во избежание ошибок в ходе эксперимента тесты проводились три раза. Степень уничтожения бактерий веществами определяется выражением:

$$S = \frac{(\log N_0 - \log N_{\text{инг}})}{\log N_0} \times 100,$$

где N_0 , $N_{\text{инг}}$ – количество бактерий в исходном и исследуемых пробах соответственно.

Для сравнения исследуемых соединений в качестве эталона была взята известная бактерицидная присадка – морфолин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Наличие в структурах соединений **2a–f** и **3a–f** фрагментов с кратной связью, N-замещенных функциональных заместителей, четвертичных ам-

мониевых групп и Вг-анионов позволяет их рассматривать в качестве потенциальных ингибиторов коррозии, биоцидов при нефтедобыче и т.д. [4–10].

Поэтому, преследовалась цель, исследовать соединения **2a–f** и **3a–f** в качестве ингибиторов коррозии стали Ст. 3 в водно-солевой-углеводородной среде, насыщенной сероводородом, при температуре 25°C и времени 5 ч. Результаты исследований приведены в табл.1 и 2.

Из табл. 1 видно, что исследуемые 1,3-бензоксазины **2a–f** в концентрациях 50, 100 и 150 мг/л обладают ингибирующими свойствами в кислой углеводородной среде. Наиболее высокой ингибирующей активностью обладают соединения **2d, e, f** с ароматическим заместителем (при концентрации их 150 мг/л степень защиты достигает 94%). Среди 1,3-бензоксазинов с алкильными заместителями наиболее высокой степенью защиты обладает **2c**, содержащий в структуре октильный заместитель (при концентрации его 150 мг/л степень защиты составляет 82.8%).

С целью выявления влияния кратной аллильной связи на антикоррозионные свойства исследуемых соединений **2a–f**, был синтезирован 1,3-бенз-

оксазин (**2g**) (для сравнения) по идентичной методике на основе фенола, формальдегида и анилина, и исследован в качестве ингибитора сероводородной коррозии стали в концентрации 150 мг/л. Показано, что исследуемое соединение без аллильного заместителя в концентрации 150 мг/л оказывает ингибирующее действие 50.3%.

Учитывая высокие ингибирующие свойства бензоксазинов с ароматическим заместителем (**2d, e, f**), представлялась цель исследовать антикоррозионные свойства их при сравнительно низкой концентрации (50 мг/л) (табл. 1). Выявлено, что исследуемые соединения **2d, e, f** при указанной концентрации обладают степенью защиты 65, 81 и 88% соответственно.

Из табл. 2 видно, что при переходе с 1,3-бензоксазинов **2a–f** к их аммонийным солям **3a–f** наблюдается увеличение ингибирующей активности соединений. Это, в первую очередь, вероятно, связано с их растворимостью в воде, а также наличием аниона брома. Так, как и в случае 1,3-бензоксазинов **2a–f** при исследовании аммонийных солей **3a–f** наблюдается аналогичная закономерность ингибирующей активности соединений, т.е. на их защитные свойства и в этом случае наблюдается влияние заместителей в бензоксазиновом цикле. Это можно объяснить их высокими хемосорбционными свойствами на стали Ст. 3.

Соединения **3a–f** были также исследованы в качестве реагентов для подавления роста СВБ. Результаты исследования соединений **3a–f** при концентрации 200 мг/л (табл. 3) показали, что они обладают бактерицидными свойствами против роста СВБ. Как видно из результатов исследований (табл. 3) наиболее высокой степенью подавления роста СВБ (100%) обладает **3f**, содержащий в структуре помимо аниона брома и других функциональных групп, N-замещенный бромфенильный фрагмент. Сравнительно низкой бактерицидной активностью (~37%) обладает **3c** с длинным N-октильным заместителем, который по активности почти соответствует показателям известной бактерицидной присадки – морфолина, используемого для сравнения.

Из результатов исследований (табл. 3) видно, что сравнительно высокой активностью (87.5–100%) обладают соединения **3a, 3e** и **3f**. Поэтому, преследовалась цель исследовать указанные соединения при более низких концентрациях (50, 100 и

150 мг/л). Результаты исследований приведены в табл. 4. Показано, что степень подавления соединений **3a, 3e** и **3f** при концентрации 50 мг/л составляет соответственно 50, 37.5 и 62.5%, при 100 мг/л – 62.5, 87.5%, а при 150 мг/л – 87.5, 75 и 100%. Результаты исследований дают возможность отнести их к эффективным реагентам, могущих найти применение в нефтедобывающей промышленности.

Результаты исследований показали, что исследуемые 1,3-бензоксазины обладают одновременно ингибирующими и бактерицидными свойствами и, можно сказать, что по свойствам не уступают показателям используемых традиционных ингибиторов и бактерицидов [13, 19], а во многих случаях и превосходят их [20–22]. Например, ингибитор сероводородной коррозии – гетероциклическое соединение 1,3-диамил-5-аминобензоил-6-метилурацил предлагается использовать в концентрации 200 мг/л. В этом случае степень защиты составляет 95.6% [20]. С другой стороны, разработанный ингибитор «Нефтегаз-2010», обладающий одновременно антикоррозионными и бактерицидными свойствами, расходуется в больших количествах (500 мг) [22] и т.д.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, проведенные исследования по получению ряда органических соединений – производных 2-аллилфенола, содержащих в структурах аллильный, бензоксазиновый фрагменты и другие функциональные заместители, а также их исследованию в качестве ингибиторов коррозии и реагентов против роста СВБ при нефтедобыче, позволяют сделать вывод об их полифункциональных свойствах и возможности применения их в нефтяной отрасли.

В настоящее время потребность подобных соединений непрерывно увеличивается. Ингибиторы, используемые при добыче нефти и газа, должны обладать также и бактерицидными свойствами, что позволяет предотвращать биокоррозию используемого оборудования и увеличить срок их службы.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда развития науки при Президенте Азербайджана.

жанской Республики (Грант № EIF/MQM/Elm-Tehsil-1-2016-1(26)-71/01/3).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРЕ

Мехтиева Г.М. – к.х.н., науч. сотр. лаборатории «Химия алкенилфенолов», ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4293-6555>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Arya A.K., Jain R., Bisht S. Corrosion inhibitors in oil and gas industry – A critical review // Tailored Function mat. 2022. V. 15. P. 355–369. https://doi.org/10.1007/978-981-19-2572-6_27
2. Al-Azzawi W.K., Salih S.M., Hamood A.F., Al-Azzawi R.K., Kzar M.H., Jawoosh H.N., Shakier L.M., Al-Amiery A., Kadhum A.A.H., Isahak W.N.R.W., Takriff M.S. Adsorption and theoretical investigations of a Schiff base for corrosion inhibition of mild steel in an acidic environment // Int. J. Corros. Scale Inhib. 2022. V. 11. № 3. P. 1063–1082. <https://www.researchgate.net/publication/363117177>
3. Chapagain A., Acharya D., Das A.K., Chhetri K., Oli H.B., Yadav A.P. Alkaloid of rhynchostylis retusa as green inhibitor for mild steel corrosion in 1 M H₂SO₄ solution // Electrochem 2022. V. 3. P. 211–224. <https://doi.org/10.3390/electrochem3020013>
4. Mehdiyeva G.M., Bairamov M.R., Hosseinzadeh Sh.B., Hasanova G.M. Allylphenoxypiperidinium halides as corrosion inhibitors of carbon steel and biocides // Turk J Chem. 2020. V. 44. № 3. P. 670–686. <https://doi.org/10.3906/kim-2001-23>
5. Mekhtieva G.M., Magerramov A.M., Bairamov M.R., Agaeva M.A., Khoseinzade Sh.B., Gasanova G.M. Alkenylphenol-based pyridinium salts as hydrogen sulfide corrosion inhibitors and agents for inhibiting the growth of sulfate-reducing bacteria in oil production // Petrol. Chemistry, 2015. V. 55. № 3. P. 247–251. <https://doi.org/10.1134/S0965544115030081>
6. Алтунина Л.К., Кувишинов В.А. Физико-химические методы увеличения нефтеотдачи залежей высоковязких нефтей: проблемы и решения / Матер. XVIII Менд. Съезда. Москва. 2007. Т. 4. С. 496.
7. Назина Т.Н., Соколова Д.Ш., Бабич Т.Л., Семенова Е.М., Ершов А.П., Биджиев С.Х., Борзенков И.А., Полтараус А.Б., Хисамеддинов М.Р., Тоурова Т.П. Микроорганизмы низкотемпературных месторождений тяжелой нефти (Россия) и возможности их применения для вытеснения нефти // Микробиология. 2017. Т. 86. № 6. С. 748–761 [Nazina T.N., Sokolova D.Sh., Babich T.L., Semenova E.M., Ershov A.P., Bidzhiev S.Kh., Borzenkov I.A., Poltaraus A.B., Khisametdinov M.R., Tourova T.P. Microorganisms of low-temperature heavy oil reservoirs (Russia) and their possible application for enhanced oil recovery // Microbiology. 2017. V. 86. № 6. P. 773. <https://doi.org/10.1134/S0026261717060121>].
8. Левашова В.И., Мудрик Т.П. Реагенты для подавления роста сульфатвосстанавливающих бактерий // Нефтехимия. 2008. Т. 48. № 4. С. 479–483 [Levashova V.I., Pirogov N.V. Reagents for the suppression of growth of sulfate-reducing bacteria // Petrol. Chemistry. 2008. V. 48. № 6. P. 484–489. <https://doi.org/10.1134/S0965544108060145>].
9. Кудрявцев Д.Б., Пантелеева А.Р., Юргина А.В., Волошина А.Д. Антикоррозионное действие и противомикробные свойства бромидов алкилдиметил-(гидроксилалкил)аммония // Нефтехимия. 2011. Т. 51. № 4. С. 303–308 [Kudryavtsev D.B., Pantleeva A.R., Yurina A.V., Voloshina A.D., Lukashenko S.S., Zobov V.V., Khodyrev Yu.P., Mirgorodskaya A.B., Zakharova L.Ya. Anticorrosive effects and antimicrobial properties of alkyl dimethyl(hydroxyalkyl) ammonium bromides // Petrol. Chemistry. 2011. V. 51. № 4. P. 293–298. <https://doi.org/10.1134/S096554411103008X>].
10. Нафикова Е.В., Левашова В.И., Дегтярь Т.Ф. Синтез бактерицидов и ингибиторов сероводородной коррозии на основе диэтиламина, гидрохлорида пиперилена и изопрена // Нефтехимия. 2011. Т. 51. № 5. С. 397–400 [Nafikova E.V., Levashova V.I., Dekhtyar T.F. Synthesis of bactericides and inhibitors of hydrogen sulfide corrosion from diethylamine and piperylene and isoprene hydrochlorides // Petrol. Chemistry. 2011. V. 51. № 5. P. 391–294. <https://doi.org/10.1134/S0965544111050112>].
11. Велиев М.Г., Чалабиева А.З., Везирова И.А., Шатирирова М.И., Гаджиева М.И. Функциональные производные ацетилена как реагенты для подавления роста сульфатвосстанавливающих бактерий при нефтедобыче // Нефтехимия. 2010. Т. 50. № 6. С. 492–496 [Veliev M.G., Chalabieva A.Z., Vezirova I.A., Shatirova M.I., Gadzhieva M.I. Functional derivatives of acetylene as reagents for inhibiting the growth of sulfate-reducing bacteria in oil production // Petrol. Chemistry. 2010. V. 50. № 5. P. 484–488. <https://doi.org/10.1134/S0965544110060137>].
12. Дидух А.Г., Нефедов А.Н., Бондарь Г.П., Елеусизова Э.Д., Абдухалыков Д.Б., Ивашов Н.А., Шокатаева Д.Х. Исследование влияния ингибиторов коррозии на скорость коррозии металла и микробиологические

- показатели ингибирующего раствора // Ингибиторы коррозии. 2017. Т. 36. № 1. С. 32–36.
13. *Исмаилов О.Д.* Исследование причин коррозии нефтепромышленного оборудования и разработка ингибиторов-бактерицидов на основе имидазолинов // SOCAR Proceedings. 2019. № 4. Р. 61–66. <https://doi.org/10.5510/OGP20190400412>
 14. *Мехтиева Г.М.* Синтез и антимикробная активность 3-замещенных 8-пропенилбензо[e][1,3]оксазинов // Журн. прикладной химии. 2021. Т. 95. № 2. С. 253–259 [*Mehdiyeva G.M.* Synthesis and antimicrobial activity of 3-substituted 8-propenylbenzo[e][1,3]-oxazines // Russian J. of Applied Chemistry. 2021. V. 95. № 2. Р. 277–283. <https://doi.org/10.1134/S1070427222020070>].
 15. *Burke W.J.* 3,4-Dihydro-1,3,2-H-benzoxazines. reaction of p-substituted phenols with N,N-dimethylolamines // J. Am. Chem. Soc. 1949. V. 71. Р. 609–611.
 16. *Burke W.J., Bishop J.L., Glennie E.L.M., Bauer W.N.* A new aminoalkylation reaction. Condensation of phenols with dihydro-1,3-oxazines // J. of Org. Chemistry. 1965. № 30. Р. 3423–3427. <https://doi.org/10.1021/jo01021a037>
 17. *Магеррамов М.Р., Байрамов М.Р., Хосеинзаде Ш.Б., Агаева М.А., Мехтиева Г.М., Алиева С.Г.* Синтез ингибиторов сероводородной коррозии для нефтедобычи // Нефтехимия. 2013. Т. 53. № 6. С. 473–475 [*Magerramov A.M., Bairamov M.R., Khoseinzade Sh.B., Agaeva M.A., Mekhtieva G.M., Aliyeva S.G.* Synthesis of hydrogen sulfide corrosion inhibitors for oil production // Petrol. Chemistry. 2013. V. 53. № 6. Р. 423–425. <https://doi.org/10.1134/S0965544113060121>].
 18. Методика контроля микробиологической зараженности нефтепромышленных вод и оценка защитного и бактерицидного действия реагентов. РД 39-0147-103-350-89 // ВНИИСПТнефть, Уфа, 1989, 21 с.
 19. *Миргородская А.Б., Лукашенко С.С., Яцкевич Е.И., Кулик Н.В., Волошина А.Д., Кудрявцев Д.Б., Пантелеева А.Р., Зобов В.В., Захарова Л.Я., Коновалов А.И.* Агрегационное поведение, антикоррозионное действие и противомикробная активность бромидов алкилметилморфолина // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2014. Т. 50. № 4. С. 434–439. <https://doi.org/10.7868/S0044185614040111>
 20. *Мустафин А.Г., Хуснитдинов Р.Н., Фаттахов А.Х., Гимадиева А.Р., Абдрахманов И.Б.* Способ защиты стали от сероводородной коррозии // Заявка на изобретение № 2543018 С1 РФ. 2015. Бюлл. изобретений № 6. 27.02.2015.
 21. *Дубинская Е.В., Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е.* Ингибиторная защита стали в сероводородных средах // Вестник ТГУ. 2013. Т. 18. № 5. С. 2814–2822.
 22. *Азимов Н.А., Ахмедова А.В., Газиева Р.К., Ибрагимова Г.Б.* Применение бактерицид-ингибитора серии «НЕФТЕГАЗ» для защиты от микробиологической коррозии подземного оборудования обводненных скважин месторождения «Нефтяные камни» // PROCEEDINGS. 2015. № 1. С. 40–45. <https://doi.org/10.5510/OGP20150100232>

ЭПР-СПЕКТРОСКОПИЯ В ГЕОХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ АСФАЛЬТЕНОВ НЕФТЕЙ МЕСТОРОЖДЕНИЙ РЕСПУБЛИКИ ТАТАРСТАН

© 2023 г. Ю. М. Ганеева¹, Т. Н. Юсупова¹, Е. Е. Барская^{1,*},
Е. С. Охотникова¹, В. И. Морозов¹

¹ Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН,
Казань, 420029 Россия

*E-mail: barskaya@iopc.ru

Поступила в редакцию 28 июня 2022 г.

После доработки 15 февраля 2023 г.

Принята к публикации 27 апреля 2023 г.

Проанализированы данные ЭПР-спектров асфальтенов ряда нефтей девонских и карбоновых отложений Южно-Татарского свода Республики Татарстан (РТ), характеризующихся низким содержанием ванадия, а также ванадиеносных нефтей карбоновых отложений Мелекесской впадины РТ. Для асфальтенов девонских нефтей установлен прямой тренд зависимости содержания свободного стабильного радикала (ССР) от содержания ванадиловых комплексов (ВК), для асфальтенов карбоновых нефтей – обратный тренд. Учитывая выявленный ранее обратный тренд для асфальтенов высоковязких нефтей, обогащенных ванадием, сделано предположение, что противоположные направления связей ССР от ВК (прямое и обратное) могут свидетельствовать о различных структурах асфальтеновых молекул в нефтях с разным содержанием ванадия и, соответственно, о различных источниках и условиях формирования нефтяных залежей. Выявлены особенности ЭПР-характеристик асфальтенов керновых и добываемых нефтей, а также нефтей девонских и карбоновых отложений.

Ключевые слова: асфальтены, ЭПР-спектроскопия

DOI: 10.31857/S002824212302003X, **EDN:** HJTWGX

Асфальтены – высокомолекулярные соединения, построенные из полициклических ароматических или нафтеноароматических ядер с алкильными цепями, гетероатомами (O, N, S) и металлокомплексами, которые согласно отечественным ГОСТам и международным стандартам (ГОСТ 32269-2013, ASTM 4124, IP 143/90, ASTM D 6560) выделяются из нефти по признаку растворимости: нерастворимы в *изо*-октане или *n*-гептане, но растворимы в ароматических углеводородах [1, 2].

Асфальтены – важная составная часть нафтидов. По мнению И.Н. Евдокимова [3], сделавшего свои заключения на основании обзора современных (на период 2000–2008 гг.), но не утративших своей актуальности в настоящее время, публикаций, молекулярная масса нефтяных асфальтенов составляет

650–800 а.е.м., размер молекул – 1.56–2.36 нм; количество ароматических колец в полициклическом конденсированном ядре – 6–10; количество нафтеновых колец – 2–3. Содержание гетероэлементов составляет до 7.3 мас. % [2]. Согласно современным представлениям, асфальтены в нефти находятся в виде супрамолекулярных структур различных иерархий (стабильные наноагрегаты или их кластеры) [4]. Благодаря пористой структуре асфальтеновые надмолекулярные образования способны, захватывать, а благодаря развитой поверхности, и адсорбировать соединения определенных размеров и структур из окружающей среды (мальтенов) [5].

Самая распространенная гипотеза происхождения асфальтенов в нефти заключается в том, что нефтяные асфальтены представляют собой крупные

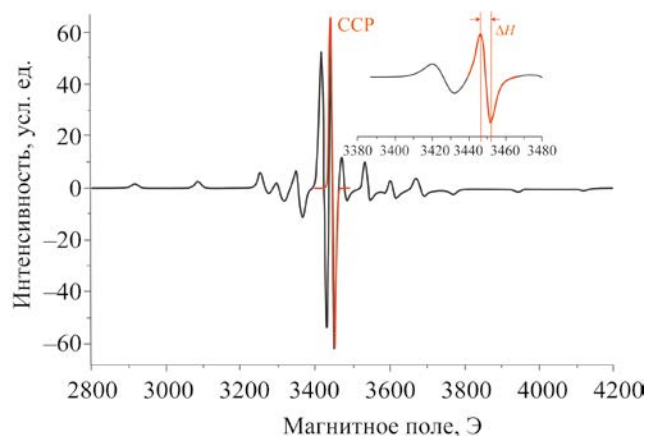


Рис. 1. ЭПР-спектр нефтяных асфальтенов.

растворимые фрагменты керогена, претерпевшие катагенетические трансформации в процессе образования нефти [2]. В этом плане поиск генетических корреляций в ряду «асфальтены битумоидов – асфальтены нафтидов» совершенно оправдан. Существует также мнение, что первичная нефть не содержит асфальтенов и их появление в нефти является результатом процессов гипергенеза [6]. По мнению А.Э. Конторовича и Л.С. Борисовой [7], в природе возможна реализация этих двух вышеперечисленных механизмов образования асфальтенов.

Спектроскопия ЭПР – эффективный метод исследования строения парамагнитных частиц и динамики их локального окружения в различных средах. Основной вклад в парамагнетизм нефтяных систем вносят асфальтены [8–10], типичный ЭПР-спектр которых представлен на рис. 1. Применение метода ЭПР при исследовании нефтей традиционно связано с регистрацией перекрывающихся сигналов двух типов: интенсивного синглета от ССР (неспаренных электронов, делокализованных по полисопряженным ароматическим системам) и многокомпонентного спектра от ВК, если они присутствуют в нефти, являющегося следствием сверхтонкого взаимодействия (СТВ) неспаренного $3d^1$ электрона со спином $7/2$ ядра ^{51}V .

Для изучения химии и геохимии асфальтенов и нефти используются сигналы как от ССР [9–14], так и от ВК [15–22]. По ширине сигнала ССР (ΔH) оценивается «укомплектованность» асфальтеновой

молекулы [10]: чем уже спектральная линия, тем более укомплектованными являются асфальтены.

Изучению взаимосвязи ССР и ВК в нефтях и асфальтенах уделено особое внимание в работах [23–38]. По мнению авторов [26, 38] соотношение интенсивностей пика ВК к пику ССР на ЭПР спектре нефти, названное показателем θ , является индивидуальной характеристикой нефти отдельной залежи и характеризует процессы ее образования.

Ф.Г. Унгером с сотр. [31] предложен так называемый параметр нефтяной индивидуальности L , рассчитываемый как отношение интенсивности пика ССР к пику сигнала ВК на ЭПР спектре нефти. На основании исследования большого количества проб нефтей из разновозрастных отложений разных регионов России было показано, что в девонское время величина L была высокой в связи с малым количеством парамагнитных ванадиловых комплексов в этих нефтях. Нефти каменноугольного периода характеризуются высоким содержанием ванадия, в связи с чем величина L для карбоновых нефтей снизилась до значений порядка единиц-десятков. Количество ванадия в пермских нефтях по сравнению с каменноугольными снова снизилось, и величина L для пермских нефтей находится между значениями этого параметра для девонских и каменноугольных нефтей.

Авторы [27, 29] при исследовании тяжелых высокосернистых нефтей месторождений Ульяновской области указывают на существование обратной зависимости между содержанием ВК и ССР, которую объясняют образованием устойчивых парамагнитных комплексов ВК с фрагментами асфальтенов, содержащими ССР.

Р.А. Галимов в своей работе [28] на основании исследования тяжелых нефтей и природных битумов разновозрастных отложений Татарстана, Западной Сибири, Казахстана, Таджикистана, Азербайджана и Узбекистана выявил обратную зависимость интенсивностей между содержанием ССР ($I_{\text{ССР}}$) и ВК ($I_{\text{ВК}}$) в асфальтенах и показал, что усиление радикального парамагнетизма сопровождается симбатным снижением парамагнетизма ВК. Выявленная взаимосвязь объяснялась окислительно-восстановительным равновесием в асфальтенах. Сделан вывод, что в качестве геохимического показателя для «паспортизации нефтей» соотношение интенсивностей $I_{\text{ССР}}/I_{\text{ВК}}$ в асфальте-

нах является постоянной величиной для каждой нефти, что позволяет рекомендовать его в качестве геохимического показателя для паспортизации нефтей.

М.Р. Якубов [23]. для нефтей разновозрастных отложений, различающихся по содержанию ванадия и выходу асфальтенов, выявил прямую зависимость содержания ССР от содержания ВК, подтвердил обратную зависимость содержания ССР от содержания ВК для асфальтенов, и показал, что в асфальтенах нефтей более древних отложений содержание ССР повышено, а содержание ВК понижено. Кроме того, отношение содержания ССР к содержанию ВК в асфальтенах, как и в нефтях, коррелирует с возрастом вмещающих отложений, что, по мнению автора, позволяет использовать ЭПР-данные асфальтенов для идентификации нефтей разновозрастных отложений.

В работе М.И. Тагирзянова [32] приведены данные ЭПР-спектроскопии, из которых следует, что асфальтены нефтей разного геологического возраста характеризуются различным содержанием и соотношением парамагнитных центров разной природы и что максимум содержания ВК и минимум содержания ССР приходится на асфальтены нефтей среднего карбона. При исследовании асфальтенов из нефтей Волго-Уральского региона, обогащенных ванадием, им также выявлена обратная зависимость содержания ССР от ВК в них. По мнению автора, тенденция к обратной зависимости содержания свободных радикалов от содержания ванадиловых комплексов в асфальтенах таких нефтей преимущественно обусловлена изменением соотношения полиароматической и нафтено-алифатической частей в составе усредненной структуры асфальтенов ванадиеносных нефтей, а именно, уменьшением первой и увеличением второй. При этом для асфальтенов из девонских отложений автор зафиксировал тренд прямой зависимости содержания ВК от содержания ССР [1, 32].

М.Р. Якубовым [33, 39] высказано предположение, что различия в величине показателя ССР/ВК для асфальтенов нефтей разновозрастных отложений обусловлены особенностями их состава и структуры. Асфальтены девонских нефтей представляют собой концентрат поликонденсированных ароматических блоков (высокая степень конденсированности) с относительно низким со-

держанием гетероатомных компонентов и металлокомплексов, в то время как асфальтены карбоновых нефтей, напротив, характеризуются меньшим числом поликонденсированных ароматических блоков (низкая степень конденсированности) за счет высокого содержания гетероатомных компонентов и металлокомплексов.

С целью дальнейшего изучения особенностей взаимосвязей ССР и ВК в асфальтенах из нефтей различного состава и происхождения, нами проанализирован и обобщен большой объем ЭПР-данных асфальтенов из добываемых и керновых нефтей карбоновых и девонских отложений Южно-Татарского свода (ЮТС): сводовой части (Ромашкинское месторождение), северного склона (Бахчисарайское, Бухарское, Акташское, Зычибашское месторождения), западного склона (Ново-Елховское месторождение), южного и юго-восточного (Бавлинское месторождение), а также из карбоновых отложений восточного борта Мелекесской впадины (Вишнево-Полянское, Нурлатское, Аканское месторождения), полученных за период с 2000 по 2020 гг. при выполнении хоздоговорных работ и грантов РФФИ. Известно [40], что содержание ванадия в нефтях месторождений ЮТС составляет 200–350 г/т нефти, а в нефтях восточного борта Мелекесской впадины значительно выше – порядка 500–700 г/т.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования выбраны асфальтены из добываемых и керновых нефтей ряда месторождений РТ (табл. 1).

Осаждение асфальтенов из отбензиненных нефтей и экстрактов проводилось 40-кратным избытком *n*-гептана. Экстракты нефти из кернового материала (керновая нефть) были получены последовательной экстракцией резервуарной породы хлороформом и спиртобензольной смесью с последующим упариванием растворителей.

ЭПР-спектры асфальтенов снимали на спектрометре ЭПР SE/X-2544 фирмы «RadioPAN» при комнатной температуре. На ЭПР-спектре фиксировали сигналы двух типов – синглет от ССР с g -фактором = 2.0023 и многокомпонентный спектр от ВК. При подсчете количества ВК использовали линию +1/2, находящуюся по соседству с линией ССР в обла-

Таблица 1. Информация об образцах, из которых были выделены асфальтены

Месторождение, площадь	Отложение/горизонт/глубина отбора	Тип коллектора	Количество образцов
Добываемые нефти			
Ромашкинское м-е: Абдрахмановская пл.	Девон/пашийский г-т	Песчаник	7
	мулинский г-т		2
	старооскольский г-т		1
	Карбон/бобриковский г-т	Песчаник	7
Бавлинское м-е	Девон/пашийский г-т	Глины	
	воробьевский г-т	Песчаник	2
	старооскольский г-т		1
Ново-Елховское м-е	Карбон/	Карбонатный	2
Аканское м-е	Карбон/башкирский ярус	Карбонатный	10
Вишнево-Полянское м-е	Карбон/	Песчаник	6
Нурлатское м-е	Карбон/	Песчаник	2
Керновые нефти			
Ромашкинское м-е:	Девон/	Песчаник	12
Абдрахмановская пл.	1653–1745 м		
Западно-Лениногорская пл.	1825.5–1889.3 м		8
Южно-Ромашкинская пл.	1697–1705 м		8
Павловская пл.	—		5
Верхне-Сулеевская пл.	—		6
Ташлярская пл.	—		3
Бавлинское м-е	Девон/пашийский г-т	Песчаник	6
Аканское м-е	1853–863 м		
	Карбон/башкирский ярус	Карбонатный	3
	1252–1275 м		
Вишнево-Полянское м-е	Верейский г-т		1
	1276–1291 м		
	Карбон/	Песчаник	6
Нурлатское м-е	1392–1410 м		
	Карбон/	Песчаник	6
	1282–1295 м		
Бахчисарайское м-е	Карбон/1	Песчаник	3
	160–1254 м		
	Карбон/	Песчаник	1
Бухарское м-е	1113.6 м		
Акташское м-е	Карбон/	Песчаник	2
	1113.1–1113,5 м		
Зычибашское м-е	Карбон/	Песчаник	2
	1210–1309 м		

сти более слабого магнитного поля. Содержание ССР и ВК (в условных единицах) оценивали по интенсивности соответствующего сигнала с последующим нормированием на массу использо-

ванной навески ($I_{ССР}$ и $I_{ВК}$ соответственно). Для удобства при обсуждении результатов были использованы логарифмические величины нормированных интенсивностей сигналов ($\lg I_{ССР}$ и $\lg I_{ВК}$), а

показатель нефтяной индивидуальности L' рассчитывался по параметрам ЭПР спектра асфальтенов и $L' = \lg(I_{\text{ССР}}/I_{\text{ВК}})$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее [34], при исследовании асфальтенов из добываемых нефтей девонских отложений Абдрахмановской площади Ромашкинского месторождения было показано, что с увеличением глубины залегания нефти в асфальтенах увеличивается содержание ССР и несколько снижается или остается таким же содержание ВК, что приводит к тому, что с увеличением глубины залегания нефти (от пласта Д1 «а» до пласта Д1 «г3+д», затем до пластов Д2 и Д3) показатель нефтяной индивидуальности L' увеличивается (принимает значения 0.88, 0.99, 1.07 и 1.35 соответственно). При сравнении параметров спектров ЭПР асфальтенов добываемых и керновых нефтей этих же отложений установлено, что в последних концентрация парамагнитных центров (КПЦ) заметно ниже. В [34] показано, что на породах Ромашкинского месторождения, обогащенных железосодержащими минералами, адсорбируются в большей степени асфальтены с пониженной ароматичностью, повышенным содержанием окисленных структур и пониженным содержанием ванадилпорфириновых комплексов. Пониженные КПЦ в асфальтенах керновых нефтей по сравнению с добываемыми нефтями замечены М.Р. Якубовым при исследовании нефтей Волго-Уральского региона [23], а также Г.Г. Халитовым [41] при исследовании нефтей, как он выразился, «типичных месторождений России». Учитывая «обеднение» ванадилпорфириновыми комплексами асфальтенов из керновых нефтей, можно предположить, что меньшие значения показателя L' (в среднем 1.1 против 0.8), рассчитанные для керновых нефтей Абдрахмановской площади, обусловлены в большей степени пониженными значениями ССР в асфальтенах из них.

При исследовании асфальтенов из нефтей Абдрахмановской площади замечено также, что укомплектованность асфальтенов [10] добываемых нефтей ниже по сравнению с укомплектованностью асфальтенов керновых нефтей ($\Delta H = 6.1$ против 5.7 Э), выявлена прямая зависимость укомплектованности асфальтенов от содержания ВК, что подтверждает зависимость, выявленную

М.И. Тагирзяновым [1] для асфальтенов высоковязких нефтей, обогащенных ванадием. Возможно, большая укомплектованность асфальтенов керновых нефтей обусловлена их повышенной полярностью и меньшей молекулярной массой [42].

При анализе ЭПР-данных асфальтенов из нефтей многопластового Бавлинского месторождения выявлены схожие закономерности взаимосвязи ССР и ВК от глубины отбора пробы [35, 36]. Так, установлено, что в асфальтенах добываемых нефтей девонских отложений содержание ССР выше ($\lg I_{\text{ССР}} = 3.3\text{--}3.4$ против $3.0\text{--}3.2$), а содержание ВК – ниже ($\lg I_{\text{ВК}} = 1.6\text{--}1.9$ против $1.8\text{--}2.2$) по сравнению с асфальтенами карбоновых отложений. Такая же тенденция наблюдается и для асфальтенов из керновых нефтей: для девонских отложений содержание ССР выше ($\lg I_{\text{ССР}} = 3.2$ против $2.0\text{--}3.1$), а ВК – ниже ($\lg I_{\text{ВК}} = 1.9$ против $1.9\text{--}2.4$) по сравнению с карбоновыми отложениями. Подобные закономерности приводят к тому, что с увеличением глубины нефтяного отложения (от карбоновых к девонским) показатель нефтяной индивидуальности L' увеличивается: для добываемых нефтей от $0.9\text{--}1.2$ до 1.7 и для керновых нефтей от $0.6\text{--}1.0$ до 1.3 . Причем, максимального значения этот показатель достигает для наиболее глубокого старооскольского горизонта девонских отложений. При этом, как и в случае нефтей Абдрахмановской площади Ромашкинского месторождения, величина L' для асфальтенов керновых нефтей несколько ниже по сравнению с асфальтенами добываемых нефтей в основном за счет более низкого содержания в первых ССР.

Для асфальтенов нефтей Бавлинского месторождения так же, как и для асфальтенов Абдрахмановской площади, зафиксирована более высокая укомплектованность асфальтенов керновых нефтей по сравнению с асфальтенами добываемых нефтей ($\Delta H = 5.4\text{--}5.7$ против $6.0\text{--}6.7$ Э), а также большая укомплектованность асфальтенов нефтей девонских отложений по сравнению с асфальтенами карбоновых нефтей ($\Delta H = 5.8\text{--}6.0$ против $6.2\text{--}6.4$ Э). Скорее всего, большая укомплектованность асфальтенов девонских нефтей объясняется большей катагенетической преобразованностью отложений этого возраста.

Таким образом, на примере нефтей Абдрахмановской площади Ромашкинского и Бавлинского

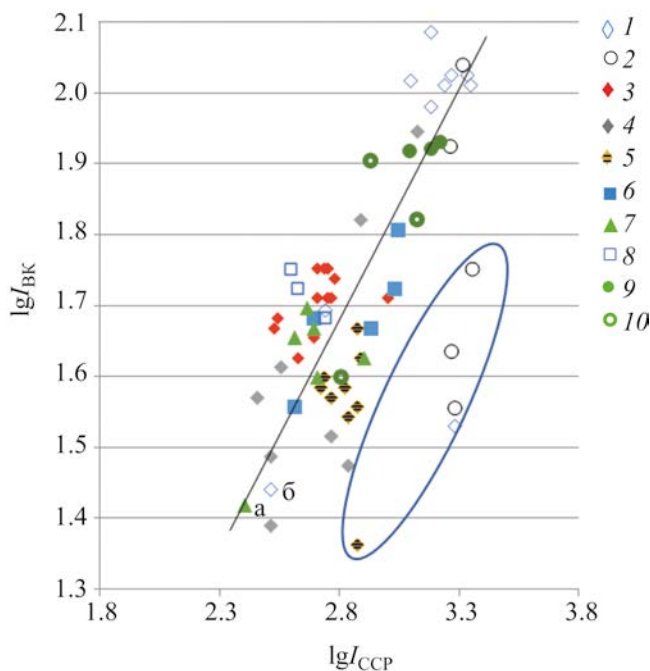


Рис. 2. Изменение содержания ВК с изменением концентрации ССР для асфальтенов добываемых нефтей девонских отложений Абдрахмановской площади Ромашкинского (1), Бавлинского (2) месторождений; керновых нефтей девонских отложений Абдрахмановской (3), Западно-Ленинградской (4), Южно-Ромашкинской (5), Павловской (6), Верхне-Сулеевской (7) и Ташлярской (8) площадей Ромашкинского, Бавлинского (9), в том числе из зоны ВНК – (10) месторождений Татарстана.

месторождений показано, что с увеличением глубины залегания величина показателя нефтяной индивидуальности увеличивается и это в большей степени обусловлено увеличением содержания ССР в асфальтенах с ростом глубины. Показано также, что асфальтены добываемых нефтей по сравнению с асфальтенами керновых нефтей этого же возраста характеризуются несколько большими значениями показателя L' , что свидетельствует о повышенной доле в них конденсированных ароматических структур.

Обсужденные выше параметры ЭПР-спектров асфальтенов, а также ряда других асфальтенов из нефтей девонских отложений ЮТС нанесены на график (рис. 2). Можно заметить, что для большей части асфальтенов девонских нефтей ЮТС наблюдается тренд прямой зависимости содержания ВК от содержания ССР (коэффициент корреляции

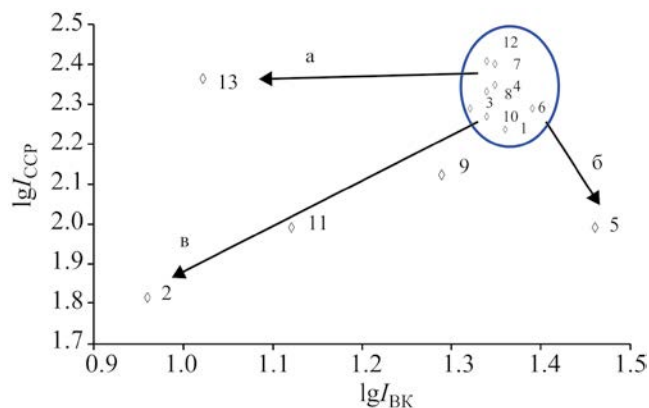


Рис. 3. Зависимость содержания свободных стабильных радикалов углерода от содержания ванадиловых комплексов в асфальтенах добываемых нефтей Абдрахмановской площади (объяснения в тексте).

Спирмена $R_s = 0.68$). Отдельную область (обведена линией) образуют образцы из более глубокого старооскольского горизонта девонских отложений – эти образцы характеризуются пониженным содержанием ванадилпорфириновых комплексов. Анализ расположения всех образцов на рис. 2 подтвердил выявленные ранее закономерности, а именно, что в пределах одной площади (одного месторождения):

1) асфальтены из нефтей более глубоких горизонтов девонских отложений характеризуются пониженным содержанием ВК;

2) асфальтены керновых нефтей в большинстве случаев характеризуются пониженными КПЦ по сравнению с асфальтенами добываемых нефтей.

Достаточно широкий тренд прямой зависимости содержания ВК от содержания ССР можно объяснить результатами диссертационной работы Е.Е. Барской [43], в которой на основании анализа состава и свойств 13 проб нефти девонских отложений Абдрахмановской площади, длительное время добываемой методом заводнения, сделаны предположения относительно возможных направлений изменения параметров спектров ЭПР асфальтенов при этом (рис. 3). Так, если для основной группы асфальтенов (обведена линией) величины $lg I_{CSP}$ и $lg I_{VK}$ меняются в сравнительно узких диапазонах 2.2–2.4 и 1.3–1.4 усл.ед. соответственно, то заметное снижение содержания ССР, сопровождающее-

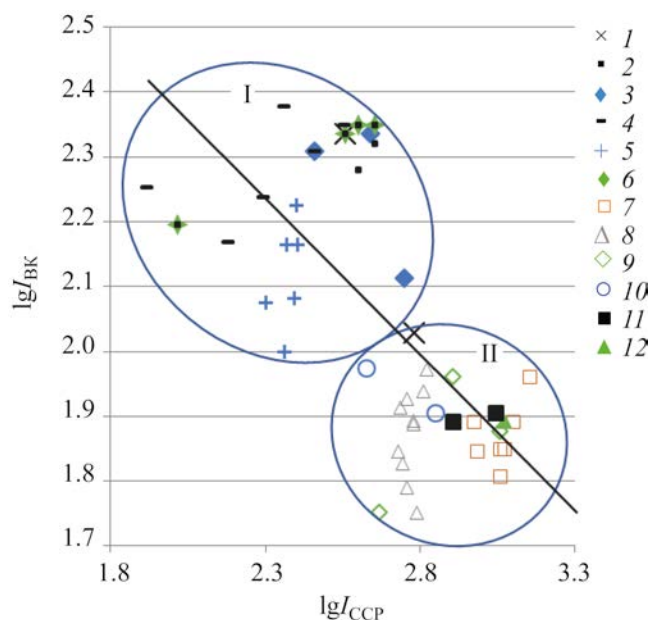


Рис. 4. Изменение содержания ВК с изменением концентрации ССР для асфальтенов карбоновых отложений Мелекесской впадины (область I): Вишнево-Полянского (добываемые – 1, керновые – 2), Нурлатского (добываемые – 3, керновые – 4) и Аканского (добываемые – 5, керновые – 6) месторождений; и ЮТС (область II): Ромашкинского (добываемые – 7), Ново-Елховского (добываемые – 8), Бахчисарайского (керновые – 9), Акташского (керновые – 10), Зычибашского (керновые – 11) и Бухарского (керновые – 12) месторождений РТ.

ся незначительным увеличением содержания ВК, объяснялось (и доказывалось) автором новообразованием асфальтенов из смол при окислении нефти в процессе длительной разработки (рис. 3, путь б), а одновременное снижение содержания ССР и ВК в асфальтенах (рис. 3, путь в) – накоплением в них кристаллической фазы твердых парафинов (содержание твердых парафинов увеличивается в ряду 9–11–2) [44, 45]. Путь а иллюстрирует генетическое уменьшение концентрации ванадия в асфальтенах при переходе к более глубокозалегающим пластам, от Д1 к Д3 (образец 13 извлечен из нефти старооскольского горизонта).

Тенденция к увеличению показателя нефтяной индивидуальности L' с увеличением степени катагенетической преобразованности нефти подтверждается исследованиями Г.П. Каюковой [46], в которых показано, что с увеличением степени термokatалитических превращений в асфальтенах

продуктов увеличивается содержание ССР и резко уменьшается содержание ВК.

Следует отметить, что одновременное снижение КПЦ в асфальтенах из нефтей длительно разрабатываемых месторождений, может быть обусловлено не только соосаждением твердых парафинов (рис. 3, путь в), но и присутствием в асфальтенах мелкодисперсных частиц горных пород или неорганических солей [37]. Этим, скорее всего, можно объяснить расположение на рис. 2 образцов, основные группы которых (образцы Сулеевской и Абдрахмановской площадей) находятся значительно выше.

На рис. 4 в координатах параметров ЭПР-спектров расположены образцы асфальтенов, выделенных из нефтей карбоновых отложений месторождений, расположенных на территории Мелекесской впадины (область I) и ЮТС (область II). В отличие от асфальтенов девонских нефтей здесь прослеживается достаточно широкий обратный тренд зависимости ССР от ВК ($R_s = -0.67$), о котором упоминалось в работах Р.А. Галимова [28], М.Р. Якубова [23] и М.И. Тагирзянова [1, 32].

Образцы Мелекесской впадины и ЮТС располагаются на рис. 4 отдельными группами. Асфальтены из нефтей Мелекесской впадины (область I) характеризуются повышенным содержанием ВК и пониженным содержанием ССР. Большой разброс значений ЭПР-параметров в этой области можно объяснить особенностями формирования месторождений данного региона [47]. Ранее было установлено [29], что нефти Мелекесской впадины относятся к генетическому типу вторичного обогащения металлами, которое обусловлено, главным образом, вторичным поступлением ванадия в нефть вследствие взаимодействия нефтей с минеральными компонентами пород (меднистые песчаники, содержащие 4 мас. % ванадия, и волконскоитовые песчаники, содержащие 0.01–0.04% ванадия [28]) и обогащения за счет металлов нефтей предшествующих генераций. Выявленная в [34] зависимость показателя нефтяной индивидуальности L' от содержания в нефти смолисто-асфальтеновых веществ также подтверждает предположение о многостадийности формирования залежи. Для таких нефтей, согласно Ф.Г. Унгеру [31], характерны большие колебания параметра нефтяной индивидуальности L .

В область II входят асфальтены из карбоновых нефтей ЮТС с пониженным содержанием ванадия. Эти асфальтены характеризуются пониженным содержанием ВК и повышенным содержанием ССР по сравнению с образцами Мелекесской впадины. КППЦ в этих асфальтенах сравнима с КППЦ в асфальтенах из девонских нефтей ЮТС.

Обратная зависимость содержания ВК от содержания ССР для асфальтенов ванадиеносных нефтей объяснялась М.И. Тагирзяновым [1] особенностями их структуры, а именно, тем, что асфальтены тяжелых нефтей, обогащенных ванадием (более 0.3 мас. % в асфальтенах), имеют более объемную форму молекул и содержат полиароматические фрагменты во внутренней части структуры, поэтому в таких молекулах увеличение доли ВК приводит к снижению в них доли конденсированной ароматики – полиароматического ядра. По-видимому, асфальтены карбоновых нефтей, которые характеризуются несколько большим содержанием ванадия по сравнению с асфальтенами девонских нефтей ЮТС, имеют подобные структурные особенности – повышенную долю нафтено-алифатической части и пониженную долю конденсированного ароматического ядра по сравнению с девонскими асфальтенами.

Общий прямой тренд, обнаруженный для асфальтенов девонских нефтей ЮТС, говорит о том, что формирование нефтяных залежей в этих отложениях происходило в сходных геологических условиях (величина показателя L' изменяется в сравнительно небольшом интервале), а также свидетельствует о том, что в этих асфальтенах с низким содержанием ванадия ванадилпорфириновые комплексы приурочены к наиболее конденсированным ароматическим фрагментам асфальтенов. Можно предположить, что асфальтены в этих нефтях имеют преимущественную структуру типа остров [4], а ванадилпорфириновые комплексы, согласно терминологии Г.Г. Халитова [41], являются полярными, т.е. имеют преимущественно неразветвленную структуру и небольшое количество боковых радикалов, что позволяет им встраиваться в стекиновые структуры асфальтенов. Подобные взаимосвязи конденсированной ароматики с ВК являются свидетельством генетической связи ванадия с нефтью [48], когда образование комплексов с органическими соединениями происходило еще в

материнских породах.

Различные направления связей трендов зависимостей – прямое и обратное, выявленные для парамагнитных центров асфальтенов девонских нефтей месторождений ЮТС и асфальтенов карбоновых нефтей Мелекесской впадины и ЮТС являются свидетельством различных источников и/или условий формирования этих залежей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе проведено обобщение литературных данных по исследованию нефтей и асфальтенов методом ЭПР-спектроскопии, а также большого объема экспериментальных данных по ЭПР-спектроскопии нефтяных асфальтенов, полученных в лаборатории Химии и геохимии нефти ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН за период с 2000 по 2020 гг. при выполнении хоздоговорных работ и грантов РФФИ, и выявлено следующее:

1) палеозойские нефти, в отличие от нефтей других эр, характеризуются высоким парамагнетизмом. Повышенное содержание парамагнитного ванадия в карбоновых отложениях позволило Ф.Г. Унгеру по соотношению ССР/ВК в нефтях, названному им параметром нефтяной индивидуальности L , расчленять палеозойские нефти по стратиграфическим слоям;

2) соотношение $I_{ССР}/I_{ВК}$ в асфальтенах является постоянной величиной для каждой нефти и, по мнению Р.А. Галимова, может быть использовано в качестве геохимического показателя для паспортизации нефтей;

3) в нефтях с высоким и повышенным содержанием ванадия, приуроченных в основном к карбоновым отложениям, выявлена обратная зависимость между ССР и ВК в асфальтенах;

4) в девонских нефтях, характеризующихся низким содержанием ванадия, зависимость между содержанием ССР и содержанием ВК в асфальтенах имеет прямой тренд.

Разные глобальные зависимости ССР от ВК в асфальтенах из нефтей с повышенным и пониженным содержанием ванадия могут свидетельствовать о различных условиях формирования нефтяных залежей и использоваться для геохимического исследования асфальтенов и нефтей.

В ходе проведенного исследования установлено также, что асфальтены керновых нефтей по сравнению с асфальтенами добываемых нефтей в большинстве случаев характеризуются пониженным содержанием парамагнитных центров, при этом, содержание ССР понижено в большей степени по сравнению с ВК. Показано, что укомплектованность асфальтенов керновых нефтей выше по сравнению с асфальтенами добываемых нефтей, а укомплектованность асфальтенов девонских нефтей выше укомплектованности асфальтенов карбоновых нефтей.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят ЦКП-САЦ ФИЦ КазНЦ РАН за проведенные исследования методом ЭПР-спектроскопии.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

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

Юсупова Татьяна Николаевна, д.х.н., профессор ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8338-0034>

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

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

Морозов Владимир Иванович, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1512-3428>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tagirzyanov M.I., Yakubov M.R., Romanov G.V. A Study of the Processes Related to Coagulation of Asphaltenes by Electronic Spin Resonance // J. of Canadian Petroleum Technology. 2007. V.46. № 9. P. 1–5. <https://doi.org/10.2118/2004-045>
2. Тиссо Б., Вельте Д. Образование и распространение нефти. М.: Москва, 1981. 504 с.
3. Евдокимов И.Н., Лосев А.П. Возможности оптических методов исследований в системах контроля разработки нефтяных месторождений: Монография. М.: Изд-во «Нефть и газ», 2007. 228 с.
4. Mullins O.C. The modified Yen model // Energy & Fuels. 2010. V. 24. № 4. P. 2179–2207. <https://doi.org/10.1021/ef900975e>
5. Liao Z., Zhou H., Graciaa A., Chrostowska A., Creux P., Geng A. Adsorption/occlusion characteristics of asphaltenes: some implication for asphaltene structural features // Energy & Fuels. 2005. V. 19. P. 180186. <https://doi.org/10.1021/ef049868r>
6. Успенский В.А. Классификация рассеянного органического вещества пород под углом зрения диагностики нефтематеринских отложений // Материалы методического совещания работников научно-исследовательских лабораторий геологоразведочных организаций. Л.: ВНИГРИ, 1957. С. 229–249
7. Конторович А.Э., Борисова Л.С. Состав асфальтенов как индикатор типа рассеянного органического вещества // Геохимия. 1994. № 11. С. 1660–1667
8. Сергиенко С.Р., Таимова Б.А., Талалаев Е.И. Высокомолекулярные неуглеводородные соединения нефти. Смолы и асфальтены. М.: Наука, 1979. 269 с.
9. Унгер Ф.Г., Андреева Л.Н. Фундаментальные аспекты химии нефти. Природа смол и асфальтенов. Новосибирск: Наука. Сибирская издательская фирма РАН, 1995. 192 с.
10. Абрютин Н.Н., Абушаева В.В., Арефьев О.А. Современные методы исследования нефтей: Справочно-методическое пособие / Под ред. А.И. Богомолова, М.Б. Темьянко, Л.И. Хотынцевой. Л.: Недра, 1984. 431 с.
11. Chang H.-L., Wong G. K., Lin J.-R. and Yen T.F. Electron spin resonance study of bituminous substances and asphaltenes. Asphaltenes and asphalts. Ed. by T.F. Yen and G.V. Chilingar. London.: Elsevier Science B.V., 2000. P. 229–280. [https://doi.org/10.1016/S0376-7361\(09\)70280-8](https://doi.org/10.1016/S0376-7361(09)70280-8)
12. Scotti R., Montanari L. Molecular structure and intermolecular interaction of asphaltenes by FT-IR, NMR, EPR. Chapter III. Structures and Dynamics of Asphaltenes. Ed. by O.C. Mullins, E.Y. Sheu. Boston: Springer. MA, 1998. P. 79–113. https://doi.org/10.1007/978-1-4899-1615-0_3
13. Борисова Л.С. Геохимия асфальтенов и смол рассеянного органического вещества пород и нефтей юры и нижнего мела Западно-Сибирского бассейна. Автореф. дис... док. геолого-минералогических наук. Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН, Новосибирск. 2020.
14. Prakoso A., Punase A., Rogel E., Ovalles C., Hascakir B. Effect of asphaltene characteristics on its solubility and overall stability // Energy & Fuels. 2018. V. 32. P. 6482–6487. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b00324>

15. Антипенко В.Р., Мелков В.Н., Титов В.И. Микроэлементы и формы их существования в нефтях // Нефтехимия. 1979. Т. 19. С. 723–737.
16. Гилинская Л.Г. Спектры ЭПР-комплексов V(IV) и структура нефтяных порфиринов // Журн. структурной химии. 2008. Т. 49. С. 259–268 [Gilinskaya L.G. EPR-spectra of V(IV) complexes and the structure of oil porphyrins // J Struct Chem. 2008. V. 49. P. 245–254. <https://doi.org/10.1007/s10947-008-0120-6>].
17. Алешин Г.Н., Алтухова З.П., Антипенко В.Р., Марченко С.П., Камьянов В.Ф. Распределение ванадия и ванадилпорфиринов по фракциям нефтей различных химических типов // Нефтехимия. 1984. Т. 24. № 6. С. 729–732.
18. Мартыанов О.Н., Ларичев Ю.В., Морозов Е.В., Трухан С.Н., Kazarian S.G. Развитие и применение современных методов in situ для исследования стабильности нефтяных систем и физико-химических процессов в них // Успехи химии. 2017. Т. 86. № 11. 999–1023 [Martyanov O.N., Larichev Yu.V., Morozov E.V., Trukhan S.N., Kazarian S.G. The stability and evolution of oil systems studied via advanced methods in situ // Russ. Chem. Rev. 2017. V. 86. N 11. P. 999–1023, <https://doi.org/10.1070/RCR4742>].
19. Biktagirov T., Gafurov M., Mamin G., Gracheva I., Galukhin A., Orlinskii S. In situ identification of various structural features of vanadyl porphyrins in crude oil by high-field (3.4 T) electron–nuclear double resonance spectroscopy combined with density functional theory calculations // Energy & Fuels. 2017. V. 31. P. 1243–1249. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b02494>
20. Ben Tayeb K., Delpoux O., Barbier J., Marques J., Verstraete J., Vezin H. Applications of pulsed electron paramagnetic resonance spectroscopy to the identification of vanadyl complexes in asphaltene molecules. Part 1: Influence of the origin of the feed // Energy & Fuels. 2015. V. 29. № 7. P. 4608–4615. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b00733>
21. Trukhan S.N., Kazarian S.G., Martyanov O.N. Electron spin resonance of slowly rotating vanadyls—effective tool to quantify the sizes of asphaltenes in situ // Energy & Fuels. 2017. V. 31. №1. P. 387–394. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b02572>
22. Cui Q., Nakabayashi K., Ma X., Ideta K., Miyawaki J., Marafi A.M.J., Al-Mutairi A., Park J.-II, Yoon S.-Ho, Mochida I. Examining the molecular entanglement between VO complexes and their matrices in atmospheric residues by ESR // RSC Adv. 2017. V. 7. P. 37908–37914. <https://doi.org/10.1039/C7RA06436E>
23. Якубов М.Р. Взаимосвязь свободных стабильных радикалов с ванадильными комплексами в нефтяных объектах: Дис. ... канд. хим. Наук. Институт химии нефти СО РАН. Казань, 2000. 139 с.
24. Hernández M.S., Coll D.S., Silva P.J. Temperature dependence of the EPR spectrum of asphaltenes from Venezuelan crude oils and its vacuum residues. // Energy & Fuels. 2019. V. 33. № 2. P. 990–997. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b03951>
25. Rodionov A., Mukhamatdinov I., Mamin G., Gafurov M., Orlinskii S., Salih I., Vakhin, A. Distribution of vanadyl complexes and free radicals in asphaltenes fractions from electron paramagnetic resonance. // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. 2019. I. 282, 012008. doi:10.1088/1755-1315/282/1/012008
26. Арбузов В.М., Жувагин И.Г. Применение элементного анализа и ЭП-спектроскопии добываемых нефтей для контроля за разработкой месторождений // Нефтяное хозяйство. 1985. № 5. С. 56–59.
27. Гальцев В.Е., Гринберг О.Я., Ратов А.Н., Немировская Г.Б., Емельянова А.С. Образование в нефтях диамагнитных ассоциатов парамагнитных центров полиароматических структур с ванадиловыми комплексами. // Нефтехимия. 1995. Т. 35. № 1. С. 35–39.
28. Галимов Р.А. Ванадий- и никельсодержащие компоненты тяжелых нефтей и природных битумов. Дис.... док. хим. наук. Казанский гос. технолог. университет. Казань, 1998. 264 с.
29. Ратов А.Н., Немировская Г.Б., Дутятъева Л.Н., Александрова Н.А. Особенности состава нефтей месторождений Ульяновской области и распределение в них ванадийсодержащих и других гетероэлементных соединений. // Нефтехимия. 1995. Т. 35. № 6. С. 410–420.
30. Насиров Р.Н. Парамагнетизм нефтей и пород Прикаспия. М.: Недра, 1993. 123 с.
31. Наносистемы, дисперсные системы, квантовая механика, спиновая химия / Сост. Ф.Г. Унгер. Томск: ТМЛ-Пресс, 2010. 264 с.
32. Тагирзянов М.И. Асфальтены ванадийсодержащих нефтей (на примере нефтяных объектов месторождений Татарстана). Дис.... канд. хим. наук. Казанский гос. технолог. университет. Казань, 2003. 128 с.
33. Якубов М.Р. Состав и свойства асфальтенов тяжелых нефтей с повышенным содержанием ванадия. Дис. ... док. хим. наук. Уфимский гос. нефтяной технический университет. Уфа. 2019. 297 с.
34. Юсупова Т.Н., Ганеева Ю.М., Барская Е.Е., Морозов В.И. Структурно-групповой состав асфальтенов как показатель физико-химических процессов в продуктивных нефтяных пластах // Нефтехимия. 2005. Т. 45. № 6. С. 411–416.
35. Barskaya E.E., Ganeeva Y.M., Yusupova T.N., Okhotnikova E.S., Foss L.E., Sotnikov O.S., Remeev M.M. Features of composition and properties of oil from the domanic deposit of the Bavly oil field of the Volga-Ural oil and gas province // Petroleum Science and

- Technology. 2018. V. 36. № 23. P. 2011–2016. <https://doi.org/10.1080/10916466.2018.1528277>
36. *Ganeeva Yu., Barskaya E., Okhotnikova E., Yusupova T., Morozov V., Romanov G.* Asphaltenes of crude oils and bitumens: The similarities and differences // *Petrol. Science and Technology*. 2022. V. 40. № 6. P. 734–750. <https://doi.org/10.1080/10916466.2021.2006703>
37. *Ganeeva Yu.M., Barskaya E.E., Okhotnikova E.S., Yusupova T.N.* Features of the composition of compounds trapped in asphaltenes of oils and bitumens of the Bavly oil field // *Energy & Fuels*. 2021. V. 35. № 3. P. 2493–2505. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c03022>
38. *Арбузов В.М.* Способ контроля за разработкой многопластовой нефтяной залежи // Патент РФ № 2263211С1 // Б.И. 2005. № 30.
39. *Якубов М.Р.* Особенности состава и свойств асфальтенов тяжёлых нефтей с повышенным содержанием ванадия. В кн: *Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова* 2013. Ежегодник. Казань: КФТИ КазНЦ РАН, 2014. С. 167–178.
40. *Дияшев Р.Н., Муслимов Р.Х., Соскин Д.М.* Перспективы получения ванадиевых концентратов из высокосернистых нефтей Татарии // *Нефтяное хозяйство*. 1991. № 5. С. 13–16
41. *Халитов Г.Г.* Металлопорфирины остаточных и добываемых нефтей типичных месторождений. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Институт органической химии Уфимского НЦ РАН. Уфа, 2000. 22 с.
42. *Петрова Л.М.* Формирование состава остаточных нефтей. Казань: Изд-во «Фэн» АН РТ, 2008. 204 с.
43. *Барская Е.Е.* Влияние длительного заводнения на состав и свойства нефтей девонских отложений (на примере Ромашкинского месторождения). Дис. ... канд. хим. наук. Казанский гос. технологический университет. Казань, 2000. 158 с.
44. *Yusupova T.N., Khisamov R.S., Ganeeva Yu.M., Barskaya E.E., Romanov G.V., Romanova U.G.* The processes of structure formation in crude oil at the late stage of exploitation of Romashkino oil field // 55th Annual Technical meeting of the petroleum society canadian international petroleum conference, Calgary, Alberta, Canada. June 8–10, 2004. Paper Number: PETSOC-2004-161. <https://doi.org/10.2118/2004-161>.
45. *Ganeeva Y.M., Yusupova T.N., Romanov G.V.* Waxes in asphaltenes of crude oils and wax deposits // *Pet. Sci.* 2016. V. 13. P. 737–745. <https://doi.org/10.1007/s12182-016-0111-8>
46. *Каюкова Г.П., Петров С.М., Успенский Б.В.* Свойства тяжёлых нефтей и битумов пермских отложений Татарстана в природных и техногенных процессах. М.: ГЕОС, 2015. 343 с.
47. *Лобов В.А.* Мелекесский палеосвод и нефтеносность Ульяновского Поволжья // *Тр. Геологического института (г. Казань)*. Вып. 30. Казань, 1970. С. 257–266.
48. *Хант Дж.* Геохимия и геология нефти и газа. М: Мир, 1982. 706 с.

ОКИСЛЕНИЕ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ ГИПОХЛОРИТОМ НАТРИЯ В ПРИСУТСТВИИ АМФИФИЛЬНЫХ МОЛИБДЕНСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ

© 2023 г. К. П. Геворгян¹, П. Д. Поликарпова^{1,*}

¹ *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, 199991 Россия*

**E-mail: polikarpova-polina@rambler.ru*

Поступила в редакцию 27 января 2023 г.

После доработки 31 марта 2023 г.

Принята к публикации 12 мая 2023 г.

В работе исследовано окисление серосодержащих соединений гипохлоритом натрия в присутствии амфи- фильных молибденсодержащих катализаторов. Проведено исследование зависимости величины конвер- сии дибензотиофена (ДБТ) в процессе окисления от состава катализатора и условий проведения реакции. Применение гипохлорита натрия в сочетании с амфифильным катализатором, содержащим гептамо- либдат анион, позволяет окислять сернистые соединения уже при комнатной температуре. В выбранных оптимальных условиях (мольное соотношение окислитель : сера 4 : 1, дозировка катализатора 0.5 мас. %, 1 мл ацетонитрила) удается достичь 100% конверсии ДБТ до сульфона всего за 10 мин окисления. Дока- зано, что добавление ацетонитрила в реакционную смесь позволяет минимизировать агрегацию частиц катализатора и повысить эффективность процесса. Показано, что катализатор сохраняет свою активность в течение 5 циклов окисления без регенерации.

Ключевые слова: окислительное обессеривание, гипохлорит натрия, гетерогенные катализаторы, ам- фифильные катализаторы, гептамолибдат, дибензотиофен

DOI: 10.31857/S0028242123020041, **EDN:** HJUSTD

Присутствие серосодержащих соединений в моторных топливах крайне нежелательно, так как сера при сгорании окисляется до оксидов состава SO_x , которые являются токсичными, могут приводить к кислотным дождям, а также служат одной из причин коррозии двигателей внутреннего сго- рания. Для решения данных проблем в развитых странах мира внедряются все более строгие стан- дарты по содержанию общей серы. Так, согласно требованиям Таможенного союза ТР ТС 013/2011, содержание серы в бензиновых и дизельных то- пливках не должно превышать 10 ppm [1]. Для уда- ления серосодержащих соединений из нефтяных фракций в промышленности применяется процесс гидроочистки, который осуществляется при следу- ющих условиях: температура 300–400°C, давление водорода от 30 до 130 атм, наличие гетерогенных катализаторов. В процессе гидроочистки легко

удаляются сульфиды, меркаптаны и тиофены, а для удаления более сложных гетероароматических серосодержащих соединений, таких как дибензо- тиофен (ДБТ) и его производные, требуются более жесткие условия проведения процесса [2, 3]. Сле- дует отметить, что увеличение содержания серы в добываемой нефти создает значительную нагрузку на существующие установки гидроочистки. Это, в свою очередь, стимулирует как совершенствование существующего процесса, так и разработку новых альтернативных методов (экстракция, адсорбция, окислительное обессеривание, биодесульфуризация).

Перечисленные безводородные методы удале- ния серы имеют свои преимущества и недостатки. Так, экстракционная десульфуризация осуществ- ляется уже при комнатной температуре и атмосфер- ном давлении, однако к экстрагенту предъявляют- ся следующие требования: высокая селективность

извлечения сернистых соединений, отсутствие растворимости в углеводородной фазе, простота регенерации, высокая термическая и химическая стабильность, низкая токсичность [4, 5]. На сегодняшний день отсутствуют экстрагенты, полностью удовлетворяющие всем указанным требованиям.

Основная проблема адсорбционной десульфуризации – поиск адсорбента, который избирательно адсорбирует соединения серы, и в тоже время не извлекает ароматические углеводороды [6].

К проблемам, возникающим при биодесульфуризации, следует отнести длительное время процесса, высокую чувствительность микробных культур к pH и их низкую жизнеспособность в присутствии топлив [7].

Наиболее универсальным безводородным методом является окислительное обессеривание, которое можно проводить в достаточно мягких условиях. Главная задача исследователей в области окислительного обессеривания – поиск катализатора и окислителя, которые работают уже при комнатной температуре и обеспечивают минимальное время реакции. В литературе известны различные окислители, позволяющие эффективно проводить окисление серосодержащих соединений, например кислород [8–10], озон [11], пероксид водорода [12–14], а также гипохлорит натрия [15].

Пероксид водорода – экологически безопасный окислитель, поскольку отдавая кислород, он превращается в воду. Окислительному обессериванию с использованием данного окислителя посвящено много работ [16], однако высокая стоимость пероксида водорода ограничивает возможности его масштабирования [17].

Использование же кислорода подразумевает повышение температуры реакции (80–140°C) [18], что приводит к одновременному окислению углеводородных компонентов.

Такой перспективный окислитель, как гипохлорит натрия, применим для эффективного окисления многих химических веществ: спиртов [19], азотсодержащих соединений [20], промышленного биосырья [21, 22], окислительного обессеривания кокса [23]. Еще одно его преимущество – возможность регенерации электролизом [24], что позволяет фактически использовать только электрическую энергию для окисления серосодержа-

щих соединений. Именно поэтому в последнее время все большее количество работ посвящено исследованию процесса окисления серосодержащих соединений гипохлоритом натрия [25, 26].

В работе [25] NaClO использовали для окисления модельной смеси ДБТ в *n*-октане и было показано, что окисление протекает в течении 5–30 мин. Процесс окисления проводили в присутствии катализатора фазового переноса на основе ионных жидкостей типа $[C_{16}MIM][PMo_{12}O_{40}]$, содержащих фрагмент фосфорномолибденовой кислоты; недостаток данного процесса – высокая стоимость этой кислоты. В работе [26] при комнатной температуре проводили процесс окисления, в котором в качестве катализатора использовали смесь оксидов Mn, Co и Mo, нанесенных на оксид алюминия (Mn–Co–Mo/ γ -Al₂O₃); однако NaClO имеющий щелочной pH может приводить к частичному растворению Al₂O₃ и выщелачиванию оксидов металлов с поверхности катализатора.

Цель данной работы – окисление серосодержащих соединений гипохлоритом натрия в присутствии амфифильных катализаторов, содержащих в катионе соли четвертичного аммония, и в анионе – гептамолибдат-ион. Такой подход позволяет получить эффективный, стабильный и доступный катализатор, катион которого играет роль межфазного переносчика, а анион – выступает в качестве каталитически активного центра.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза катализаторов были использованы следующие реактивы: тетра-*n*-бутиламмоний бромид (ТБАБ, 98% $[(C_4H_9)_4N]Br$, «Lancaster»); додецилтриметиламмоний бромид (ДТМАБ, 99% $[C_{12}H_{25}(CH_3)_3N]Br$, «Aldrich»); цетилтриметиламмоний бромид (ЦТМАБ, 99% $[C_{16}H_{33}(CH_3)_3N]Br$, «Aldrich»); гептамолибдат аммония (ГМА, 98% $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$, «РусХим»); метанол (99% CH₃OH, «Компонент-Реактив»).

Для проведения реакций окисления были использованы следующие реактивы: гипохлорит натрия (NaClO, 15% «ПраймКемикалсГрупп»); метилфенилсульфид (МФС, 98%, «Sigma Aldrich»); бензотиофен (БТ, 98%, «Sigma Aldrich»); дибензотиофен (ДБТ, 98%, «Sigma Aldrich»); метилдибензотиофен (МДБТ, 98%, «Sigma Aldrich»); диметил-

дибензотиофен (ДМДБТ, 98%, «Sigma Aldrich»); *n*-додекан ($C_{12}H_{26}$, 98%, «Компонент-Реактив»); ацетонитрил (MeCN, 99%, «ПраймКемикалсГрупп»).

Синтез и анализ катализаторов. Для приготовления катализатора $[(C_4H_9)_4N]_6Mo_7O_{24}$ (обозначен в работе как ТБА-ГМ) использовали методику, аналогичную [25]. Заранее приготовленный раствор гептамолибдата аммония (2.452 г $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$, 0.001 моль) в 200 мл воды) добавляли по каплям к раствору $[(C_4H_9)_4N]Br$ (1.93 г, 0.006 моль) в 200 мл дистиллированной воды при постоянном перемешивании. Полученную смесь перемешивали в течение 4 ч, затем образовавшийся осадок отфильтровывали на стеклянном фильтре при пониженном давлении и промывали его дистиллированной водой (400 мл). Катализатор сушили на роторном испарителе при температуре 80°C в течение 12 ч, после чего помещали его в сушильный шкаф и сушили еще 24 ч при 120°C.

Катализатор $[C_{12}H_{25}(CH_3)_3N]_6Mo_7O_{24}$, обозначенный в работе как ДТМА-ГМ, синтезировали по аналогичной методике с учетом стехиометрии.

Анализ полученных образцов выполнен методом ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием на приборе Nicolet IR2000 (Thermo Scientific, США) с применением метода многократного нарушенного полного внутреннего отражения при помощи приставки Multireflection HATR, содержащей кристалл ZnSe 45° для различных диапазонов длин волн с разрешением 4 нм.

Элементный анализ методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФФА) проводили на приборе Thermo ARL Perform'x Sequential XFR (Швейцария) с рентгеновской трубкой мощностью 2500 В. Перед анализом образцы массой 200 мг прессовали в таблетку с борной кислотой.

Термогравиметрический анализ (ТГА) проводили на приборе NETZSCH TG 209 F1 (Германия), оснащенном универсальным держателем с защитным экраном и датчиком температуры. Прибор калибровали по температурам плавления стандартных веществ (Ag, Al, Bi, In, Sn, чистота 99.99%). Погрешность определения массы не превышает 0.1% (определяется по стандарту $CaC_2O_4 \cdot 2H_2O$). Эксперимент проводили в стандартном открытом баллоне из аллунда ($V = 85 \text{ мм}^3$, $d = 6.7 \text{ мм}$) в токе воздуха (20 мл/мин) в интервале температур 30–

700°C при скорости нагрева 10°/мин. Экспериментальные данные обрабатывали с помощью пакета анализа NETZSCH Proteus Analysis в соответствии со стандартом ISO/CD 11358.

Каталитические эксперименты. В колбу объемом 10 мл добавляли 5 мл модельного топлива, представляющего собой раствор серосодержащего субстрата в *n*-додекане (содержание общей серы в модельной смеси 500 ppm), 0.00375–0.075 г катализатора (0.1–2 мас. %), 23–230 мкл 15%-ного раствора гипохлорита натрия ($O : S = (1:1) - (10 : 1)$ по молям) и 1–3 мл ацетонитрила. Реакцию проводили в течение 5–60 мин при комнатной температуре и постоянном перемешивании при 600–1200 об/мин. После реакции топливо отделяли от катализатора и окислителя декантированием и анализировали методом газовой хроматографии на хроматографе «Кристалл-2000М» с пламенно-ионизационным детектором. Концентрацию продуктов реакции определяли по изменению относительной площади пиков сульфида и растворителя (в мас. %).

На рис. 3–5 показаны конверсии субстрата, представляющие собой средние значения трех сходящихся результатов. Погрешность эксперимента не более 5%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Физико-химическая характеристика катализаторов

Исходные реагенты и полученные катализаторы анализировали методом ИК-спектроскопии. Спектры исходных аммонийных солей ТБАБ и ДТМАБ содержат сигналы, соответствующие асимметричным и симметричным колебаниям метильных групп при 2961 и 2860 см^{-1} для ТБАБ, и 2919 и 2851 см^{-1} для ДТМАБ, соответственно [27, 28]. Сигналы при 1472 и 1467 см^{-1} относятся к деформационным колебаниям метиленовых групп и присутствуют в спектрах катализатора. В спектре гептамолибдата присутствует пик при 906 см^{-1} , отвечающий деформационным колебаниям связи $Mo-O-Mo$, пик при 822 см^{-1} , соответствующий деформационным колебаниям связи $Mo-O$, а также пик при 774 см^{-1} , соответствующий валентным колебаниям связи $Mo-O$ [29]. Наличие в спектрах катализаторов сигналов как от катиона, так и от

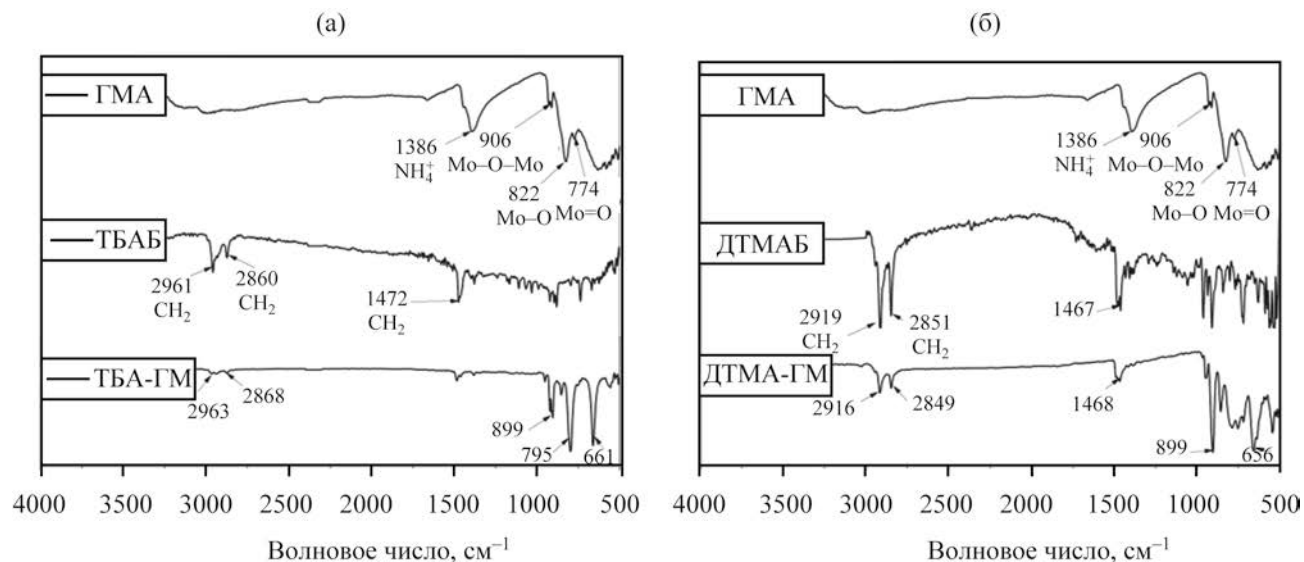


Рис. 1. ИК-спектры синтезированных катализаторов и исходных реагентов: а – ТБА-ГМ, б – ДТМА-ГМ.

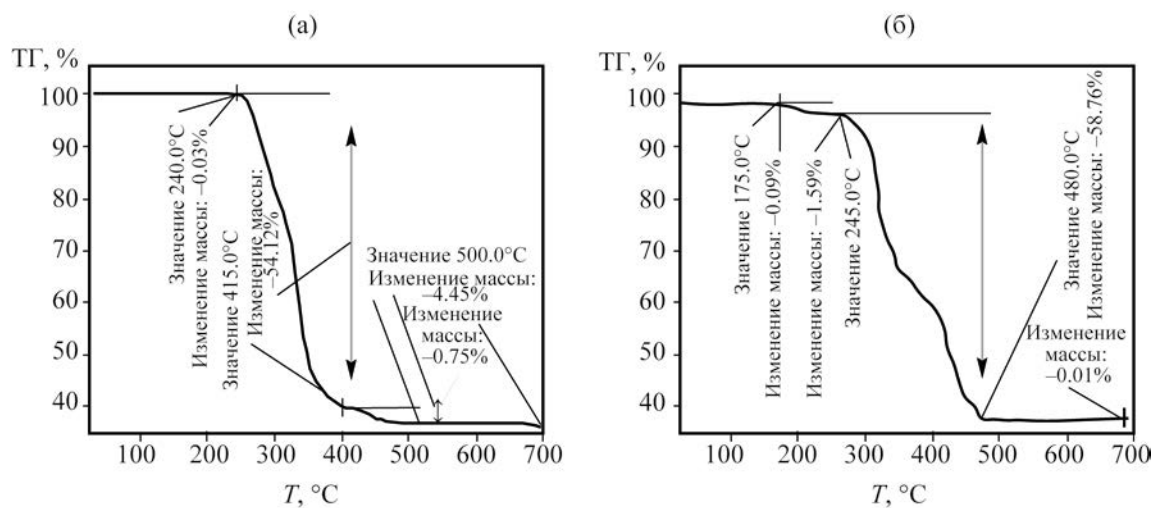


Рис. 2. Термогравиметрический анализ катализаторов: а – ТБА-ГМ; б – ДТМА-ГМ.

гептамолибдат-аниона, свидетельствует об успешном включении в его состав как фрагментов аммония, так и соединения молибдена.

Согласно результатам элементного анализа фактическое содержание молибдена в катализаторе ТБА-ГМ – 27.47% (расчетное содержание 27.69%), в ДТМА-ГМ – 27.2% (расчетное содержание 26.7%), что подтверждает состав полученных катализаторов.

При проведении термогравиметрического анализа катализаторов ТБА-ГМ и ДТМА-ГМ потеря

массы составила соответственно 54.12 и 58.76% (рис. 2). Учитывая, что в процессе выжигания образца в токе воздуха будет образовываться преимущественно триоксид молибдена, полученные результаты также свидетельствуют о полном протекании реакции обмена (массовая доля молибдена, исходя из данных ТГА, составляет 27.1% и 26.4% соответственно для ТБА-ГМ и ДТМА-ГМ).

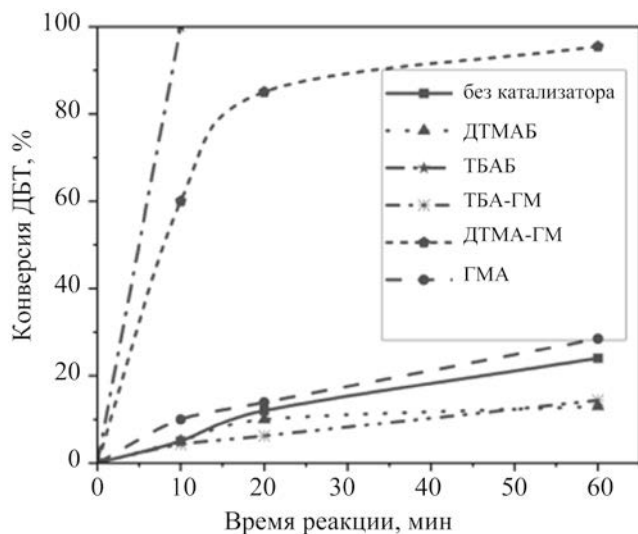


Рис. 3. Сравнение активности катализаторов. Условия окисления: O:S = 4 : 1 (мольн.), $w(\text{кат.}) = 0.5\%$, 1 мл MeCN, 25°C, скорость перемешивания 1200 об/мин.

Окисление модельных смесей сераорганических соединений

Исследование активности полученных катализаторов проводили на модельной смеси дибензотиофена в *n*-додекане с массовым содержанием серы 500 ppm. Выбор субстрата обусловлен его относительной инертностью к окислению, а также распространенностью в средних нефтяных дистиллятах. Реакцию проводили с добавлением ацетонитрила, который с одной стороны выступает как экстрагент продуктов окисления, а с другой — минимизирует агрегацию частиц катализатора в присутствии водной фазы, содержащей гипохлорит. На рис. 3–5 показаны конверсии субстрата, представляющие собой средние значения трех сходящихся результатов. Погрешность эксперимента не более 5%.

Для изучения роли катиона и аниона в составе катализатора процесс окисления проводили также в присутствии исходных реагентов — солей ТБАБ и ДТМАБ, и гептамолибдата аммония (рис. 3). Согласно полученным результатам, процесс окисления ДБТ только гипохлоритом натрия без катализатора протекает достаточно медленно (конверсия ДБТ 24% за 1 ч). При добавлении аммонийных солей конверсия ДБТ несколько снижается, что может быть связано с расходом окислителя на окисление бромид-ионов [30]. В

присутствии гептамолибдата аммония конверсия ДБТ также незначительно отличается от результатов холостого эксперимента, что, по-видимому, является следствием фазовых ограничений. Добавление синтезированных амфифильных катализаторов в реакционную смесь позволяет существенно увеличить конверсию ДБТ, что свидетельствует о важности как катионной компоненты, играющей роль межфазного переносчика, так и аниона гептамолибдата, играющего роль каталитически активного центра. В присутствии ТБА-ГМ процесс окисления протекает быстрее чем с катализатором ДТМА-ГМ, позволяя достичь 100%-ной конверсии ДБТ уже за 10 мин перемешивания при комнатной температуре. Учитывая сопоставимое содержание молибдена в катализаторах ТБА-ГМ и ДТМА-ГМ, различие в их активности может быть обусловлено природой катиона и его действием как межфазного переносчика. Изучение влияния условий проведения процесса на конверсию ДБТ проводили далее в присутствии наиболее активного катализатора ТБА-ГМ.

Реакционная смесь представляет собой систему из нескольких фаз: модельное топливо (углеводородная фаза), ацетонитрил, содержащий водный раствор гипохлорита натрия, и фаза катализатора, который не растворяется ни в ацетонитриле, ни в модельной смеси. При проведении процесса в многофазной системе важно добиваться равномерного распределения катализатора в объеме смеси и минимизировать диффузионные ограничения. В рамках работы проводили исследования влияния скорости перемешивания на конверсию ДБТ (рис. 4). При увеличении скорости перемешивания с 600 до 1200 об/мин конверсия субстрата монотонно растет, что свидетельствует о протекании процесса в диффузионной области в данном интервале скоростей. При скорости перемешивания 1200 об/мин достигается равномерное распределение катализатора в объеме реакционной смеси.

Данные по зависимости конверсии ДБТ от количества катализатора приведены на рис. 5. Снижение количества катализатора в 5 раз до 0.1 мас. % ведет к значительному уменьшению конверсии ДБТ, снижаясь до значения 30% за 10 мин окисления. Увеличение количества катализатора с 0.5 до 1 мас. % позволяет достигать 100%-ной конверсии за 10 мин. Следует отметить, что при даль-

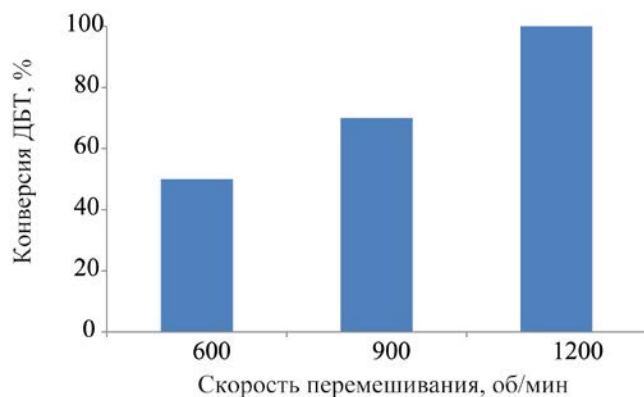


Рис. 4. Зависимость конверсии ДБТ от скорости перемешивания. Условия окисления: $O : S = 4$, $w(\text{ТБА-ГМ}) = 0.5\%$, 1 мл MeCN, 10 мин., 25°C .

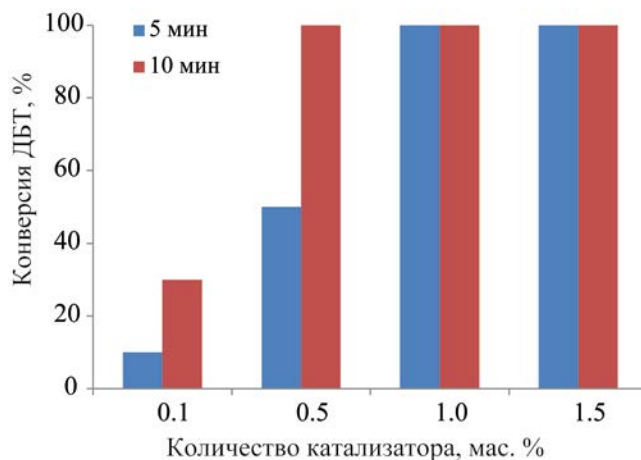


Рис. 5. Зависимость конверсии ДБТ от количества катализатора. Условия окисления: $O : S = 4$, 25°C , 1 мл MeCN, катализатор ТБА-ГМ.

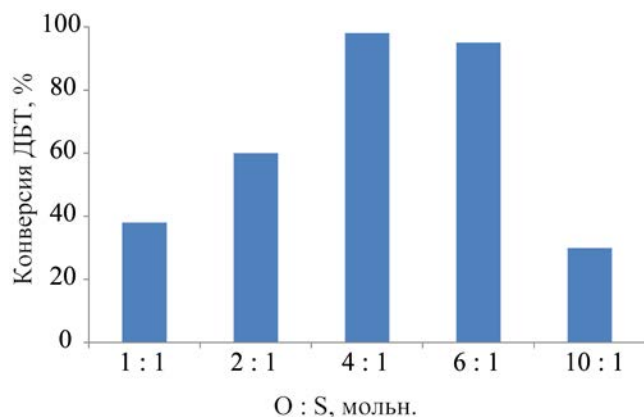


Рис. 6. Зависимость конверсии ДБТ от количества окислителя. Условия окисления: $w(\text{ТБА-ГМ}) = 0.5\%$, 25°C , 1 мл MeCN, катализатор ТБА-ГМ.

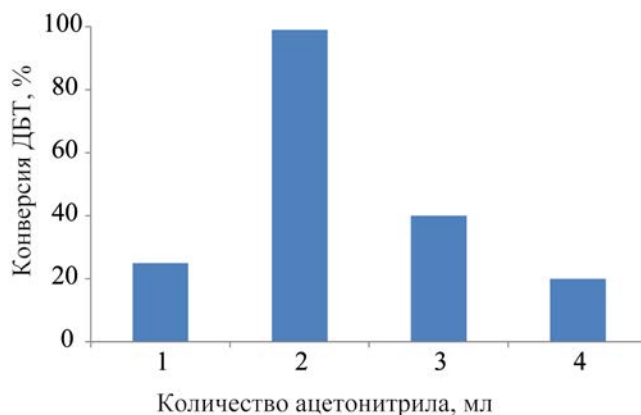


Рис. 7. Зависимость конверсии ДБТ от количества ацетонитрила. Условия окисления: $O : S = 4$, $w(\text{ТБА-ГМ}) = 0.5\%$, 10 мин, 25°C .

нейшем увеличении количества катализатора до 1.5 мас. % конверсия ДБТ сохраняется на уровне 100%.

Согласно полученным результатам, при варьировании количества гипохлорита натрия степень конверсии ДБТ проходит через максимум при мольном соотношении окислитель : сера равном 4 : 1 (рис. 6). При уменьшении количества окислителя конверсия ДБТ снижается, что, по-видимому, обусловлено, снижением скорости окисления субстрата при снижении концентрации одного из реагентов. При увеличении количества окислителя до мольного соотношения окислитель : сера 10 : 1 наблюдается значительное падение конверсии ДБТ,

связанное с визуально наблюдаемой агрегацией частиц катализатора в водной фазе.

Без добавления ацетонитрила происходит агрегация частиц катализатора в водной фазе, что ведет к существенному падению конверсии ДБТ (рис. 7). Вместе с тем, повышение объема ацетонитрила выше 1 мл также ведет к снижению конверсии ДБТ, что, по-видимому, является следствием разбавления окислителя.

Результаты окисления различных серосодержащих субстратов приведены на рис. 8. Важно отметить, что синтезированный катализатор позволяет эффективно окислять в том числе стерически затрудненные алкилзамещенные производные ди-

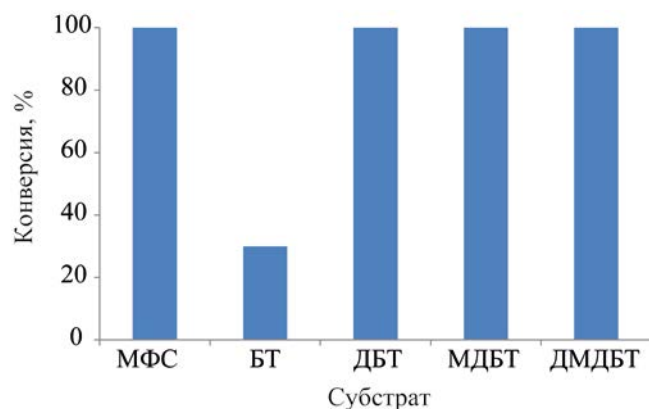


Рис. 8. Окисление сераорганических субстратов различной природы. Условия окисления: $O : S = 4$, $w(\text{ТБА-ГМ}) = 0.5\%$, катализатор, 1 мл MeCN, 10 мин, 25°C .

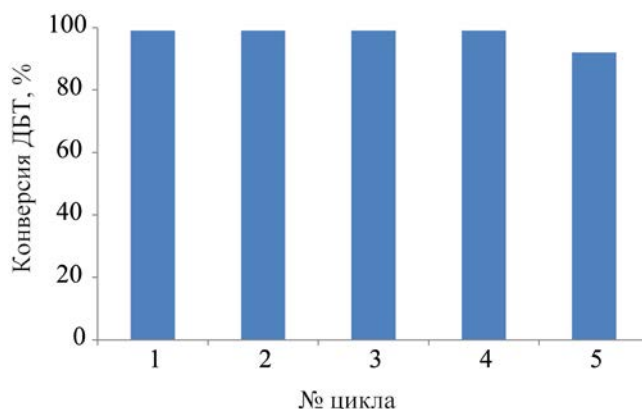


Рис. 9. Повторное использование катализатора. Условия окисления: $O : S = 4$, $w(\text{ТБА-ГМ}) = 0.5\%$, катализатор, 1 мл MeCN, 10 мин.

бензотиофена. В выбранных условиях наименьшая конверсия достигнута для бензотиофена, что связано с меньшей электронной плотностью на атоме серы [31]. Поэтому для эффективного окисления бензотиофена целесообразным представляется проведение процесса при повышенных температурах и более длительном времени окисления.

Для изучения возможности повторного использования катализатора после реакции модельную смесь извлекали из реакционной среды, к суспензии ацетонитрила, содержащей катализатор, добавляли рассчитанное количество раствора гипохлорита натрия и затем свежую порцию модельной смеси. Согласно полученным результатам катализатор стабилен на протяжении 4 циклов окисления (рис. 9).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показана возможность эффективного окисления модельных смесей серосодержащих субстратов гипохлоритом натрия при комнатной температуре в присутствии синтезированных амфифильных катализаторов, содержащих гептамолибдат-анион и четвертичный аммонийный катион. Состав полученного катализатора исследован методами элементного анализа, ИК-спектроскопии и термogrавиметрического анализа. Фактическое содержание молибдена, полученное путем рентгенофлуоресцентного элементного анализа, хорошо соотносится с расчетными данными, что подтверждает состав полученных катализаторов. В ИК-спектрах

присутствуют сигналы, соответствующие как аммонийному катиону, так и аниону гептамолибдата, что, в свою очередь, подтверждает протекание ионного обмена. Рассчитанные по результатам термogrавиметрического анализа данные со содержанию молибдена хорошо коррелируют с результатами элементного анализа и подтверждают состав синтезированных катализаторов.

Для эффективного окисления необходимо сочетание в составе катализатора как катиона, играющего роль фазового переносчика, так и аниона гептамолибдата, являющегося каталитически активным центром. Исследована зависимость конверсии ДБТ от условий проведения процесса (количества окислителя и катализатора, объема ацетонитрила, скорости перемешивания, времени окисления). В оптимальных условиях (количество катализатора ТБА-ГМ 1 мас. %, мольное соотношение окислитель : сера 4 : 1, объем ацетонитрила 1 мл, скорость перемешивания 1200 об/мин) удастся достичь 100%-ной конверсии ДБТ уже за 5 мин окисления.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-79-00063, <https://rscf.ru/project/22-79-00063/>.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Геворгян Кнарик Перчовна, аспирант, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9073-8193>

Поликарпова Полина Димитровна, к.х.н., с.н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0456-8248>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. D'Hooghe P., Escamez S., Trouverie J., Avice J. Sulphur limitation provokes physiological and leaf proteome changes in oilseed rape that lead to perturbation of sulphur, carbon and oxidative metabolisms // *BMC Plant Biology*. 2013. V. 13. № 23. P. 1–14. <http://www.biomedcentral.com/1471-2229/13/23>
2. Muhammad Y., Lu Y., Shen C., Li C. Dibenzothiophene hydrodesulfurization over Ru promoted alumina based catalysts using in situ generated hydrogen // *Energy Conversion and Management*. 2011. V. 52. № 2. P. 1364–1370. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2010.09.034>
3. Muhammad M., Li C. Dibenzothiophene hydrodesulfurization using in situ generated hydrogen over Pd promoted alumina-based catalysts // *Fuel Processing Technology*. 2016. V. 92. № 3. P. 624–630. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.11.021>
4. Eßer J., Wasserscheid P., Jess A. Deep desulfurization of oil refinery streams by extraction with ionic liquids // *Royal Society of Chemistry*. 2004. V. 6. P. 316–322. <https://doi.org/10.1039/b407028c>
5. Gao H., Zeng S., Liu X., Nie Y., Zhang X., Zhang S. Extractive desulfurization of fuel using N-butylpyridinium-based ionic liquids // *Royal Society of Chemistry*. 2015. V. 38. № 5. P. 30234–30238. <https://doi.org/10.1039/C5RA03762J>
6. Yang Y., Lv G., Deng L., Lu B., Li J., Zhang J., Shi J., Du S. Ultra-deep desulfurization of diesel fuel via selective adsorption over modified activated carbon assisted by pre-oxidation // *J. Cleaner Production*. 2017. V. 161. P. 422–430. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.05.112>
7. Soleimani M., Bassi A., Margaritis A. Biodesulfurization of refractory organic sulfur compounds in fossil fuels: A review // *Biotechnology Advances*. 2007. V. 25. № 6. P. 570–596. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2007.07.003>
8. Li S., Li J., Gao Y., Liang L., Zhang R., Zhao J. Metal modified heteropolyacid incorporated into porous materials for a highly oxidative desulfurization of DBT under molecular oxygen // *Fuel*. 2017. V. 197. № 6. P. 551–561.
9. He J., Zhou S., Wu P., Wu Y., He L., Zhu L., Zhu W., Li H. Multi-walled carbon nanotubes coated on defective tungsten oxide for deep oxidative desulfurization of diesel fuels // *Fuel Processing Technology*. 2022. V. 236. I. 107399. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2022.107399>
10. Akopyan A.V., Eseva E.A., Tsaplin D.E., Latypova S.Sh., Makeeva D.A., Anisimov A.V., Maximov A.L., Karakhanov E.A. Deep aerobic desulfurization of fuels over iron-containing zeolite based catalysts // *Chemic. Engineering J. Advances*. 2022. V. 12. I. 100385. <https://doi.org/10.1016/j.ceja.2022.100385>
11. Liu B., Xu X., Xue Y., Liu L., Yang F. Simultaneous desulfurization and denitrification from flue gas by catalytic ozonation combined with $\text{NH}_3/(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ absorption: mechanisms and recovery of compound fertilizer // *Science of the Total Environment*. 2019. V. 161. I. 36023. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.136027>
12. Hossain M.N., Park H.C., Choi H.S. A Comprehensive review on catalytic oxidative desulfurization of liquid fuel oil // *Catalysts*. 2019. V. 229. № 9. P. 1–12. <https://doi.org/10.3390/catal9030229>
13. Ahmadian M., Anbia M. Highly efficient oxidative desulfurization catalyzed by copper-based materials using hydrogen peroxide as oxidant // *Fuel*. 2022. V. 55. № 29. P. 3923–3925. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.05.026>
14. Рахманов Э.В., Тараканова А.В., Валиева Т., Аюбян А.В., Литвинова В.В., Максимов А.Л., Анисимов А.В., Вакарин С.В., Семерикова О.Л., Зайков Ю.П. Окислительное обессеривание дизельной фракции пероксидом водорода в присутствии катализаторов на основе переходных металлов // *Нефтехимия*. 2014. Т. 54. № 1. С. 49–51. <https://doi.org/10.7868/S0028242114010110> [Rakhmanov E.V., Tarakanova A.V., Valieva T., Akopyan A.V., Litvinova V.V., Maksimov A.L., Anisimov A.V., Vakarinn S.V., Semerikova O.L., Zaikov Y.P. Oxidative desulfurization of diesel fraction with hydrogen peroxide in the presence of catalysts based on transition metals // *Petrol. Chemistry*. 2014. V. 54. № 1. P. 48–50. <https://doi.org/10.7868/S0028242114010110>]
15. Irum S., Akhtar J., Sheikh N., Munir S. Oxidative desulfurization of Chakwal coal using potassium permanganate, ferric sulfate, and sodium hypochlorite // *Energy Sources, Part A*. 2017. V. 39. № 4. P. 426–432. <https://doi.org/10.1080/15567036.2016.1222028>
16. Subhan S., Muhammad Y., Sahibzada M., Subhan F., Tong Z. Studies on the selection of a catalyst–oxidant system for the energy-efficient desulfurization and denitrogenation of fuel oil at mild operating conditions // *Energy & Fuels*. 2019. V. 33. P. 8423–8439. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b01950>
17. Lü H., Deng C., Ren W., Yang X. Oxidative desulfurization of model diesel using $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ as a catalyst in

- ionic liquids // *Fuel Processing Technology*. 2014. V. 119. P. 87–91. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2013.10.023>
18. Yu Z., Xun S., Jing M., Chen H., Song W., Chao Y., Rahmani M., Ding Y., Hua M., Liu J., Zhu W. Construction of 3D TiO₂ nanoflower for deep catalytic oxidative desulfurization in diesel: Role of oxygen vacancy and Ti³⁺ // *J. of Hazardous Materials*. 2022. V. 59. № 41. P. 18471–18479. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c03202>
19. Kirihaara M., Suzuki K., Nakakura K., Saito K., Nakamura R., Tujimoto K., Sakamoto Y., Kikkawa Y., Shimazu H., Kimura Y. Oxidation of fluoroalkyl alcohols using sodium hypochlorite pentahydrate // *J. of Fluorine Chemistry*. 2021. V. 243. I. 109719. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2020.109719>
20. Han Z., Yang S., Pan X., Zhao D., Yu J., Zhou Y., Xia P., Zheng D., Song Y., Yan Z. New experimental results of NO removal from simulated flue gas by wet scrubbing using NaClO solution // *Energy & Fuels*. 2017. V. 31. № 3. P. 3047–3054. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b03062>
21. Wei B., Zhang B., Sun B., Jin Z., Xu X., Tian Y. Aqueous re-dispersibility of starch nanocrystal powder improved by sodium hypochlorite oxidation // *Food Hydrocolloids*. 2016. V. 51. P. 29–37 <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2015.06.006>
22. Coseril S., Biliuta G., Simionescu B.C. Selective oxidation of cellulose, mediated by *N*-hydroxyphthalimide, under metal-free environment // *Polymer Chemistry*. 2018. V. 9. № 8. <https://doi.org/10.1039/C7PY01710C>
23. Jinga Z., Mahoney S.A., Rodrigues S., Balucana R.D., Underschultz J., Esterle J.S., Rufford T.E., Steel K.M. A preliminary study of oxidant stimulation for enhancing coal seam permeability: Effects of sodium hypochlorite oxidation on subbituminous and bituminous Australian coals // *International Journal of Coal Geology*. 2018. V. 200. P. 36–44. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2018.10.006>
24. Zhao R., Tang Y., Wei S., Xu X., Shi X., Zhang G. Electrosynthesis of sodium hypochlorite in room temperature ionic liquids and in situ electrochemical epoxidation of olefins // *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. 2012. V. 106. P. 37–47. <https://doi.org/10.1007/s11144-011-0403-3>
25. Subhana S., Ur Rahmana A., Yaseena M., Ur Rashid H., Ishaq M., Sahibzadad M., Tongb Z. Ultra-fast and highly efficient catalytic oxidative desulfurization of dibenzothiophene at ambient temperature over low Mn loaded Co–Mo/Al₂O₃ and Ni–Mo/Al₂O₃ catalysts using NaClO as oxidant // *Fuel*. 2019. V. 237. P. 793–805. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.10.067>
26. Lia A., Songa H., Mengb H., Lub Y., Lia C. Ultrafast desulfurization of diesel oil with ionic liquid based PMoO catalysts and recyclable NaClO oxidant // *Chem. Engineering Journal*. 2020. V. 380. I. 122453. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122453>
27. Gupta R.D., Raghav N. Differential effect of surfactants tetra-*n*-butyl ammonium bromide and *N*-Cetyl-*N*, *N*, *N*-trimethyl ammonium bromide bound to nano-cellulose on binding and sustained release of some non-steroidal anti-inflammatory drugs // *Intern. J. of Biological Macromolecules*. 2020. V. 164. P. 2745–2752. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.08.091>
28. Zhang L., Sun X., Song Y., Jiang X., Dong S., Wang E. Didodecyltrimethylammonium bromide lipid bilayer-protected gold nanoparticles: synthesis, characterization, and self-assembly // *Langmuir*. 2006. V. 22. № 6. P. 2838–2843. <https://doi.org/10.1021/la0528221>
29. Kumar D.R., Dhakal G., Nguyen V.Q., Lee J., Lee Y.R., Shim J.-J. Ammonium heptamolybdate preloaded on flexible carbon-matrix film electrode for the electrochemical phosphate sensor in a river water sample // *Microchemical J*. 2021. V. 170. I. 106639. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2021.106639>
30. Кутлыева А.Г. Спектрофотометрическое определение бромид-ионов // *Омега Сайнс-Внедрение. Результаты Инновационных Разработок: Проблемы и Перспективы*. 2016. Т. 3. С. 18–21. <https://elibrary.ru/item.asp?id=27375444>
31. Houda S., Lancelot C., Blanchard P., Poinel L., Lamonier C. Oxidative desulfurization of heavy oils with high sulfur content: A review // *Catalysts*. 2018. V. 8. № 9. P. 344–369. <https://doi.org/10.3390/catal8090344>

ОКИСЛЕНИЕ КИСЛОРОДОМ ДВОЙНОЙ СИСТЕМЫ ЭПОКСИД СТИРОЛА–СЕРНАЯ КИСЛОТА В СПИРТОВОМ РАСТВОРЕ

© 2023 г. Л. В. Петров^{1,*}, М. Г. Спирин¹, В. М. Соляников¹

¹ Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка Московской обл., 1142432 Россия

*E-mail: plv@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 12 июня 2022 г.

После доработки 15 марта 2023 г.

Принята к публикации 27 апреля 2023 г.

Изучено поглощение кислорода двойной системой эпексид стирола (ЭС)–серная кислота (СК) в растворе 90 об. % *трет*-бутанола и 10 об. % хлорбензола (БУХ). Представлены: выражение скорости окисления через концентрации реагентов; аррениусовская зависимость эффективной константы скорости окисления. Сравнение результатов работы с данными по окислению других двойных систем: ЭС – хлорная кислота (ХК) и ЭС – *n*-толуолсульфокислота (ТСК) приводит к объяснению особенностей окисления этих систем различием природы кислот-катализаторов.

Ключевые слова: окисление кислородом, катализ, серная кислота, эпексид стирола, раствор *трет*-бутанола

DOI: 10.31857/S0028242123020053, **EDN:** HKCDIS

В практике крупнотоннажного радикально-цепного окисления продуктов нефтепереработки повышение селективности процесса в ряде случаев достигается использованием конкуренции сложных ключевых реакций окисления. Так, например, табельный катализатор промышленного окисления циклогексана – нафтенат кобальта – обладает свойством ускорять окисление, взаимодействуя с циклогексилгидропероксидом, и регулировать состав оксидата, предотвращая образование веществ, снижающих селективность окисления и затрудняющих переработку оксидата. Минус такого катализатора – разрушение циклогексилгидропероксида с образованием спирта циклогексанола, тогда как целевым продуктом окисления является кетон – циклогексанон. Селективность реакции увеличивают, используя в качестве второго компонента катализатора соединения хрома: на хромовом катализаторе циклогексилгидропероксид распадается преимущественно с образованием циклогексанона; так использованием конкуренции двух путей каталитического распада гидропероксида была решена задача повышения селективности [1].

Другой пример из практики – окисление *n*-парафинов с марганцевым катализатором [2–4]. Свойство этого катализатора «облагораживать» (технический термин) оксидат, связанное со способностью марганца эффективно обрывать цепи окисления по реакции с $\text{RO}_2^{\cdot}$ -радикалами, предотвращая образование гидрокси- и кетокислот, главных врагов качества оксидата, удалось объяснить лишь спустя полвека [5, 6]. Дозируя ввод марганца в оксидат, регулировали соотношение (конкуренцию) скоростей обрыва и продолжения цепи окисления парафина для требуемого режима окисления [1, 6].

Получение перспективных материалов с высокими физико-механическими свойствами и поиск условий синтеза практически ценных химических реагентов в настоящее время часто тесно связаны с востребованностью различных эпексидных продуктов окисления олефиновых углеводородных структур и их производных [7–17]. Кислотно-каталитическое превращение эпексидов, подробно изучавшееся на примере эпексида стирола, давно

и обоснованно рассматривали как процесс чисто гетеролитический [18–20]. Эпоксид стирола устойчив к окислению пероксидными радикалами, в присутствии радикальных инициаторов окисляется с короткими цепями (до 5 звеньев) при 413 К [21]. Изучение катализированного кислотами ТСК и ХК превращения ЭС выявило, однако, что параллельно гетеролизу эпоксидов – основному маршруту его расходования, при невысокой температуре (≤ 343 К) реализуется неизвестный ранее маршрут-конкурент, проявляющийся в поглощении кислорода [22, 23], образовании бензальдегида и пероксида водорода [24]. Таким образом, конкуренция (в данном случае конкуренция процессов гетеролиза и гомолиза) свойственна и катализированным реакциям эпоксидов. Позже было показано [25, 26], что при окислении систем ЭС–ТСК и ЭС–ХК образуется карбен фенилметилена, взаимодействующий с кислородом. Для системы ЭС–СК таких данных нет. В гетерогенных каталитических процессах с участием серной кислоты, в некоторых случаях образование карбеновых центров только предполагается [27, 28].

Представленная ниже работа обусловлена необходимостью продолжения и уточнения исследования [29], в котором изучалось окисление кислородом систем, содержащих эпоксид стирола и серную кислоту в присутствии хлорида меди(II).

Ранее на основании полученного в [29] выражения скорости поглощения кислорода $V = k [\text{СК}]^1 [\text{ЭС}]^0 [\text{CuCl}_2]^0$, предполагали, что роль соли меди в окислении сводится лишь к «снятию» индукционного периода окисления двойной системы ЭС–СК; этому предположению, в частности, соответствовал нулевой порядок реакции по $[\text{CuCl}_2]$. В свете последующих исследований окисления тройных систем (ЭС– CuCl_2 –ароматический спирт) [30], неточность упомянутого предположения и трактовки результатов [29] стали практически очевидными.

Цель работы – определение схожести и различия окисления вышеупомянутых трех двойных систем ЭС–различные кислоты (СК, ТСК, ХК), что потребовало детального изучения окисления двойной системы ЭС–СК в спиртовой среде, результаты которого изложены ниже.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использована стандартная методика измерения скорости поглощения кислорода раствором изучаемой системы [22, 23] в кварцевом реакторе манометрической установки, оснащенной устройством автоматической компенсации изменения давления. Раствор реагентов в БУХ вносили в реактор с рабочим объемом 5 см³ при комнатной температуре, продували O_2 , соединяли с установкой, быстро прогревали до заданной температуры при встряхивании, обеспечивавшем интенсивное перемешивание рабочих растворов. Опытным путем проверяли независимость величин скорости от частоты встряхивания реактора. Отличие от стандартной методики было лишь в том, что измеряли не постоянную, как в случаях систем ЭС–ТСК и ЭС–ХК [22, 23], а максимальную скорость окисления. Специально отмечаем, что кривые поглощения кислорода (рис. 1) идут не из начала координат: отсчет времени опытов начинали с момента погружения реактора ($T_{\text{комн}}$) в термостат ($T_{\text{опытн}}$).

Эпоксид стирола (97%-ный, фирмы «Aldrich», США) дважды ректифицировали в вакууме в аргоне. Содержание эпоксидов и наличие примесей в нем контролировали методом ВЭЖХ, аналогично [24], с внутренним стандартом – хлорбензолом. Хлорбензол, предварительно обработанный многократным встряхиванием с серной кислотой, отмывали водой от кислоты, сушили над CaCl_2 и дважды перегоняли. Растворитель БУХ получали смешиванием очищенного по стандартной методике хлорбензола с *трет*-бутанолом (ч.д.а., «Реахим», Россия). Его использование обусловлено необходимостью корректного сравнения экспериментальных данных с данными прежних работ [22–24]. Содержание воды в растворе БУХ (~0.3 моль/л) проверено кулонометрическим титрованием по Карлу Фишеру (C10S) «Mettler Toledo». Катализатор, серную кислоту (х.ч., 94% основного вещества, «Химмед», Россия) использовали без предварительной очистки. Образование пиридинового илида фенилметилена фиксировали спектрофотометрически с использованием модифицированного метода «техника пиридиновой пробы». Спектры поглощения исследуемых растворов регистрировали при 298 и 343 К в термостатированной ячейке на одноканальном оптоволоконном спектрометре R-2000 со сбалансированным источни-

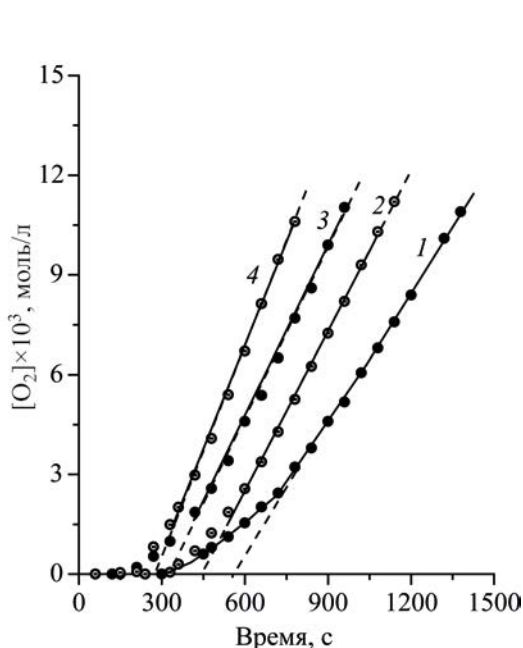


Рис. 1. Кинетические кривые поглощения кислорода двойной системой ЭС–СК: 1, 2, 3, 4 – при 333, 338, 340 и 343 К соответственно. $[ЭС] = 0.52$, $[СК] = 9.9 \times 10^{-4}$ моль/л; растворитель БУХ.

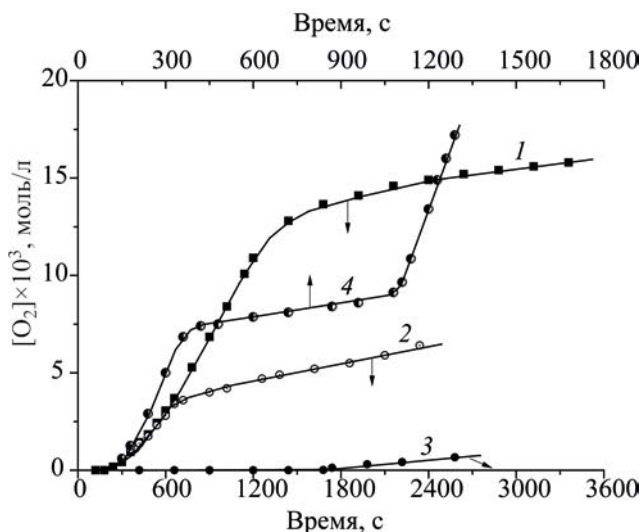


Рис. 2. Кинетические кривые окисления двойной системы ЭС–СК: 1 – при $[ЭС] = 0.52$, $[СК] = 5.3 \times 10^{-4}$ моль/л; 2 – исходные условия оп. 1 – на 11-ой мин опыта введено 4.0×10^{-4} моль/л бензилтриэтиламмоний хлорида (БТЭХА); 3 – условия оп. 2, в исходную реакционную смесь введен БТЭХА; 4 – при $[ЭС] = 0.52$, $[СК] = 2.0 \times 10^{-3}$ моль/л; на 17-й мин опыта введено 0.5 моль/л ЭС. Растворитель БУХ, 343 К.

ком излучения DH-2000-BAL фирмы Ocean Optics, США. Оптическое разрешение данного прибора в исследуемом диапазоне длин волн было не менее 0.05 нм, а соотношение сигнал : шум составляло 250 : 1. Для компьютерной обработки спектров использовали программу OOI Base32. Первоначальный вид спектров корректировали последовательным вычитанием фонового поглощения исследуемого раствора до начала прогрева и фонового поглощения раствора в момент окончания прогрева. Техника эксперимента детально изложена в [26].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены примеры кинетических кривых окисления двойной системы ЭС–СК; период индукции окисления тем больше, чем ниже температура опыта. Факт воспроизведения в публикуемой работе данных [29] в виде кинетических кривых с отчетливо выраженными индукционными периодами (окисление двойных систем с ТСК и HClO_4 шло без периодов индукции) явился положительным знаком, т.к. в течение долгого времени после публикации были сомнения в достоверности

исходных экспериментальных данных работы: в частности, ускорение окисления в начале реакции легко было связать с наличием посторонней ингибирующей окисление примеси в исходных реактивах, расходуемой в ходе опыта.

В [29] скорости окисления измеряли, снимая индукционный период введением CuCl_2 . В данной работе оперировали величинами максимальных скоростей окисления двойной системы ЭС–СК, которые находили по наклонам пунктирных прямых, продолжающих прямолинейные участки экспериментальных кривых поглощения кислорода (см. рис. 1).

Для установления степени схожести окисления двойной системы ЭС–СК и предыдущих систем ЭС–ХК и ЭС–ТСК выполнили опыты-тесты – экспериментальные приемы наработки прежних исследований систем ЭС–кислота [24, 31, 32]. В частности, кривые 2, 3 (рис. 2) представляют собой результаты опытов окисления системы ЭС–СК (опыт 1 и опыт 2) в присутствии бензилтриэтиламмонийхлорида (БТЭХА). Последний, будучи введенным в развившуюся реакцию

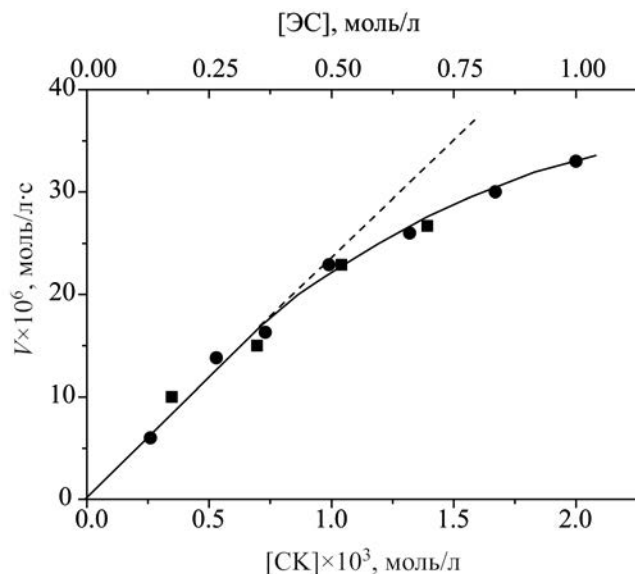


Рис. 3. Зависимости скорости поглощения кислорода двойной системой ЭС–СК от концентрации компонентов: ■ – от [ЭС] при [СК] = 9.9×10^{-4} моль/л; ● – от [СК] при [ЭС] = 0.52 моль/л. Растворитель БУХ, 343 К.

окисления двойной системы, тормозит поглощение O_2 (кривая 2, рис. 2); результат этот качественно схож с изученным ранее торможением хлоридами окисления системы ЭС–ТСК [31]. При введении БТЭХА в исходную систему, окисление практически не выходит из периода индукции (кривая 3, рис. 2).

Для сравнения, другая двойная система ЭС–ТСК реагировала на введение хлорида несколько иначе: эффект торможения был одинаков при введении хлорида и в ходе реакции, и в исходную реакционную смесь [31]. Ответ на вопрос о причине автозамедления окисления после 24-ой мин (кривая 1, рис. 2) получен в результате эксперимента с повторным вводом в реактор эпоксида стирола (кривая 4, рис. 2): замедление окисления обусловлено не дезактивацией катализатора, как можно было предположить, а израсходованием эпоксида – реагента двойной системы. Это обстоятельство позволило, используя только данные по кинетике окисления, оценить выход реагирующих с кислородом свободно-радикальных частиц, зная максимальную скорость окисления V_{O_2} и оценив среднюю скорость расхода эпоксида $V_{ЭС} = [ЭС]_0/t$, где t – время опыта до замедления поглощения кислорода. Для трех опытов величины

$100 \times (V_{O_2}/V_{ЭС})$ оказались равными 3.4, 3.8, 3.25%, средняя величина выхода $\sim 3.5\%$. Аналогичная величина для двойной системы ЭС–ТСК составляет 3.9% [24]. Близкие величины для двух систем указывают на сходство реакций окисления.

Используя стандартную иодометрическую методику титрования [33], в отдельных опытах установили, что в оксидах двойной системы ЭС–СК накапливается пероксид, количественно выделяющий иод из иодистого калия в растворе уксусной кислоты за время около 4 мин. Высокая скорость выделения иода указывает на образование при окислении пероксида водорода; H_2O_2 образуется и при окислении системы ЭС–ТСК [32], схожесть систем и в этом случае очевидна. В двух опытах при [ЭС] = 0.52, [СК] = 9.9×10^{-4} моль/л определили содержание H_2O_2 в оксидах и его выход при окислении в расчете на поглощенный кислород, $100 \times ([H_2O_2]/[O_2]) = 39\%$. Величина эта весьма близка к 40%, аналогичной характеристике окисления другой системы – ЭС–ТСК [32].

Зависимости скорости окисления от концентрации компонентов двойной системы ЭС–СК представлены на рис. 3, величины частных порядков реакции по эпоксиду и кислоте близки и равны 0.72 ± 0.05 .

При [ЭС] = 0.52, [СК] = 9.9×10^{-4} моль/л и температурах 333, 338, 340, 343 К измерены скорости окисления, равные (13.3, 17.2, 18.6, 22.9) $\times 10^{-6}$ моль/л·с соответственно. По этим данным в аррениусовских координатах рассчитана величина энергии активации окисления $E_a = 50 \pm 5$ кДж/моль. Выражение эффективной константы скорости в полном виде $k = 2.4 \times 10^5 \exp(-50 \text{ кДж/моль}/RT)$, $V = k[ЭС]^{0.72}[СК]^{0.72}$. Для корректного сравнения величин эффективных бимолекулярных констант скорости окисления двойных систем с серной и хлорной кислотами, аппроксимируем выражение V_{O_2} пары ЭС–СК простым равенством: $V = k_6[ЭС]^1[СК]^1$; расчет по наклону пунктирной прямой рис. 3 дает $k_{6(СК)} = 4.7 \times 10^{-2}$ л/моль·с. Расчет по данным рис. 2 и рис. 4 (см. ниже) дает величину $k_{6(ХК)} \approx 0.95$ л/моль·с, т.е. в растворе БУХ при 343 К хлорная кислота в ~ 20 раз активнее в качестве катализатора окисления системы ЭС–СК [23].

Надежное подтверждение идентичности механизма окисления двойных систем ЭС–СК и

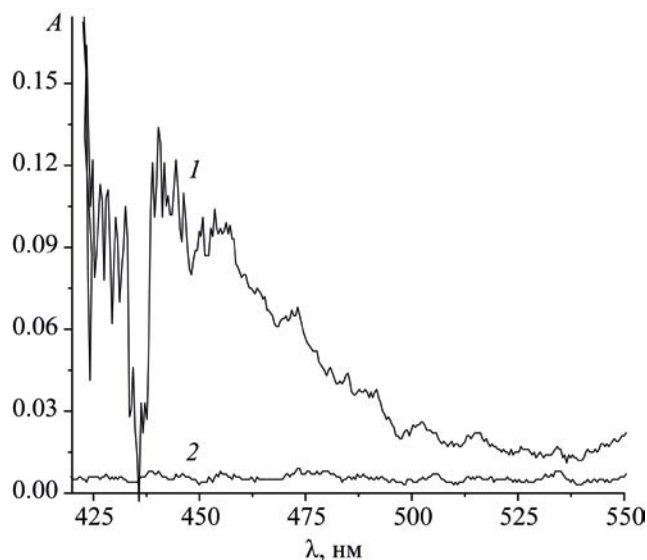


Рис. 4. Разностные спектры поглощения пиридинового илида фенилметилена, образующегося в растворе системы ЭС–СК–пиридин: 1 – при продолжительности реакции 1800 с; 2 – в условиях индукционного периода реакции 300 с. Условия опыта: $[\text{ЭС}] = 1.04$, $[\text{СК}] = 6.0 \times 10^{-3}$, $[\text{Py}] = 0.25$ моль/л, растворитель БУХ, температура 343 К, A – интенсивность поглощения.

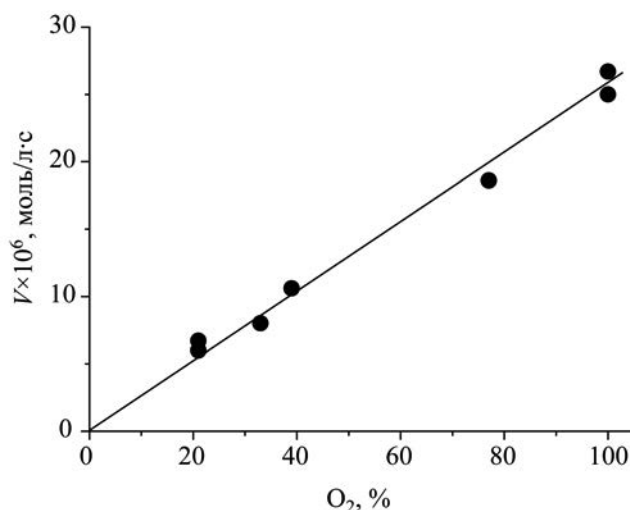


Рис. 5. Зависимость скорости окисления двойной системы ЭС–СК от процентного содержания кислорода в газовой смеси-окислителе $\text{O}_2\text{--N}_2$. $[\text{ЭС}] = 0.69$, $[\text{СК}] = 9.9 \times 10^{-4}$ моль/л, БУХ, 343 К.

ЭС–ТСК через промежуточное образование фенилметилена – частицы карбеновой природы [37], способной присоединять кислород, приведено на рис. 4. Спектр 1 поглощения иминиевого илида, продукта взаимодействия пиридина с фенилметиленом ($\lambda_{\text{max}} = 450$ нм) [34–37] в растворе ЭС–СК получен в условиях развившейся реакции (1800 с), а спектр 2 – в условиях индукционного периода (300 с).

Зависимость скорости окисления от содержания кислорода в газовой смеси приведена на рис. 5; видно, что скорость окисления прямо пропорциональна концентрации кислорода, т.е. механизм окисления двойной системы ЭС–СК, как и поглощение кислорода системами ЭС–ТСК и ЭС–ХК, отличается от привычного механизма радикально-цепного окисления углеводородов, при реализации которого скорость окисления перестает зависеть от $[\text{O}_2]$ уже при содержании ~10 об.% O_2 в газовой смеси [38].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленная работа завершает ряд исследований реакций окисления кислородом двойных

систем эпексид стирола–сильная кислота в растворе БУХ. Нет в этом ряду исследования окисления такой двойной системы как ЭС–НСl, т.к. соляная кислота не вызывает поглощения кислорода двойной системой из-за тормозящего действия хлорид-аниона [31]. Главное в совокупном итоге двадцатипятилетнего изучения окисления трех двойных систем (ЭС–ТСК, ЭС–ХК и ЭС–СК) состоит в доказанности существования окислительного маршрута превращения ЭС, параллельного основному гетеролитическому пути расходования эпексида под действием кислот [22]. Впервые показано для систем с ТСК, ХК и СК, что поглощение кислорода в двойных системах обусловлено появлением карбена фенилметилена – промежуточной активной частицы, способной в триплетном состоянии реагировать с кислородом $[\text{C}_6\text{H}_5\text{HC} : + \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CHOO} \text{ (карбонилоксид)}]$ [26, 39–41]; $2\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOO} \rightarrow 2\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ (бензальдегид) + O_2], а в отсутствие кислорода разрушать гидропероксиды. Примечательно, что скорости разрушения гидропероксидов оказались близкими к скоростям поглощения кислорода в идентичных условиях [25, 31].

При сопоставлении процессов окисления трех вышеупомянутых двойных систем ЭС–кислота элементы сходства таковы:

1) в системах с ТСК, ХК и СК поглощение кислорода обусловлено появлением карбена фенилметилена, промежуточной активной частицы, реагирующей с кислородом, а в отсутствие O_2 способной разрушать гидропероксиды [25–26];

2) в системах с СК и ТСК близки величины выходов промежуточных частиц, реагирующих с кислородом; выходы в расчете на израсходованный ЭС составляют 3.5–4%;

3) в этих же системах весьма близки выходы H_2O_2 в расчете на поглощенный кислород; они близки к 40%;

4) введение хлористых солей лития, натрия и алкилзамещенного аммония [31] эффективно тормозит окисление систем с ТСК, ХК и СК, хотя детали такого торможения для систем с СК и ТСК различаются.

Вышеперечисленные пункты (2, 3, 4) убедительно схожи в главном механизме окисления трех систем ЭС–кислота: они реализуются через промежуточное образование карбена фенилметилена.

Элементы различия, свойственные процессам окисления трех исследованных двойных систем:

1) различаются выражения скоростей окисления через концентрации реагентов: $V_{ТСК} = k_{ТСК}[ЭС]^0[ТСК]^1$, $V_{ХК} = k_{ХК}[ЭС]^1[ХК]^1$, $V_{СК} = k_{СК}[ЭС]^{0.72}[СК]^{0.72}$;

2) каталитическая активность кислот в окислении трех двойных систем резко различается и падает в ряду: $ХК > СК > ТСК$, т.е. анионы сильных кислот явно участвуют в окислительных реакциях двойных систем, что позволяет говорить о зависимости механизма окисления от природы кислоты;

3) экспериментально подтверждено наличие индукционного периода окисления системы ЭС–СК, свидетельствующее о промежуточном комплексобразовании или об образовании лабильного продукта, предшественника появления карбена.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена по темам Государственного задания: № государственной регистрации АААА–А19–119071890015–6, № государственной регистрации АААА–А19–119070790003–7.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Петров Лев Васильевич, вед.н.с., к.х.н. ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9598-3748>

Спирин Максим Геннадьевич, вед.н.с., к.х.н. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3761-1468>

Соляников Вячеслав Маркович, вед.н.с., д.х.н. ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8118-9367>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Соляников В.М. Кинетика и механизм конкуренции гомо- и гетеролитических реакций в катализированном жидкофазном окислении углеводородов // Дисс.... докт. хим.наук. ОИХФ АН СССР. Черноголовка, Московской обл., 1985. 120 с. [Solyanikov V.M. Kinetics and mechanism of competition of homo- and heterolytic reactions in catalyzed liquid-phase oxidation of hydrocarbons // Diss. Doct. Chem. Sciences. OIHF of the USSR Academy of Sciences, Chernogolovka].
2. Imhausen A. Die Fettsäure – Synthese und ihre Bedeutung für die Sicherung der deutschen Fettversorgung // Kolloid – Zeitschrift. 1943. В. 103. S. 105–108. <https://doi.org/10.1007/BF01502087>
3. Langenbeck W., Pritzkow W. Untersuchungen über den Mechanismus der Paraffinoxidation, 2 Teil // Fette, Seifen, Anstrichmittel. 1953. V. 55. № 8. P. 506–511. <https://doi.org/10.1002/lipi.19530550805>
4. Wietzel G. Herstellung Synthetischer Fettsäuren durch Oxydation von Paraffinischen Kohlenwasserstoffen mit molekularen Sauerstoff // Chem. Eng. Sci. 1954. V. 3. Supplement 1. P. 17–30. IN1-IN4. [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(54\)80003-0](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(54)80003-0)
5. Оберемко А.В., Перченко А.А., Денисов Е.Т., Александров А.Л. Роль спиртов при торможении реакции окисления парафинов стеаратом марганца // Нефтехимия. 1971. Т. 11. № 2. С. 229–235 [Oberemko A.V., Perchenko A.A., Denisov E.T., Aleksandrov A.L. The role of alcohols in inhibiting the oxidation reaction of paraffins with manganese stearate // Petrol. Chemistry. 1971. V. 11. № 2. P. 229–235].
6. Перченко А.А., Оберемко А.В. О функции марганцевого катализатора в реакции окисления *n*-тетракозана кислородом воздуха // Нефтехимия. 1974. Т. 14. № 3. С. 217–223 [Perchenko A.A., Oberemko A.V. On the function of a manganese catalyst in the oxidation reaction of *n*-tetracosane with air oxygen // Petrol. Chemistry. 1974. V. 14. № 3. P. 217–223].

7. Kenji Miyamoto, Kou Okuro, Hiromichi Ohta. Substrate specificity and reaction mechanism of recombinant styrene oxide isomerase from *Pseudomonas putida* S12 // *Tetrahedron Lett.* 2007. V. 48. P. 3255–3257. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2007.03.016>
8. Weil T, Kotke M., Kleiner Ch.M., Schreiner P.R. Bronsted acid – type organocatalysis: alcoholysis of styrene oxides // *Org. Lett.* 2008. V. 10. № 8. P. 1513–1516.
9. Tan N., Yin Sh., Li Y., Qiu R., Meng Z., Song X., Luo Sh., Au Ch.-T., Wong W.-Y. Synthesis and structure of an air-stable organobismuth triflate complex and its use as a high-efficiency catalyst for the ring opening of epoxides in aqueous media with aromatic amines // *J. Organomet. Chem.* 2011. V. 696. № 8. P. 1579–1583.
10. Zhang Y., Wang M., Li P., Wang L. Iron- promoted tandem reaction of anilines with styrene oxides via C–C cleavage for the synthesis of quinolines // *Org. Lett.* 2012. V. 14. № 9. P. 2206–2209. <https://doi.org/10.1021/ol300391t>
11. Крылов А.В., Мохаммед А.Х., Егорова В.В., Борисова Е.Я., Борисова Н.Ю., Флид В.Р. Влияние растворителя на региоселективность раскрытия эпоксидного кольца окиси стирола О- и N-нуклеофилами в нейтральных и основных средах // *Изв. АН Сер. хим.* 2012. № 6. С. 1119–1123 [Krylov A.V., Mokhammad A.K., Yegorova V.V., Borisova E.Ya., Borisova N.Yu., Flid V.R. Effect on regioselectivity of epoxide ring opening in styrene by O- and N-nucleophiles in neutral and basic media // *Russ. Chem. Bull.* 2012. V. 61. № 6. P. 1128–1132. <https://doi.org/10.1007/s11172-012-0153-z>].
12. Morgan K.M., Ellis J.A., Lee J., Fulton A., Wilson S.L., Dupart P.S., Dastoori R. Thermochemical studies of epoxides and related compounds // *J. Org. Chem.* 2013. V. 78. № 2. P. 4303–4311. <https://doi.org/10.1021/jo40028671>
13. Phyu Thin Wai, Pingping Jiang, Yirui Shen, Pingbo Zhang, Qian Gu, Yan Leng. Catalytic developments in the epoxidation of vegetable oils and the analysis methods of epoxidized products // *Royal Soc. of Chemistry.* 2019. V. 9. P. 38119–38136. <https://doi.org/10.1039/C9RA05943A>
14. Jixing Wang, Binqiang Xie, Huan Yang, Xiaorong Yu, Gaoschen Su, Zhu Meng, Li Wang. Epoxy coating with excellent anticorrosion and PH-responsive performances based on DEAEMA modified mesoporous silica nanomaterials // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* 2022. V. 634. I. 127951. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.127951>
15. Zhijun Li, Yi He, Siming Yan, Hongjie Li, Jiao Chen, Chen Zhang, Changhua Li, Yang Zhao, Yi Fan, Changhe Guo. A novel silk fibroin-graphene oxide hybrid for reinforcing corrosion protection performance of waterborne epoxy coating // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* 2022. V. 634. I. 127959. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.127959>
16. Yu Fang, Wang Xiang, Zhang Zhao. Research progress of nanofillers for epoxy anti-corrosion coatings // *J. of Chinese Soc. for corrosion and protection.* 2023. V. 43. P. 220–230. <https://doi.org/10.11902/1005.4537.2022.087>
17. Загора А.Г., Ткачук А.И., Терехов И.В., Мухаметов Р.Р. Методы химической модификации эпоксидных олигомеров (обзор) // *Труды ВИАМ. Композиционные материалы.* 2021. № 7 (101). С. 73–85. <https://doi.org/10.18577/2307-6046-2021-7-73-85>
18. Parker R.E., Isaacs N.S. Mechanisms of epoxide reactions // *Chem. Revs.* 1959. V. 59. № 4. P. 737–799. <https://doi.org/10.1021/cr50028a006>
19. Biggs J., Chapman N.B., Finch A.F., Wray V. Mechanism of acid-catalyzed alcoholysis of epoxides. Part I. Reactions of substituted (1,2-epoxyethyl)benzenes // *J. Chem. Soc. (B).* 1971. V. 1. P. 55–63. <https://doi.org/10.1039/J29710000055>
20. Gorzynski Smith J. Synthetically useful reactions of epoxides // *Synthesis.* 1984. № 8. P. 629. <https://doi.org/10.1055/s-1984-30921>
21. Петров Л.В., Психа Б.Л., Соляников В.М. Оценка конкурентной способности радикального и нерадикального механизмов в кислотно-каталитическом окислении эпоксида стирола // *Нефтехимия.* 2009. Т. 49. № 3. С. 263–267 [Petrov L.V., Psikha B.L., Solyanikov V.M. Assessment of the competitiveness of the radical and nonradical mechanisms in the acid-catalyzed oxidation of styrene epoxide // *Petrol. Chemistry.* 2009. V. 49. № 3. P. 245–249. <https://doi.org/10.1134/S0965544109030104>].
22. Петров Л.В., Соляников В.М. Кислотный катализ окисления эпоксида стирола молекулярным кислородом // *ДАН.* 1996. Т. 350. № 3. С. 357–360 [Petrov L.V., Solyanikov V.M. Acid catalysis of oxidation of styrene epoxide by molecular oxygen // *Dokl. Phys. Chem.* 1996. V. 350. № 1–3. P. 252–255].
23. Петров Л.В., Соляников В.М. Закономерности мягкого окисления и брутто превращения эпоксида стирола в присутствии следовых количеств хлорной кислоты // *Нефтехимия.* 2011. Т. 51. № 6. С. 467–472 [Petrov L.V., Solyanikov V.M. Mild oxidation of styrene epoxide in the presence of trace perchloric acid // *Petrol. Chemistry.* 2011. V. 51. № 6. P. 458–464. <https://doi.org/10.1134/S0965544111060144>].
24. Петров Л.В., Соляников В.М. Кислотно-каталитическое превращение эпоксида стирола, сопровождаемое

- окислительным разрывом связи C–C // Нефтехимия. 1999. Т. 39. № 2. С. 107–112 [Petrov L.V., Solyanikov V.M. Acid-catalyzed transformation of styrene epoxide accompanied by oxidative C–C bond rupture // Petrol. Chemistry. 1999. V. 39. № 2. P. 89–94].
25. Петров Л.В., Соляников В.М. Разложение гидропероксидов, сопряженное с превращением эпоксида стирола в присутствии *n*-толуолсульфокислоты // Нефтехимия. 2005. Т. 45. № 3. С. 225–231 [Petrov L.V., Solyanikov V.M. Hydroperoxide degradation coupled with the conversion of styrene epoxide in the presence of *p*-toluenesulfonic acid // Petrol. Chemistry. 2005. V. 45. № 3. P. 202–208].
26. Петров Л.В., Спиринов М.Г., Соляников В.М. Фенилметилена – интермедиат реакции катализируемого хлорной кислотой поглощения кислорода эпоксидом стирола в полярном растворителе // Изв. АН. Сер. хим. 2019. № 8. С. 1499–1503 [Petrov L.V., Spirin M.G., Solyanikov V.M. Phenylmethylen, an intermediate of perchloric acid catalyzed oxygen absorption by styrene oxide in a polar solvent // Russ. Chem. Bull. Int. Ed. 2019. V. 68. № 8. P. 1499–1503. <https://doi.org/10.1007/S11172-019-2583-3>].
27. Dhakshinamoorthy A., Alvaro M., Concepcion P., Fornes V., Garcia H. Graphene Oxide as an acid catalyst for the room temperature ring opening of epoxides // Chem. Commun. 2012. V. 48. № 44. P. 5443–5445. <https://doi.org/10.1039/C2CC31385E>
28. Пенцак Е.О., Гордеев Е.Г., Анаников В.П. Карбокатализ: от тримеризации ацетиленов к современному органическому синтезу. Обзор // Доклады РАН. Химия, науки о материалах. 2020. Т. 492–493. № 1. С. 70–103. <https://doi.org/10.31857/S268695352004007X>
29. Петров Л.В., Соляников В.М. Окисление кислородом систем, содержащих эпоксид стирола и серную кислоту; эффект солей меди и кобальта // Нефтехимия. 2000. Т. 40. № 6. С. 438–443 [Petrov L.V., Solyanikov V.M. Oxygen oxidation of systems containing styrene epoxide and sulfuric acid: the effect of copper(II) and cobalt(II) // Petrol. Chemistry. 2000. V. 40. № 6. P. 399–404].
30. Петров Л.В., Соляников В.М. Поглощение кислорода тройной системой эпоксид стирола–хлорид меди(II)–ионол // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 7. С. 11–15. <https://doi.org/10.31857/S0207401X21070086> [Petrov L.V., Solyanikov V.M. Oxygen absorption by the ternary styrene epoxide–copper(II) chloride–ionol system in a methanol solution // Russ. J. Phys. Chemistry B. 2021. V. 15. № 4. P. 599–603. <https://doi.org/10.1134/S1990793121040084>].
31. Петров Л.В., Соляников В.М. Ингибирование галогид-ионами мягкого окисления кислородом эпоксида стирола в кислом спиртовом растворе // Нефтехимия. 2012. Т. 52. № 5. С. 362–370 [Petrov L.V., Solyanikov V.M. Inhibition of mild oxidation of styrene epoxide by oxygen in acidic alcohol solution by halide ions // Petrol. Chemistry. 2012. V. 52. № 5. P. 327–334. <https://doi.org/10.1134/S096554411205009X>].
32. Петров Л.В., Соляников В.М. Кинетика образования пероксида водорода при окислении эпоксида стирола кислородом в присутствии *n*-толуолсульфокислоты // Нефтехимия. 2003. Т. 43. № 3. С. 199–203 [Petrov L.V., Solyanikov V.M. Kinetics of hydrogen peroxide formation during oxidation of styrene epoxide by dioxygen in the presence of *para*-toluene sulfonic acid // Petrol. Chemistry. 2003. V. 43. No. 3. P. 177–181].
33. Антоновский В.Л., Бузланова М.М. Аналитическая химия органических пероксидных соединений. М.: Химия, 1978. 309 с.
34. Admasu A., Gudmundsdóttir A.D., Platz M.S. Laser flash photolysis study of phenylcarbene and pentafluorophenylcarbene // J. Phys. Chem. A. 1997. V. 101. P. 3832–3840. <https://doi.org/10.1021/jp963332S>. Corpus ID: 94468404
35. Admasu A., Platz M.S., Marcinek A., Michalak J., Gudmundsdóttir A.D., Gebicki J. Laser flash photolysis study of phenylcarbene, *o*-tolylcarbene and mesitylcarbene // J. Phys. Org. Chem. 1997. V. 10. P. 207–220. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-1395\(199704\)10:4<207::AID-POC883>3.0.CO;2-8](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-1395(199704)10:4<207::AID-POC883>3.0.CO;2-8). Corpus ID: 97496643
36. Хлебников А.Ф., Новиков М.С., Костиков Р.Р. Иминиевые илиды из карбенов и карбеноидов: генерирование и применение в синтезе // Успехи химии. 2005. Т. 74. № 2. С. 183–205. <https://doi.org/10.1002/chin.200535270> [Khlebnikov A.F., Novikov M.S., Kostikov R.R. Iminium ylides from carbenes and carbenoids: generation and synthetic applications // Russ. Chem. Rev. 2005. V. 74. № 2. P. 171–192. <https://doi.org/10.1070/RC2005v074n02ABEH000973>].
37. Петров Л.В., Психа Б.Л., Спиринов М.Г. Идентификация фенилметилена в спиртово-водных растворах в присутствии пиридина и пероксида водорода // Изв. АН. Сер. хим. 2021. № 8. С. 1560–1567. eLIBRARY ID: 46497496 EDN: TGLEJJ [Petrov L.V., Psikha B.L., Spirin M.G. Identification of phenylmethylen in alcohol water solutions in presence of pyridine and hydrogen peroxide // Russ. Chem. Bull. Int. Ed. 2021. V. 70. № 8. P. 1560–1567. <https://doi.org/10.1007/S11172-021-3252-X>].

38. Эмануэль Н.М., Денисов Е.Т., Майзус З.К. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. М.: Наука, 1965. 376 с.
39. Scaiano J.C., McGimpsey W.G., Casal H.L. Generation and transient spectroscopy of substituted diaril carbonyl oxides // J. Org. Chem. 1989. V. 54. № 7. P. 1612–1616. <https://doi.org/10.1021/jo00268a023>
40. Bunelle W.H. Preparation, properties, and reactions of carbonyl oxides // Chem. Rev. 1991. V. 91. № 3. P. 335–362. <https://doi.org/0009-2665/91/0791-0335>
41. Назаров А.М., Чайникова Е.М., Калиниченко И.А., Хурсан С.Л., Сафиуллин Р.Л., Комиссаров В.Д. Абсолютные константы скорости гибели арилзамещенных карбонилов // Изв. АН. Сер. хим. 1999. № 4. С. 677–681 [Nazarov A.M., Chainikova E.M., Kalinichenko I.A., Hursan S.L., Safiullin R.L., Komissarov V.D. Absolute constants of the rate of death of aryl-substituted carbonyloxides // Russ. Chem. Bull. Int. Ed. 1999. V. 48. P. 672–676].

***трет*-БУТИЛОВЫЕ ЭФИРЫ ВОЗОБНОВЛЯЕМЫХ ДИОЛОВ КАК ОКСИГЕНАТНЫЕ ДОБАВКИ К АВТОМОБИЛЬНЫМ БЕНЗИНАМ. ЧАСТЬ I: ЭФИРЫ ГЛИЦЕРИНА И ПРОПИЛЕНГЛИКОЛЯ**

© 2023 г. В. О. Самойлов¹, Т. И. Столоногова², Д. Н. Рамазанов¹, Е. В. Тюрина²,
В. А. Лаврентьев^{1*}, Ю. И. Порукова¹, 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 8 декабря 2022 г.

После доработки 9 января 2023 г.

Принята к публикации 25 января 2023 г.

Исследование посвящено рассмотрению применения соединений класса (*трет*-бутокси) алканолов (неполных простых *трет*-бутиловых эфиров многоатомных спиртов), в молекулярной структуре которых присутствуют вицинальные *трет*-бутокси- и гидроксильная группы, в качестве оксигенатных добавок к автомобильным бензинам. Простые моно-*трет*-бутиловые эфиры пропиленгликоля (ТБЭП) были получены прямым кислотнo-каталитическим алкилированием диола *трет*-бутанолом; ди-*трет*-бутиловые эфиры глицерина (ди-ТБЭГ) – алкилированием эпихлоргидрина. Установлено, что добавление ТБЭП и ди-ТБЭГ в базовый автомобильный бензин повышают его детонационную стойкость: средние октановые числа смешения по исследовательскому/моторному методам для ТБЭП и ди-ТБЭГ составляли 120/111 и 124/104 единиц соответственно. Охарактеризовано влияние добавок эфиров на свойства этанолсодержащего базового бензина. Описан эффект депрессии температуры помутнения (низкотемпературной фазовой стабилизации) этанолсодержащих бензинов при добавлении *трет*-бутиловых эфиров полиолов и показан положительный синергетический эффект от совместного вовлечения эфиров в смеси с этиловым спиртом.

Ключевые слова: гликоли, глицерин, простые эфиры, спирты, оксигенаты, бензин, октаноповышающие добавки, октановое число

DOI: 10.31857/S0028242123020065, **EDN:** HKDWGN

В рамках общемировой тенденции декарбонизации экономики одним из главных направлений развития технологий «зеленой» энергетики является развитие производства компонентов моторных топлив из возобновляемого сырья. В качестве общепризнанных примеров успешной реализации подобных проектов следует упомянуть производство биоэтанола и биодизельного топлива первого поколения на основе метиловых эфиров жирных кислот (МЭЖК), получивших широкое развитие в США, Бразилии и странах Европы в начале 20 в. Вместе с тем, ввиду очевидных недостатков указанных технологий (конкуренция с биомассой пищевого назначения, неоднозначная экономическая

целесообразность, высокая удельная углеродоемкость) усилия исследователей направлены на поиск новых путей преобразования компонентов возобновляемого сырья в компоненты биотоплив.

Одно из наиболее перспективных направлений конверсии компонентов биомассы – получение на ее основе диолов (полиолов), основными из которых являются глицерин, этиленгликоль, пропиленгликоль и бутандиолы.

Биоглицерин, являющийся отходом крупнотоннажного биодизельного топлива, в настоящее время выступает как сырье для производства возобновляемого пропиленгликоля в процессе гидрогенолиза

[1]. Глицерин, этиленгликоль и пропиленгликоль могут быть получены и в процессе каталитического гидрогенолиза углеводов, варианты которого известны уже порядка 100 лет [2]. Бутандиол-1,4 и бутандиол-2,3 с успехом могут быть получены ферментацией углеводсодержащего сырья [3, 4].

Для многоатомных спиртов одним из направлений превращения является получение оксигенатных добавок к топливам. В работах прошлых лет в качестве таких потенциальных добавок к автомобильным бензинам были исследованы:

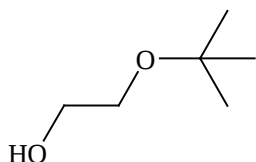
– циклические кетали, образованные конденсацией полиолов с кетонами: глицерин–ацетон [5–8]; глицерин–метилэтилкетон, метилизобутилкетон [9]; этиленгликоль–ацетон [9]; пропиленгликоль–ацетон и 2,3-бутандиол–метилэтилкетон [10];

– простые эфиры, образованные алкилированием полиолов спиртами или олефинами: изопропиловые и втор-бутиловые эфиры глицерина [11], трет-бутиловые эфиры глицерина [12], моноизопропиловый эфир пропиленгликоля и моно-втор-бутиловый эфир 2,3-бутандиола [10];

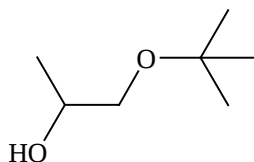
– смешанные соединения – метиловый, изопропиловый и трет-бутиловый эфиры золькетала (циклического кетала глицерина и ацетона) [9].

С точки зрения повышения детонационной стойкости наибольшей эффективностью среди

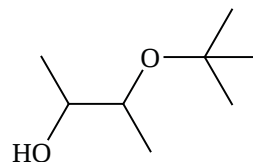
вышеперечисленных простых эфиров диолов и глицерина обладали ди- и три-трет-бутиловые эфиры глицерина (ТБЭГ): октановое число смешения по исследовательскому/моторному методу (ОЧИс/ОЧМс) составляло около 135/117 единиц; при этом применение этой добавки было сопряжено с проблемой ее низкой летучести, обусловленной высокой температурой кипения (213°C) [9]. Вместе с тем, исходя из молекулярной структуры ТБЭГ, можно предположить, что эффективность действия обусловлена наличием в составе молекулы сразу двух групп, традиционно полагаемых «носителями» детонационной стойкости – трет-бутилового заместителя и свободной гидроксигруппы. Одно из решений задачи получения соединений, имеющих температуру кипения и летучесть, адекватную автомобильным бензинам, и при этом содержащих в молекулярной структуре как трет-бутильную, так и гидроксильную группы, состоит в получении моно-трет-бутиловых эфиров двухатомных спиртов. Примерами таких соединений являются моно-трет-бутиловые эфиры этиленгликоля, пропиленгликоля и 2,3-бутандиола, каждый из которых является потенциально возобновляемым веществом. Ниже приведены простые трет-бутиловые моноэфиры возобновляемых диолов:



2-(трет-Бутокси)-этан-1-ол
(моно-трет-бутиловый эфир
этиленгликоля, ТБЭЭ)



2-(трет-Бутокси)-пропан-2-ол
(моно-трет-бутиловый эфир
пропиленгликоля, ТБЭП)



2-(трет-Бутокси)-бутан-2-ол
(моно-трет-бутиловый эфир
2,3-бутандиола, ТБЭБ)

Целесообразность исследования этих соединений в качестве оксигенатных компонентов бензинов обусловлена двумя факторами. Во-первых, несмотря на широкую известность как спиртов (метанол, этанол, спирты C₃–C₄), так и трет-бутиловых эфиров (метил-трет-бутиловый эфир, этил-трет-бутиловый эфир, метил-трет-амиловый эфир), используемых в качестве оксигенатных

добавок к автобензинам, влияние на детонационную стойкость соединений группы вицинальных (трет-бутокси)алканолов, к которым принадлежат как ТБЭГ, так и вышеуказанные соединения, практически не описано. Во-вторых, простые эфиры гликолей и глицерина известны как гидротропы – соединения, способствующие солюбилизации липофильных веществ в водных средах за счет соб-

ственной амфифильности [13, 14]. Это позволяет предположить, что добавление таких соединений к автобензинам может влиять не только на детонационную стойкость, но и решать задачу низкотемпературной фазовой стабилизации (снижения температуры помутнения) этанолсодержащих бензинов. Подобный эффект для ряда производных многоатомных спиртов кратко описан для циклических кеталей этиленгликоля и глицерина [15].

Цель настоящего исследования – установление влияния добавок моно-*трет*-бутиловых эфиров пропиленгликоля (ТБЭП) и ди-*трет*-бутиловых эфиров глицерина (ди-ТБЭГ) на основные физико-химические свойства автомобильных бензинов. Указанные соединения были охарактеризованы как индивидуальные вещества по ряду физико-химических свойств (плотность, температура кипения, температура начала кристаллизации, кинематическая вязкость, удельная теплота сгорания). Было описано влияние добавок эфиров (в концентрациях от 1 до 10 об. %) на свойства базового автомобильного бензина: плотность, фракционный состав, давление насыщенных паров, концентрация фактических смол, ОЧИ, ОЧМ. Отдельно рассмотрен вопрос о влиянии добавок *трет*-бутиловых эфиров на детонационную стойкость и низкотемпературную фазовую стабильность этанолсодержащего базового бензина.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы

Пропандиол-1,2 (ч.), *трет*-бутанол (ч.д.а.), серная кислота (х.ч., 95.6%) и едкий натр (ч.) (фирмы «Компонент-Реактив», Москва, РФ) были использованы для синтеза *трет*-бутиловых эфиров диолов без дополнительной очистки.

Компоненты базовых бензинов

Понятие «базовый бензин» означает, что данный бензин приближен по своему составу к тому бензину, который вырабатывается на производстве до введения в него присадок.

Для приготовления базовых бензинов использовали следующие компоненты: прямогонный бензин АО «ТАНЕКО», стабильный риформат ЗАО «РНПК», легкий бензин каталитиче-

ского крекинга (ЛБКК) АО «Газпромнефть-МНПЗ», тяжелый бензин каталитического крекинга (ТБКК) АО «Газпромнефть-МНПЗ», алкилат ООО «ЛУКОЙЛ-Нижегороднефтеоргсинтез», изомеризат ООО «ЛУКОЙЛ-Нижегороднефтеоргсинтез».

Базовый бензин для испытания добавок эфиров и составных добавок «этанол + эфир» содержал (в об. %) следующие компоненты: прямогонный бензин – 4.5, риформат – 46.5, ЛБКК – 10.0, ТБКК – 6.0, алкилат – 17.0, изомеризат – 16.0. Для приготовления этанолсодержащего базового бензина использовали этанол (х.ч., Химмед, Москва, РФ). Базовый бензин приготовили двумя отдельными партиями, качество которых различалось ввиду колебания содержания отдельных компонентов.

Перед использованием этанола фактическое содержание воды определяли по плотности, измеренной в соответствии с ГОСТ 57037-2016.

Методики определения физико-химических свойств бензиновых смесей

Перечень методик определения физико-химических свойств бензиновых смесей с указанием использованной аппаратуры представлен в табл. 1.

Октановые числа смешения по исследовательскому (ОЧИс) и моторному методу (ОЧМс) были рассчитаны исходя из предположения об аддитивном изменении ОЧ в зависимости от объемной концентрации добавки. Дорожное октановое число рассчитывали, как среднее арифметическое между ОЧИ и ОЧМ.

Синтез *трет*-бутиловых эфиров многоатомных спиртов

Синтез моно-трет-бутиловых эфиров пропиленгликоля. В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником и мешалкой, вносили *трет*-бутиловый спирт и пропиленгликоль в мольном соотношении 1.25:1. Добавляли серную кислоту с концентрацией 95.6% в количестве 5 мас. % на диол. Смесь перемешивали при нагревании до 60–55°C на водяной бане в течение 36 ч. По окончании указанного времени смесь остужали при комнатной температуре, после чего нейтрализовали кислоту трехкратным мольным избытком едкого натра (в виде 10% водного раствора). *трет*-Бутанол и образовавшуюся в реакции воду удаляли на

Таблица 1. Перечень аналитических методик, использованных в работе

Показатель	Методика	Оборудование
Плотность	ГОСТ Р 51069-97/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 D 445	Капиллярный вискозиметр ВПЖ-4

ротационном испарителе (температура бани 40°C, остаточное давление 2.7 кПа, или 20 мм рт. ст.). Остаток разделяли ректификацией при атмосферном давлении с использованием лабораторной насадочной колонки и выделением целевой фракции (выход 40–42%), обогащенной моно-трет-бутиловым эфиром диола ($T_{\text{кип}} = 152\text{--}154^\circ\text{C}$). По данным ГЖХ фракция, содержала 94.2% целевых моно-трет-бутиловых эфиров пропиленгликоля (2-трет-бутоксипропан-1-ола и 1-трет-бутоксипропан-2-ола).

Синтез 1,3-ди-трет-бутилового эфира глицерина. Синтетический 1,3-ди-трет-бутиловый эфир глицерина был получен из эпихлоргидрина и трет-бутанола в соответствии с методикой, описанной нами ранее [9].

Хроматографический анализ полученных образцов трет-бутиловых эфиров был проведен на хроматографе Кристаллюкс-4000М, снабженном пламенно-ионизационным детектором (колонка Supelcowax-10 30 м×0.32 мм, газ-носитель – гелий).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

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

Ввиду простоты процесса и высокого выхода для получения образцов моно-трет-бутиловых

эфиров пропиленгликоля был выбран способ прямого алкилирования гликолей трет-бутиловым спиртом (ТБС) как наиболее удобный для реализации в лабораторных условиях. Исходя из стехиометрии реакции, избыток ТБС, равный в каталитическом синтезе 1.25 в расчете на диол, теоретически должен способствовать селективному образованию моноэфира. Фактически имело место образование побочного ди-трет-бутилового эфира – в выделенных ректификацией при атмосферном давлении образцах моноэфира в качестве примесей были обнаружены как диэфир, так и свободный диол (табл. 2). При алкилировании пропиленгликоля преобладающим изомером был 1-моноэфир, селективность по которому составляла 92–93%.

ТБЭП представляет собой прозрачные жидкости с характерным эфирным запахом и температу-

Таблица 2. Компонентный состав синтетических образцов моно-трет-бутиловых эфиров пропиленгликоля согласно данным ГЖХ

Компонент	Массовая доля, %
2-Моноэфир ^а	6.7
1-Моноэфир ^б	87.5
Диэфир	3.9
Диол	2.0

^а Терминальное расположение гидроксильной группы.

^б Терминальное расположение эфирной группы.

Таблица 3. Основные физико-химические свойства синтетических образцов трет-бутиловых моноэфиров возобновляемых диолов

Показатель	Вещество	
	ТБЭП	ди-ТБЭГ ^а
Брутто-формула	C ₇ H ₁₆ O ₂	C ₁₁ H ₂₄ O ₃
Молекулярная масса, г/моль	132	204
Массовая доля кислорода, %	24.24	23.53
Плотность при 20°C, кг/м ³	879.7	912.9
Кинематическая вязкость при 20°C, мм ² /с	5.2	8.4
Температура начала кристаллизации, °C	–60	–60
Температура кипения, °C	151–153	213–214
Удельная теплота сгорания (низшая), кДж/кг	33253	31464

^а Данные, получены ранее [9].

Таблица 4. Значения плотности, концентрации фактических смол, давления насыщенных паров и массовой доли кислорода в бензинах с добавками ТБЭП

Показатель	Концентрация добавки, об. %.					
	0	1.0	2.5	5.0	7.5	10.0
Плотность при 20°C, кг/м ³	746.0	746.7	744.2	750.6	750.9	755.0
Концентрация смол, промытых растворителем, мг/100 см ³	0.3	0.7	1.2	2.5	3.6	4.7
Давление насыщенных паров, кПа	ASVP	39.9	39.7	39.4	39.0	38.7
	DVPE	34.8	34.5	34.0	33.7	33.2
Массовая доля кислорода, %	0	0.24	0.61	1.21	1.82	2.42

рой кипения 151–153°C (табл. 3). При охлаждении образцов эфиров признаки кристаллизации отсутствовали вплоть до температуры минус 60°C. Как и было предполагалось при обсуждении цели работы, по плотности, кинематической вязкости и температуре кипения эфиры гликолей значительно «легче» ди-*трет*-бутиловых эфиров глицерина, широко освещенных в предыдущих работах [9, 12]. Это позволяет рассчитывать на то, что добавка ТБЭП в автомобильных бензинах будет оказывать меньшее действие на изменение испаряемости бензина по сравнению с ТБЭГ. В частности, давление насыщенных паров, содержащих воздух, при добавлении к бензину ТБЭП в количестве 10 об. % снижается на 1.5 кПа, в то время как при введении такого же количества ди-ТБЭГ данный показатель уменьшается на 4.8 кПа.

Влияние добавок моно-*трет*-бутилового эфира пропиленгликоля (ТБЭП) на показатели качества автомобильных бензинов

Для исследования зависимости введения ТБЭП на физико-химические свойства автомобильного бензина была приготовлена базовая бензиновая смесь, не содержащая кислородсодержащих соединений. Базовая смесь была получена компаундированием бензиновых фракций различного происхождения и по составу повторяет наиболее типичные компаунды, производимые на российских НПЗ. Увеличение концентрации ТБЭП в базовом бензине ожидаемо сопровождалось ростом плотности и массовой доли кислорода, хотя даже при концентрации эфира в 10 об. % оба показателя не выходили за границы нормы (725–780 кг/м³ и не более 2.7 мас. % в соответствии с ГОСТ 32513) (табл. 4). Аналогичная зависимость наблюдалась и

Таблица 5. Фракционный состав бензиновых смесей с добавками ТБЭП

Объемное количество выкипающей фракции, %	Концентрация добавки, об. %					
	0	1.0	2.5	5.0	7.0	10.0
	Температура выкипания, °С					
Начало кипения	45.7	45.8	46.9	47.3	47.9	48.2
5	61.2	63.2	62.5	62.2	60.3	60.9
10	68.3	69.5	68.7	67.2	67.8	67.4
50	107	108.3	107.5	108.7	109.6	111.4
90	149.6	149.8	150.0	149.0	148.6	149.1
Конец кипения	186.2	187.2	188.1	189.8	190.6	191.2
Остаток перегонки	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1

Таблица 6. Показатели детонационной стойкости бензиновых смесей с добавками ТБЭП

Показатель детонационной стойкости	Объемная доля ТБЭП, %						Среднее значение
	0	1.0	2.5	5.0	7.5	10.0	
ОЧИ	93.0	93.3	93.5	94.6	94.9	95.8	—
ОЧИс	—	123	113	125	118	121	120
ОЧМ	84.8	85.2	85.5	85.8	86.1	87.3	—
ОЧМс	—	125	113	105	102	110	111
ДОЧс ^а	—	124	113	115	110	115	115

^а Дорожное октановое число смешения.

по изменению показателя «Концентрация смол», норма по которому установлена на уровне не более 5 мг/100 см³. Влияние добавок ТБЭП на давление насыщенных паров бензина было очень мало: снижение показателя ASVP при добавлении 10 об. % ТБЭП составляло не более 1.5 кПа (с 39.9 до 38.4 кПа), что позволяет в подтверждение первоначальной гипотезы говорить о значительно меньшем ухудшении летучести по сравнению с описанным ранее для золькетала и ТБЭГ [5, 9].

С увеличением доли ТБЭП в бензине также ожидаемо происходило «утяжеление» фракционного состава бензина, выраженное увеличением температур начала кипения, конца кипения и температуры выкипания (табл. 5). Вместе с тем, ввиду относительно невысокой собственной температуры кипения ТБЭП по показателям фракционного состава все бензины с добавкой эфира в концентрации до 10 об. % отвечали требованиям ГОСТ.

Повышение концентрации ТБЭП в базовом бензине также сопровождалось ростом октановых чи-

сел результирующей бензиновой смеси (табл. 6). По сравнению с гомологичным моно-изопропиловым эфиром пропиленгликоля (ИПЭП), описанным в работе [10], для ТБЭП характерна существенно более высокая эффективность действия: значения ОЧИс/ОЧМс для этих соединений составили 101/98 и 120/111, соответственно. По имеющимся данным, рост ОЧ при добавлении ди-ТБЭГ был более выражен: значения ОЧИс/ОЧМс для этого соединения составляли 135/117, при этом наибольшая эффективность была характерна для минимальных (1.0–2.5 об. %) концентрация добавки [9]. В случае ТБЭП описанный эффект был выражен в меньшей степени. В целом по характеристике повышения детонационной стойкости можно говорить о том, что ТБЭП как октаноповышающая добавка сопоставим с МТБЭ и этанолом (ДОЧс = 108–112).

Согласно опубликованным ранее результатам, при сравнении чистого этанола, чистого золькетала и их смеси (1:1 об.) не было выявлено ни отрицательного, ни положительного синергетиче-

Таблица 7. Физико-химические свойства бензиновых смесей с добавками этанола и ТБЭП

Наименование добавки	Базовая смесь	Этанол		Этанол + ТБЭП		
Концентрация спирта, об. %	–	7.5	10.0	5	7.5	5.0
Концентрация добавки, об. %	–	–	–	2.5	2.5	5.0
Температура помутнения, °С	–	11	15	–3	–1	< –50
Показатели детонационной стойкости						
ОЧИ	93.0	93.5	96.3	95.4	96.1	95.9
ОЧИс	–	100	137	117	124	122
ОЧМ	84.8	86.8	87.4	87.0	87.3	87.2
ОЧМс	–	111	119	107	110	109
ДОЧс	–	106	128	112	117	115

ского эффекта. Полученные для этанола и добавок «этанол + ТБЭП» данные (табл. 7) не позволяют сформулировать однозначного вывода. Так, добавление 7.5 об. % этанола к базовому бензину сопровождалось повышением ОЧИ/ОЧМ до 93.5/86.8. Введение 7.5 об. % добавки «этанол+ТБЭП 2:1 об.» увеличивало ОЧИ/ОЧМ до 95.4/87.0. В этом случае очевидно, что эффективность составной добавки была заметно выше по сравнению с чистым этанолом. Вместе с тем, добавление 10.0 об. % этанола к базовому бензину сопровождалось повышением ОЧИ/ОЧМ до 96.3/87.4; добавление 10.0 об. % добавки «этанол+ТБЭП 3:1 об.» давало увеличение ОЧИ/ОЧМ до 96.1/87.3, а добавки «этанол+ТБЭП 1:1 об.» – до 95.9/87.2. Таким образом, при содержании оксигенатной добавки в 10 об. % какие-либо неаддитивные эффекты отсутствуют. В данном случае уместно говорить лишь о более высокой молярной эффективности эфира пропиленгликоля: поскольку молекулярная масса ТБЭП почти втрое выше, чем у этанола, аналогичный эффект повышения детонационной стойкости достигается введением в состав бензина меньшего количества вещества.

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

Влияние добавок ди-*трет*-бутилового эфира глицерина (ди-ТБЭГ) на показатели качества автомобильных бензинов

Влияние добавок ди-ТБЭГ на физико-химические свойства бензинов были ранее подробно описаны в работах [9, 12, 16]. Повторное рассмотрение этого вопроса в рамках настоящей работы оправдано двумя основными факторами. Во-первых, по более ранним данным для ди-ТБЭГ как для добавки характерна значительно более высокая эффективность повышения детонационной стойкости при вовлечении в низких концентрациях (прирост ОЧМ на 1.5 единицы при добавлении 1.0–2.5 об. %) [9]. Указанная закономерность нуждается в дополнительной проверке. Во-вторых, для ди-ТБЭГ не описано влияние на показатели качества этанолсодержащих бензинов.

Влияние добавок ди-ТБЭГ на плотность, концентрацию фактических смол и давление насы-

Таблица 8. Значения плотности, концентрации фактических смол, давления насыщенных паров и массовой доли кислорода бензинов с добавкой ди-ТБЭГ

Показатель	Концентрация ди-ТБЭГ, об. %								
	0	1.0	2.5	5.0	6.0	7.0	8.0	9.0	10.0
Плотность при 20°C, кг/м ³	753.0	754.8	756.1	760	762.1	762.7	765.1	765.9	767.0
Концентрация смол, промытых растворителем, мг/100 см ³	0.3	0.7	1.25	1.65	2.2	2.75	3.3	3.85	4.3
Давление насыщенных паров, кПа	ASVP	36.8	35.5	34.7	34	33.5	33.1	32.7	32.4
	DVPE	29.0	28.8	28.5	28.1	27.9	27.5	27.3	27.0
Массовая доля кислорода, %	0.00	0.24	0.59	1.18	1.41	1.65	1.88	2.12	2.35

Таблица 9. Показатели детонационной стойкости бензиновых смесей с добавками ди-ТБЭГ

Показатель детонационной стойкости	Объемная доля ди-ТБЭГ, %								Среднее значение
	0	1.0	2.5	3.0	5.0	7.0	8.0	10.0	
ОЧИ	91.0	91.3	92	92.2	92.5	93.1	93.4	93.8	–
ОЧИс	–	121	131	131	121	121	121	119	124
ОЧМ	83.8	84	84.3	84.4	84.6	85.4	85.6	85.8	–
ОЧМс	–	104	104	104	100	107	106	104	104
ДОЧс	–	112	117	117	110	114	114	111	114

щенных паров бензина (табл. 8) аналогично зафиксированному для добавок ТБЭП с той разницей, что рост плотности и снижение ДНП с ростом концентрации добавки имеют большие инкременты – это является следствием высокой плотности и температуры кипения ди-ТБЭГ. Поскольку массовая доля кислорода в ди-ТБЭГ ниже по сравнению с ТБЭП, в бензиновых смесях массовая доля кислорода так же не выходит за пределы нормативных требований ГОСТ.

Данные по показателям детонационной стойкости бензиновых смесей с добавками ди-ТБЭГ представлены в табл. 9. Вновь эффективность повышения детонационной стойкости была максимальна при низких концентрациях. Так, среднее ОЧИс при вовлечении в концентрациях 1.0–3.0 об. % составляло 128 единиц, в то время как в концентрациях 5.0–10.0 об. % – лишь 121 единицу. Расчетное значение ОЧМс от концентрации при этом практически не зависело. Вместе с тем, повышение ОЧ в абсолютном выражении имело значительно меньшие величины по сравнению с наблюдавшимся в предыдущем исследовании [9]: показатель ОЧМс составил лишь 104 против 117 единиц, а ОЧИс –

124 против 135. Таким образом, полученные данные позволяют подтвердить представление о более высокой эффективности ди-ТБЭГ в низких концентрациях вовлечения в бензин, при этом не полностью совпадая по показателю абсолютной эффективности.

Как и моно-трет-бутиловый эфир пропиленигликоля, ди-ТБЭГ в этанолсодержащих бензинах играл роль стабилизатора фаз, причём эффективность его действия была заметно выше (вероятно, ввиду более высокой липофильности, обусловленной меньшей массовой долей кислорода в веществе): при одинаковых концентрациях для ди-ТБЭГ депрессия точки помутнения была на 5°C больше, чем для ТБЭП (табл. 10).

В отношении повышения детонационной стойкости между этанолом и ди-ТБЭГ в двух случаях из трёх присутствует синергетический эффект: значения ОЧИ для добавок «этанол + ди-ТБЭГ» в двух случаях из трёх были выше, чем для чистого этанола, добавленного в том же количестве. Так, добавление 7.5 об. % этилового спирта сопровождалось ростом ОЧИ с 93.0 до 93.5 единиц, в то время как добавление 7.5 об. % добавки «этанол + ди-ТБЭГ

Таблица 10. Физико-химические свойства бензиновых смесей с добавками этанола и ди-ТБЭГ

Наименование добавки	Базовая смесь	Этанол		Этанол + ди-ТБЭГ		
Концентрация спирта, об. %	–	7.5	10.0	5	7.5	5.0
Концентрация добавки, об. %	–	–	–	2.5	2.5	5.0
Температура помутнения, °С	–	11	15	–8	–6	< –50
Показатели детонационной стойкости						
ОЧИ	93.0	93.5	96.3	95.5	96.0	97.2
ОЧИс	–	100	126	118	123	135

2:1 об.» позволяло достичь ОЧИ в 95.5 единиц, что является существенной разницей. Базовая смесь с добавкой 10 об. % этанола имела ОЧИ = 96.3. То же количество добавки «этанол + ди-ТБЭГ 3:1 об.» повышало ОЧИ до 96.0, то есть эффективность двухкомпонентной добавки в данном случае была несколько ниже. При этом добавление в бензин 10 об. % добавки «этанол + ди-ТБЭГ 1:1 об.» приводило к бензину с ОЧИ = 97.2, что на 0.9 единиц выше ОЧИ бензина с 10% этанола.

Объемная доля этанола и других эфиров C_{5+} в составе бензинов ограничена на уровне в 5 об. % согласно ГОСТ 32513. Полученные данные (табл. 10) показывают, что решение задачи повышения детонационной стойкости базового бензина с ОЧИ = 93.0 до значения более 95 пунктов не может быть решено добавлением только лишь этанола. Совместное же вовлечение этанола и ди-ТБЭГ в количестве 7.5 об. %, из которых 5 об. % приходится на этанол, 2.5 об. % – на ди-ТБЭГ, позволяет решить как задачу повышения детонационной стойкости (без превышения предельной массовой доли кислорода в 2.7%), так и обеспечить фазовую стабилизацию этанолсодержащего топлива: очевидно, с уменьшением обводненности этилового спирта точка помутнения будет сдвигаться в сторону отрицательных температур. То же справедливо и для совместного вовлечения этанола и ТБЭП (табл. 8).

Наконец, совместное вовлечение этанола и ди-ТБЭГ позволяет компенсировать негативное влияние высококипящего эфира глицерина на показатели летучести бензина. В частности, бензин с добавкой 7.5 об. % о этанола имел показатель DVPE = 47.7 кПа, а бензин с добавкой «этанол + ди-ТБЭГ 3:1 об.» – 46.5 кПа. Конец кипения указанной смеси хотя и повысился относительно ба-

зового бензина (с 186 до 200°C), но по-прежнему оставался в пределах требований ГОСТ (не более 215°C). Таким образом, совместное вовлечение *трет*-бутиловых эфиров с этанолом в соотношении 1:3 об., и общей концентрации 7.5 об. % было более эффективно для повышения качества бензина, чем отдельное вовлечение этанола или эфира в той же концентрации.

ВЫВОДЫ

В работе описаны свойства моно-*трет*-бутилового эфира пропиленгликоля (ТБЭП) и ди-*трет*-бутиловых эфиров глицерина (ди-ТБЭГ) как оксигенатных добавок к автомобильным бензинам. *трет*-бутиловые эфиры (ТБЭП и ди-ТБЭГ) охарактеризованы как индивидуальные вещества по показателям плотности, температуры кипения, температуры начала кристаллизации, удельной теплоты сгорания и кинематической вязкости, а также как добавки к автомобильным бензинам (включая этанолсодержащие), вовлекаемые в концентрациях 1.0–10.0 об. %. При вовлечении эфирных добавок наблюдалось повышение плотности и рост средней температуры кипения бензина, а также снижение ДНП; эти эффекты были выражены для ди-ТБЭГ в большей степени по сравнению с ТБЭП. Обе эфирные добавки обеспечивали повышение детонационной стойкости бензина: среднее значение октанового числа смешения по исследовательскому/моторному методу для ТБЭП составляло 120/111 единиц, для ди-ТБЭГ – 124/104 единицы. При совместном вовлечении в бензин эфирных добавок и этилового спирта наблюдался эффект фазовой стабилизации: с увеличением доли эфира в составной добавке температура помутнения этанолсодержащего бензина существенно снижалась. Показа-

но, что задача увеличения ОЧИ бензина с 93.0 до ≥ 95.0 единиц наиболее эффективно решается использованием составной добавки «этанол + эфир 3:1 об.», в то время как добавлением только этанола эта задача решена быть не может.

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

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, инженер, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4394-6950>

Порукова Юлиана Ивановна, м.н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3452-8009>

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>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dmitriev G.S., Melchakov I.S., Samoilov V.O., Ramazanov D.N., Zhanaveskin L.N. Synthesis of 1,2-propylene glycol in a continuous down-flow fixed

- bed reactor with Cu/Al₂O₃ catalyst // ChemistrySelect. 2022. V. 7. N 10. P. 1–7. <https://doi.org/10.1002/slct.202104257>
2. Надиров Н.К., Слуцкий Р.Л. Каталитическое гидрирование и гидрогенолиз углеводов. Москва: Химия; 1976. 193 с.
3. Satam C.C., Daub M., Realff M.J. Techno-economic analysis of 1,4-butanediol production by a single-step bioconversion process // Biofuels, Bioprod Biorefining. 2019. V. 13. N 5. P. 1261–1273. <https://doi.org/10.1002/BBB.2016>
4. Lee Y.G., Seo J.H. Production of 2,3-butanediol from glucose and cassava hydrolysates by metabolically engineered industrial polyploid *Saccharomyces cerevisiae* // Biotechnol Biofuels. 2019. V. 12. N 1. P. 1–12. <https://doi.org/10.1186/S13068-019-1545-1/FIGURES/6>
5. Samoilov V.O., Maximov A.L., Stolonogova T.I., Chernysheva E.A., Kapustin V.M., Karpunina A.O. Glycerol to renewable fuel oxygenates. Part I: Comparison between solketal and its methyl ether // Fuel. 2019. V. 249. P. 486–495. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.02.098>
6. Ilgen O., Yerlikaya S., Akyurek F.O. Synthesis of solketal from glycerol and acetone over amberlyst-46 to produce an oxygenated fuel additive // Period Polytech Chem Eng. 2016. V. 61. N 2. P. 144–148. <https://doi.org/10.3311/PPch.8895>
7. Alptekin E., Canakci M. Performance and emission characteristics of solketal-gasoline fuel blend in a vehicle with spark ignition engine // Appl Therm Eng. 2017. V. 124. P. 504–509. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2017.06.064>
8. Mota C.J.A., Da Silva C.X.A., Rosenbach N., Costa J., Da Silva F. Glycerin derivatives as fuel additives: The addition of glycerol/acetone ketal (solketal) in gasolines // Energy and Fuels. 2010. V. 24. N 18. P. 2733–2736. <https://doi.org/10.1021/ef9015735>
9. 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 C–C₄ alkyl(idene) substituents // Fuel. 2020. V. 280. P. 118585. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118585>
10. 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. N 7. P. 1723. <https://doi.org/10.3390/molecules25071723>
11. Saengarun C., Petsom A., Tungasmita D.N. Etherification of glycerol with propylene or 1-butene

- for fuel additives // *Sci World J.* 2017. P. 1–11. <https://doi.org/10.1155/2017/4089036>
12. Bozkurt Ö.D., Yılmaz F., Bağlar N., Çelebi S., Uzun A. Compatibility of di- and tri-*tert*-butyl glycerol ethers with gasoline // *Fuel*. 2019. V. 255. N 5. P. 115767. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.115767>
 13. 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>
 14. Soares B.P., Abranches D.O., Sintra T.E., Leal-Duaso A., García J.I., Pires E., Shimizu S., Pinho S.P., Coutinho J.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>
 15. Varfolomeev S.D., Nikiforov G.A., Volieva V.B., Makarov G.G., Trusov L.I. Pat. EP 2 298 851 A1 Agent for increasing the octane number of a gasoline automobile fuel (publ. 2012).
 16. Wessendorf R., Wilfried G. Pat. EP0718270A2 Verfahren zur Herstellung von Polyalkylethern Germany (publ. 1995).

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЛЬТРАЦИОННЫХ СВОЙСТВ КЕРАМИЧЕСКИХ ПЕЛЛЕТ, ИЗГОТОВЛЕННЫХ 3D-ПЕЧАТЮ, МЕТОДАМИ CFD И КОМПЬЮТЕРНОЙ ТОМОГРАФИИ

© 2023 г. В. С. Дорохов^{1,*}, О. Л. Овсиенко¹, С. С. Чугунов²,
М. В. Рогозина¹, Н. А. Аникеев¹, П. А. Никульшин¹

¹ Акционерное общество «Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти»
(АО «ВНИИ НП»), Москва, 111116 Россия

² Автономная некоммерческая образовательная организация высшего образования
«Сколковский институт науки и технологий», Москва, 143025 Россия

*E-mail: dorokhovvs@vniinp.rosneft.ru

Поступила в редакцию 27 декабря 2022 г.

После доработки 27 марта 2023 г.

Принята к публикации 12 мая 2023 г.

Описывается использование методов компьютерного моделирования и аддитивных технологий для получения материалов защитного слоя с новым дизайном фильтрационных каналов. Компьютерное моделирование структур каналов различной геометрии методами вычислительной гидродинамики (Computational Fluid Dynamics, CFD) позволило определить возможные локации улавливания твердых пылевидных частиц в пеллетах керамических фильтров. Пеллеты фильтров были изготовлены по технологии лазерной стереолитографии из керамического материала. Проведены фильтрационные испытания напечатанных образцов. Исследование структур каналов пеллет методом CFD для определения потенциальных локаций фильтрации и последующее сопоставление полученных результатов моделирования с данными рентгеновской томографии напечатанных пеллет после их испытаний, позволило оценить эффективность компьютерного моделирования CFD для проектирования материалов фильтров. Полученные данные планируется использовать для разработки инновационных защитных материалов с фильтрующими свойствами для конкретных процессов нефтегазопереработки с учетом промышленных условий их реализации.

Ключевые слова: аддитивные технологии, керамическая 3D-печать, лазерная стереолитография, численное моделирование, вычислительная гидродинамика, рентгеновская компьютерная томография, материалы защитного слоя, фильтрация

DOI: 10.31857/S0028242123020077, **EDN:** HKEJCB

Основное назначение материалов защитного слоя в промышленных каталитических реакторах – улавливание частиц твердых примесей технологических потоков. Использование материалов защитного слоя с улучшенными функциональными свойствами в значительной степени решает проблему частой замены катализаторов в химических реакторах. Среди основных требований к эффективным высококачественным защитным материалам мож-

но выделить их способность обеспечивать в течение длительного времени высокую степень очистки технологических потоков и низкое собственное гидродинамическое сопротивление [1–5]. Разработка новых защитных материалов, оптимально сочетающих развитую сеть внутренних каналов, низкое гидродинамическое сопротивление и высокую механическую прочность – актуальная задача в нефтехимической промышленности.

Применение аддитивных технологий позволяет получать сложную геометрию фильтров, ранее недоступную для практической реализации. Возможность изготовления сложных структур с заранее определенной геометрией каналов вместо хаотичной структуры существующих керамических фильтров открывает широкие перспективы целенаправленного инженерного дизайна для достижения требуемых эксплуатационных характеристик фильтрационных систем [6–11].

С целью апробации нового процесса производства защитных материалов, подтверждения применимости свободного программного обеспечения для проектирования 3D-моделей фильтров и определения перспективной геометрии каналов фильтров нами были разработаны 3D-модели фильтров сложной геометрии, которые были напечатаны из керамического материала на 3D-принтере для экспериментальной оценки их функциональных свойств [12, 13]. На этапе моделирования различных вариантов геометрии фильтров нами были выполнены расчеты перепада давления и траектории движения потока воздуха через каналы, используя методы вычислительной гидродинамики (CFD).

В данной работе представлено сопоставление результатов расчетов CFD моделей пеллет и фильтрационных испытаний аддитивно изготовленных фильтров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Проектирование 3D-моделей и расчеты методом вычислительной гидродинамики

Для проектирования компьютерных трехмерных моделей структур каналов и пеллет фильтров использовали программное обеспечение (ПО) FreeCAD 0.19.2 [14]. Общее описание структур каналов, выбранных для моделирования и 3D-печати, представлено в табл. 1. Все изготовленные пеллеты имели цилиндрическую форму, диаметр 50 мм, высоту 20 мм и долю свободного объема более 50%. Размеры пеллет были выбраны, исходя из размеров имеющихся коммерческих образцов материалов защитного слоя.

Для выполнения расчетов CFD была использована платформа blueCFD-Core-2020-1, основанная на свободном проекте OpenFoam и отличающаяся

пользовательской доступностью [15, 16]. Генерацию стартовых файлов и запуск расчетов проводили через надстройку CFDof для FreeCAD. Для каждой из моделей была подготовлена репрезентативная часть диаметром 20 мм и высотой 20 мм, которая затем вычиталась из центральной части цилиндра диаметром 20 мм и высотой 60 мм. Для генерации объемных сеток использовали программу Gmsh [17] с заданием размера элемента сетки 0.5 мм. Моделировали также сжимаемую воздушную среду. Одно из оснований получившейся фигуры задавали как вход потока воздуха с массовым расходом 0.0023 кг/с, другое основание – как открытое в атмосферу с давлением 100 кПа. Температура среды и материала стенок моделируемого фильтра, а также температура подаваемого газа, в начальный момент времени составляли 290 К. Эффект торможения газа в пристеночном слое не учитывали. Результаты расчетов визуализировали и обрабатывали по ПО ParaView 5.6.2 [18].

3D-печать и фильтрационные испытания

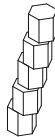
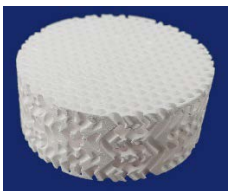
Печать экспериментальных пеллет выполнена на стереолитографическом принтере Ceramaker 900 (3DCeram Sinto, Франция). Для печати использовали керамическую пасту от разработчика оборудования на основе порошка $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с комплексом органических связующих. После удаления излишков связующего керамические образцы отжигали и спекали с выдержкой при температуре 1700°C.

Фильтрующую способность образцов проверяли на испытательном стенде при подаче 30 г смеси твердых частиц SiC, SiO₂ и сажевой пыли в массовом соотношении 1.0 : 1.0 : 0.3 с размером частиц от 50 до 500 мкм в поток воздуха, идущего с массовым расходом 50 кг/ч. Более подробно процедура изготовления и испытания образцов описана в [13].

Томография

Визуализация внутреннего пространства опытных образцов после испытаний была проведена с помощью рентгеновского компьютерного томографа GE v|tome|x L240. Для получения трехмерной цифровой модели объектов во время сканирования для каждого объекта были получены 3600 теневых проекций, что соответствовало угловому шагу сканирования 0.10°. На основе полученных теневых

Таблица 1. Общее описание опытных образцов пеллет

Образец	Описание модели каналов образца	Общий вид каналов	Общий вид пеллет
Модель 1	Многослойные гексагональные соты; каждый слой смещается относительно других в горизонтальной плоскости		
Модель 2	Синусоидные каналы с круглым сечением. Система дополнена горизонтальными каналами диаметром 3 мм		
Модель 3	Зигзагообразные каналы с круглым сечением. Система дополнена горизонтальными каналами диаметром 3 мм		
Модель 4	Спиральные каналы, закрученные по три вокруг общей оси. Система дополнена горизонтальными каналами диаметром 3 мм		
Модель 5	Массив тетраэдров		

проекций проводили восстановление трехмерной плотностной цифровой модели сканируемого объекта при помощи встроенного в компьютерный томограф программного обеспечения.

Обработку трехмерных плотностных моделей проводили в программном комплексе Avizo v9.0. В процессе обработки модели очищали от шумов и артефактов сканирования при помощи фильтров. Для выделения наборов материалов в виде бинарных моделей проводили сегментацию моделей методом watershed. Для коррекции артефактов сегментации в бинарных моделях применяли

морфологические операторы, после чего, бинарные модели объединяли в многоматериальную сегментированную компьютерную 3D-модель, где на уровне локальных объемов и двумерных срезов выявляли локации, содержащие твердые частицы, захваченные из потока.

Определение типичных локаций захвата твердых частиц в образцах выполнено при помощи послойного анализа сечений в плоскостях XY и XZ, а также с использованием специальной цветовой схемы «Physics» программного продукта Avizo.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для каждой из пяти геометрий каналов методом CFD была выполнена оценка аэродинамических свойств. Моделирование течения газа сквозь структуры каналов позволило выявить участки топологии, вносящие наибольший вклад в рост перепада давления, а также получить расчетные значения перепада давления для сопоставления с экспериментальными данными. В результате проведенной оценочно-расчетной работы были построены карты значений давления при течении воздуха через каналы для всех типов исследованных моделей фильтров (рис. 1).

В общем случае было выявлено, что фильтрационные процессы инициализируются на участках внутренней структуры фильтров, где ярко выражены: а) интенсивное торможение газового потока; б) завихрение газового потока; в) прижатие потоком газа твердых частиц к стенкам фильтра [19]. В силу существенного отличия геометрии внутренних каналов между моделями указанные факторы в разной степени проявили себя в различных типах исследованных фильтров,

Модель 1 представляет собой сотовые многослойные структуры с гексагональным сечением каналов. Гексагональные ячейки формируют горизонтальный слой заданной высоты. Для создания фильтра несколько подобных слоев объединены в вертикальном направлении и смещены относительно друг друга. Смещение слоев относительно друг друга небольшое, поэтому большая часть потока воздуха способна проходить структуру насквозь без значительного сопротивления (рис. 1а). В местах смещения слоев образуются небольшие препятствия течению потока и области, где давление снижается, а скорость потока возрастает. Для модели 1 давление изменяется ступенчато по высоте. Можно предположить, что твердые частицы должны осаждаться, в первую очередь, на уровнях смещения слоев. Недостатком данной модели является то, что нижний слой сот (нижние 4 мм по высоте) поток проходит быстро и беспрепятственно, и он, вероятно, не будет задействован в процессе фильтрации.

Воздушный поток в синусоидных каналах *модели 2* тормозится сильнее, чем в модели 1 (рис. 1б). Возле каждого колена синусоиды давление локально снижается и поток воздуха завихряет-

ся, дополнительное торможение и перемешивание потока газа обеспечивают горизонтальные каналы, введенные в топологию модели.

Зигзагообразные каналы *модели 3* имеют более резкие изгибы, чем в *модели 2*, поэтому расчетный перепад давления получился значительно выше (рис. 1в). Согласно расчетам CFD, скорость потока по всей высоте канала остается довольно высокой, но, как в случае с моделью 2, горизонтальные каналы затормаживают и перемешивают газ. В процессе фильтрации частицы пыли склонны оседать в углах зигзагов и в горизонтальных каналах.

Для спиральной *модели 4* (рис. 1г) было получено самое высокое значение перепада давления. Большее количество горизонтальных каналов, чем для моделей 2 и 3, было использовано для лучшего распределения потока и возможного отсева твердых частиц, но, в результате, большее количество изгибов геометрии привело к сильному торможению потока.

В *модели 5* (рис. 1д) большое количество угловых элементов в структуре каналов определяет ступенчатую природу изменения давления. Можно выделить области стыков и зоны вдоль горизонтальных граней тетраэдров, где способны скапливаться твердые пылевидные частицы.

Сопоставление расчетных и измеренных перепадов давления для пеллет, полученных 3D-печатью, представлены на рис. 2. Общие тренды изменения перепада давления при переходе от расчетных моделей к экспериментальным измерениям сохраняются, что подтверждает применимость методов CFD для моделирования новых геометрий фильтров.

Компьютерная томография модели 1 после испытаний показала наличие некоторого количества твердых частиц в местах ступенчатого смещения (рис. 3а). Если в месте смещения слоев канал забивался твердыми частицами, пыль начинала заполнять объем этого канала. В образце также присутствуют мелкодисперсные твердые частицы, осевшие на поверхности стенок каналов. Больше осевших частиц обнаруживается в верхней части пеллеты.

По результатам томографии видно, что на стенках изгибов модели 2 обнаруживаются твердые пылевые частицы (рис. 3б). Один из каналов пеллеты,

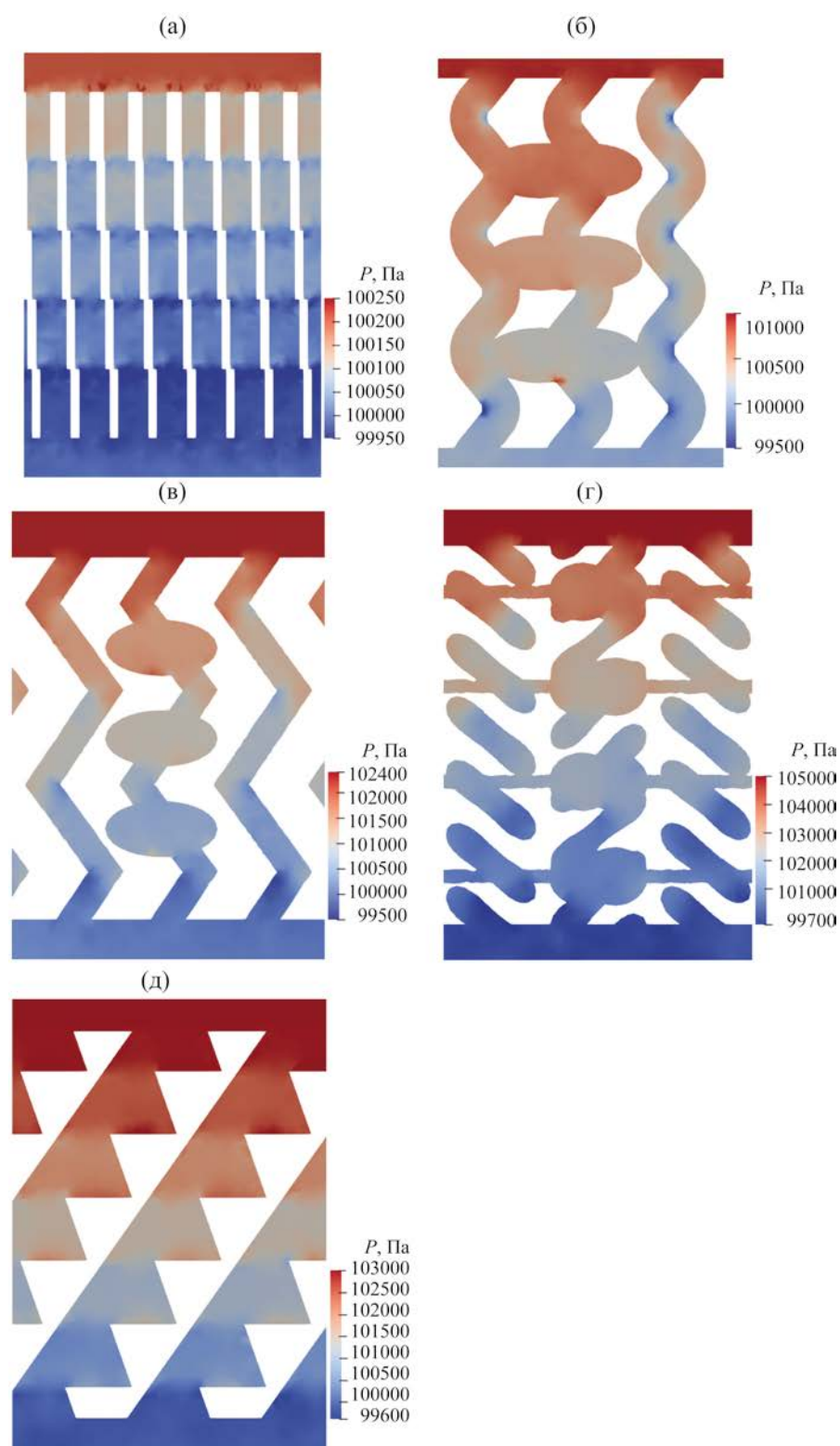


Рис. 1. Карта значений давления газа в двумерном сечении исследуемых моделей по результатам CFD-расчетов: а – модель 1; б – модель 2; в – модель 3; г – модель 4; д – модель 5.

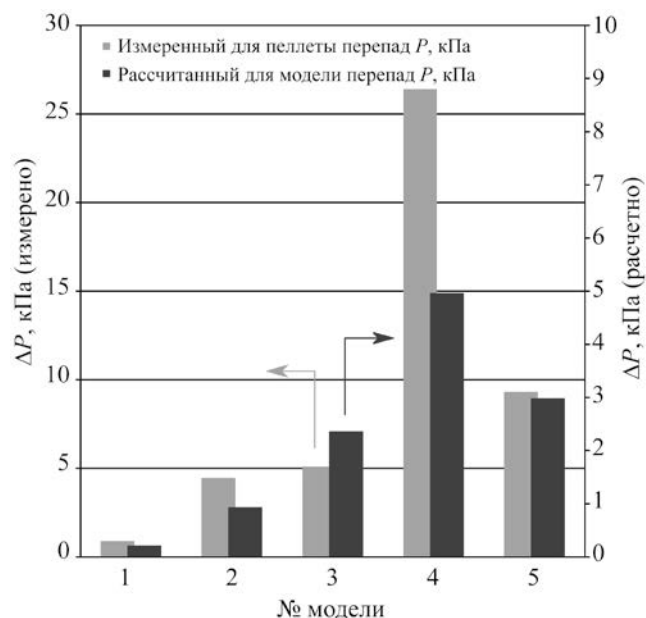


Рис. 2. Перепад давления для моделей и пеллет, полученный методом CFD и измеренный экспериментально.

не имеющий пересечений с горизонтальными каналами, оказался полностью заблокирован и заполнился пылью, что связано с отсутствием возможности перераспределения потока по объёму пеллеты через горизонтальные каналы.

В модели 3 (рис. 3в), в образце после испытаний типичные локации захвата твердых частиц – это угловые участки и прямые отрезки каналов, которые начинают заполняться, если перекрывается угол, что подтверждает сделанное ранее предположение.

В модели 4 фильтрация происходила по всей высоте пеллеты, и она не содержит ярко выраженных локаций захвата твердых частиц (рис. 3г). Типичные локации захвата твердых частиц в модели 5 связаны с местами соединения вершин соседних тетраэдров (рис. 3д).

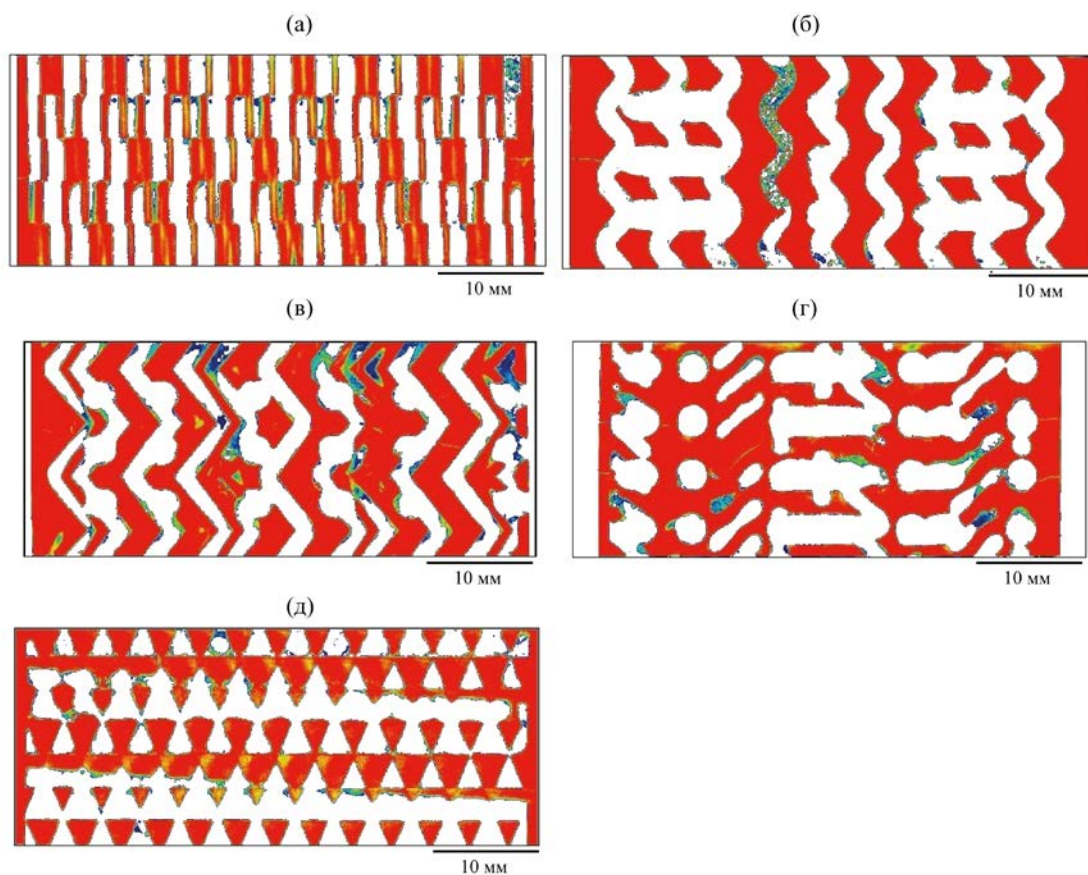


Рис. 3. Сечение исследуемых моделей после стендовых испытаний по данным рентгеновской компьютерной томографии (красным цветом показан керамический скелет образца, синим и зеленым – уловленные твердые частицы): а – модель 1; б – модель 2; в – модель 3; г – модель 4; д – модель 5.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты позволяют сделать вывод об эффективности применения методов числительной гидродинамики и программного обеспечения blueCFD-Core для решения задач моделирования и дизайна элементов фильтров промышленных установок. Сопоставление прогнозных данных по перепаду давления, полученных на этапе численных расчетов, с экспериментальными значениями позволило подтвердить прогнозные характеристики на уровне трендовых зависимостей и, тем самым, верифицировать численную методику анализа для фильтрующих элементов со сложной геометрией.

Проведение фильтрационных испытаний изготовленных 3D-печатью керамических фильтров с их последующим исследованием методом рентгеновской компьютерной томографии позволило определить типичные локации захвата твердых пылевидных частиц. Частицы могут задерживаться в местах изгибов или на выступах геометрии фильтра, а также откладываться тонким слоем на поверхности стенок каналов. Фильтрационные испытания проводились до момента начала роста перепада давления, что объясняет не полное закупоривание каналов по данным томографии. По результатам проведенных исследований, наиболее перспективные показатели продемонстрировали пеллеты, подготовленные по моделям № 1, 2 и 3.

Для модели 1 характерен наименьший перепад давления (0.9 кПа), а эффективность фильтрации может быть повышена за счет изменения высоты слоёв сотовой структуры или изменения сдвигового шага между слоями. В моделях 2 и 3 перепад давления выше чем в модели 1 и составляет 4.5 и 5.1 кПа соответственно. В модели 2 требуется изменение положения горизонтальных каналов, что должно позволить избежать закупорки вертикальных каналов. Фильтрация в модели 3 происходит в достаточной степени равномерно по объёму пеллеты. Для моделей 4 (26.4 кПа) и 5 (9.3 кПа) высокий перепад давления не оправдывает их практическое использование.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

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

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

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

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

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

Чугунов Святослав Сергеевич, к.т.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0670-8152>, Web of Science ResearcherID AAJ-5585-2021

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Heidenreich S.* Hot gas filtration. A review // *Fuel*. 2013. V. 104. P. 83–94. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.07.059>
2. *Yu Y., Tao Y., Wang F.-L., Chen X., He Y.-L.* Filtration performance of the granular bed filter used for industrial flue gas purification: A review of simulation and experiment // *Separation and Purification Technology*. 2020. V. 251. P. 117318. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117318>
3. *Kang J.-L., Ciou Y.-C., Lin D.-Y., Shan-Hill Wong D., Jang S.-S.* Investigation of hydrodynamic behavior in random packing using CFD simulation // *Chemical Engineering Research and Design*. 2019. V. 147. P. 43–54. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2019.04.037>
4. *Afkhami M., Hassanpour A., Fairweather M.* Effect of Reynolds number on particle interaction and agglomeration in turbulent channel flow // *Powder Technology*. 2019. V. 343. P. 908–920. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2018.11.041>
5. *Овсиенко О.Л., Дорохов В.С., Гусева А.И., Криворученко Д.С., Пугачева Л.В., Сидельников И.В., Никульшин П.А.* Физико-химические и функциональные характеристики материалов и катализаторов защитных слоев гетерогенных процессов гидроочистки. I. Материалы активной фильтрации (МАФ) // *Катализ в промышленности*. 2019. Т. 19. № 4. С. 316–328. <https://doi.org/10.18412/1816-0387-2019-4-316-328> [*Ovsienko O.L., Dorokhov V.S., Guseva A.I.,*

- Krivoruchenko D.S., Pugacheva L.V., Sidel'nikov I.V., Nikul'shin P.A.* Physicochemical and functional characteristics of materials and catalysts in protective layers of heterogeneous hydrotreatment processes. I. Materials of active filtering (MAF) // *Kataliz v promyshlennosti*. 2019. V. 19. № 4. P. 316–328].
6. *Лекош Ф., Анкетий Ж.* Элемент для разделения фильтрацией в поперечном потоке, содержащий изогнутые каналы // Патент РФ № 2744589С2. Заявлено 13.12.2017.
 7. *Анкетий Ж.* Новые геометрические формы многоканальных трубчатых элементов, предназначенных для тангенциальной сепарации, содержащих встроенные усилители турбулентности, и способ их изготовления // Патент РФ № 2692723 С2. Заявлено 21.07.2015.
 8. *Анкетий Ж.* Элемент для тангенциальной сепарации, содержащий встроенные препятствия для потока, и способ его изготовления // Патент РФ № 2693159 С2. Заявлено 21.07.2015.
 9. *Raux S.* Particulate filter with variable canal geometry and methods of manufacturing such a filter // Patent WO № 2017207226 A1. 09.05.2017.
 10. *Dang B.V., Charlton A.J., Li Q., Kim Y.C., Taylor R.A., Le-Clech P., Barber T.* Can 3D-printed spacers improve filtration at the microscale? // *Separation and Purification Technology*. 2021. V. 256. P. 117776. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117776>
 11. *Middelkoop V., Coenen K., Schalck J., Annaland M.V.S., Gallucci F.* 3D printed versus spherical adsorbents for gas sweetening // *Chemical Engineering J.* 2019. V. 357. P. 309–319. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.09.130>
 12. *Овсиенко О.Л., Сидельников И.В., Rogozina M.B., Никульшин П.А.* Способ получения каталитических материалов методом 3D-печати // Патент РФ № 2734425 С2. Заявлено 21.03.2019.
 13. *Никульшин П.А., Дорохов В.С., Овсиенко О.Л., Rogozina M.B., Аникеев Н.А., Сидельников И.В., Чугунов С.С.* Разработка перспективных материалов защитного слоя для каталитических реакторов с применением компьютерного моделирования и аддитивных технологий // *Нефтехимия*. 2021. Т. 61. № 6. С. 796–807 [*Nikul'shin P.A., Dorokhov V.S., Ovsienko O.L., Rogozina M.V., Anikeev N.A., Sidel'nikov I.V., Chugunov S.S.* Computer-aided modeling and additive manufacturing of promising protective layer materials for catalytic reactors // *Petrol. Chemistry*. 2021. V. 61. № 11. P. 1207–1216. <https://doi.org/10.1134/S0965544121110098>].
 14. FreeCAD: Your own 3D parametric modeler [Электронный ресурс]. URL: <https://www.freecadweb.org/> (дата обращения: 01.10.2022).
 15. *Weller H.G., Tabor G., Jasak H., Fureby C.* A tensorial approach to computational continuum mechanics using object-oriented techniques // *Computers in Physics*. 1998. V. 12. № 6. P. 620. <https://doi.org/10.1063/1.168744>
 16. blueCFD-Core Project Enabling native use of OpenFOAM® on Windows [Электронный ресурс]. URL: <http://bluecfd.github.io/Core/> (дата проверки: 01.10.2022).
 17. *Geuzaine C., Remacle J.F.* Gmsh: A 3-D finite element mesh generator with built-in pre- and post-processing facilities // *Intern. J. for Numerical Methods in Engineering*. 2009. V. 79. № 11. P. 1309–1331. <https://doi.org/10.1002/nme.2579>
 18. ParaView [Электронный ресурс]. URL: <https://www.paraview.org/> (дата обращения: 01.10.2022).
 19. *Ji X., Wang W., Lou X., Peng J., Li Z.* A Centrifugation-Enhanced High-Efficiency Micro-Filter with Spiral Channel // *TRANSDUCERS 2007 - International Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems Conference*. 2007. Lyon (France). P. 1865–1868. <https://doi.org/10.1109/SENSOR.2007.4300520>

РЕАКЦИЯ ГИДРИРОВАНИЯ CO₂ НА КАТАЛИЗАТОРАХ НА ОСНОВЕ БИОУГЛЯ

© 2023 г. С. А. Свидерский^{1,*}, О. С. Дементьева¹, М. И. Иванцов¹,
А. А. Грабчак¹, М. В. Куликова¹, А. Л. Максимов¹

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

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

Поступила в редакцию 14 ноября 2022 г.

После доработки 10 марта 2023 г.

Принята к публикации 12 мая 2023 г.

Изучено протекание реакции гидрирования CO₂ на моно- и биметаллических катализаторах на основе биоугля. Показано, что биметаллические железно-кобальтовые катализаторы в процессе гидрирования CO₂ превосходят по эффективности монометаллические железный и кобальтовый; при этом наилучшее сочетание показателей процесса достигается при соотношении железо : кобальт = 3:1. Определен состав активной фазы биметаллического железно-кобальтового катализатора, генезис ее формирования и предполагаемый механизм протекания процесса гидрирования CO₂ на катализаторе с преобладанием железа в его составе. Показано, что применение биоугля в качестве носителя способствует формированию состава активной фазы, благоприятного для процесса гидрирования CO₂.

Ключевые слова: биоуголь, гидрирование CO₂, биметаллический катализатор, углеводороды C₅₊, оксигенаты

DOI: 10.31857/S0028242123020089, **EDN:** HKMOTU

В настоящее время актуальны процессы, направленные на ограничение влияния на климат выбросов парниковых газов, в том числе – диоксида углерода.

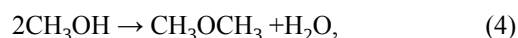
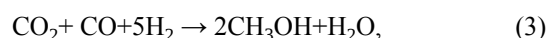
Исследования в области получения углеводородов (УВ) из CO₂ были начаты еще в 1970-х гг., однако эффективность данного процесса с точки зрения затрат была низкой и интерес к нему оставался невысоким до середины 2000-х гг., когда одним из актуальных направлений исследований стала разработка технологий химической утилизации углекислого газа путем превращения его в ценные продукты [1–3]. В частности, значительное внимание исследователей уделяется конверсии CO₂ (гидрированию) в синтетические жидкие углеводороды (СЖУ).

В данный момент большая часть исследований, выполненных в этой области, посвящена одностадийному синтезу СЖУ с использованием бифунк-

циональных катализаторов. Авторами исследований рассматриваются два основных механизма протекания процесса гидрирования CO₂ [4–6]. Первый механизм включает реакцию превращения диоксида углерода в его монооксид в присутствии водорода (так называемая обратная реакция водяного газа) с последующим гидрированием СО до углеводородов:



Второй возможный механизм подразумевает образование метанола из CO₂ с последующим превращением в УВ, в первую очередь, в алкены:



Авторами работы [4] было показано, что на биметаллических катализаторах преобладающим является первый механизм, в то время как конверсия CO_2 в УВ через стадию образования метанола становится предпочтительной для катализаторов, нанесенных на цеолиты.

Авторами [5] для Co–Mn-катализаторов гидрирования CO_2 было выявлено отсутствие CO в продуктах реакции и методами меченных атомов и ИК-спектроскопии *in situ* установлено, что в присутствии данных катализаторов протекает прямое гидрирование CO_2 до УВ без промежуточной стадии образования CO. Согласно предложенному механизму, CO_2 , адсорбированный на поверхности катализатора, постепенно восстанавливался до фрагментов CH_2/CH_3 через промежуточные стадии образования интермедиатов $\text{CO}_2^{\delta-}$, HCOO^- , $-\text{CH}_2\text{OH}$ и/или CH_3O^- .

В качестве модификаторов в состав как кобальтовых, так и железных катализаторов могут вводиться Cu, Mn, щелочные и/или благородные металлы; так, например, добавление Cu и K к железному катализатору усиливает образование металлической и/или карбидной фазы, на которой происходит рост цепи [7].

Применение железных и кобальтовых катализаторов – два основных направления использования процессов каталитического гидрирования оксидов углерода, так как на их поверхности формируются различные типы активных центров. Идея совмещения активных центров, формируемых Fe и Co, в составе железно-кобальтового катализатора, реализована в работе [8]. Данные биметаллические катализаторы были сформированы методами соосаждения или пропитки. Синергия Fe и Co способствовала повышению селективности гидрирования CO_2 (до 87% для продуктов C_{2+}). Авторы полагали, что введение металлического Co увеличивает сорбцию CO_2 и способствует формированию активных карбидов железа, что, в свою очередь, способствует образованию связей C–C, протекающему на фазе карбида железа. Функцию носителя и структурирующего промотора в составе традиционных катализаторов процессов гидрирования оксидов углерода выполняют оксиды алюминия, церия или кремния, а также цеолиты [7].

Одно из современных тенденций развития катализаторов этого типа – применение в качестве

носителя углеродных материалов, в том числе биоугля. Большую часть катализаторов на основе биоугля получают нанесением металлической фазы на активированный углеродный материал, осуществляемое пропиткой солями соответствующих металлов; при этом происходит связывание ионов металлов с поверхностью носителя. Формирование активной фазы – оксидов и карбидов металлов – происходит в процессе термической обработки предшественника катализатора [9–10].

Применение Co- и Fe-катализаторов на основе биоугля, в частности, эффективно в схожей по химизму реакции гидрировании CO. Автором работы [11] были изучены наноразмерные железные катализаторы, активной фазой которых, как и в процессе гидрирования CO_2 , являются карбиды железа. Исследованные катализаторы показали высокую активность и селективность по реакциям синтеза УВ C_{5+} .

Цель работы – исследование в процессе гидрирования CO_2 биметаллических Fe–Co-катализаторов, нанесенных на биоуголь. В качестве образцов сравнения использованы аналогичные монометаллические железный и кобальтовый катализаторы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление катализаторов

Носитель катализаторов – биоуголь, получаемый гидротермальной карбонизацией целлюлозы, которую проводили в стальном реакторе автоклавного типа объемом 0.5 л, снабженном механической мешалкой, при температуре 190°C в изотермическом режиме в течение 24 ч. Карбонизат отделяли фильтрацией и сушили при 105°C в течение 24 ч. Материал, полученный после сушки, прокаливали в течение 1 ч при 400°C в муфельной печи. Активные компоненты наносили из водно-спиртового раствора их прекурсоров с последующей термической обработкой в инертной атмосфере (400°C, 1 ч). Общее количество активных компонентов во всех случаях составляло 20 мас. % в пересчете на металл.

Каталитические испытания

Каталитические испытания проводили в точной каталитической установке со стационар-

ным слоем катализатора. Для обеспечения эффективного распределения сырьевого потока, тепло- и массообмена использовали засыпку входной и выходной зон реактора кварцевым бисером. Синтез проводили в непрерывном режиме при давлении 2.0 МПа и объемной скорости исходной смеси газов CO₂ : H₂ = 500 ч⁻¹ (мольное соотношение CO₂ : H₂ = 1:3) в диапазоне температур от 240–(320–340)°С. Повышение температуры осуществляли ступенчато (на 20°С каждые 12 ч), предварительно производя отбор проб газообразных и жидких продуктов на анализ.

Перед каталитическими испытаниями проводили активацию образцов при температуре 450°С, давлении 2.0 МПа и объемной скорости H₂ 1000 ч⁻¹ в течение 3 ч.

Анализ реагентов и продуктов реакции

Исходный СО и газообразные продукты синтеза анализировали на хроматографе «Кристаллюкс-4000 М» («Мета-Хром», Россия) с детектором по теплопроводности и двумя колонками; газ-носитель – гелий. Колонку, заполненную молекулярным ситом СаА (3мм×3м), применяли для разделения СО, СН₄ и N₂ (внутренний стандарт); температурный режим – изотермический, 80°С.

Для разделения CO₂ и УВ C₂–C₄ применяли насадочную колонку Naue Sep R (3 м×3 мм). Температурный режим – программируемый, 50–200°С, 8°С/мин.

Жидкие УВ определяли методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ) на хроматографе «Кристаллюкс-4000 М», оснащенном пламенно-ионизационным детектором. Использовали капиллярную колонку 50 м×0.32 мм, заполненную фазой OV-351. Температурно-программный режим: 50°С (2 мин); 50–260°С, 6°С/мин; 260–270°С, 5°С/мин; 270°С (10 мин). По результатам ГЖХ-исследования определяли относительное массовое содержание компонентов (*n*-парафины, *изо*-парафины, олефины) и фракционный состав (бензин, дизельное топливо, парафины).

Оксигенаты в водной фазе также анализировали методом ГЖХ на хроматографе «Кристаллюкс-4000 М», снабженном пламенно-ионизационным детектором. Использовали капиллярную колонку 50 м×0.32 мм, заполненную HP-FFAP (нитротереф-

талевый модифицированный полиэтиленгликоль). Температурно-программный режим: 70°С (8 мин); 70–110°С, 10°С/мин; 110–220°С, 15°С/мин; 220°С (10 мин). В качестве внутреннего стандарта использовали изобутиловый спирт.

Активность катализатора оценивали по следующим показателям: конверсия CO₂, выход продукта (количество продукта, полученного при пропускании через катализатор 1 м³ газовой смеси, приведенного к нормальным условиям, г), селективность (процент CO₂, израсходованного на образование каждого из продуктов реакции, к общему количеству CO₂, вступившего в реакцию). Оценку погрешности экспериментальных данных получали путем оценки погрешности в каждом члене расчета по правилам расчета косвенных погрешностей.

Физико-химические исследования катализаторов

Физико-химические исследования катализаторов проводили методом рентгеновской дифракция (XRD) с применением дифрактомера «Rigaku Rotaflex D/MAX-RC» фирмы «Rigaku». В качестве источника рентгеновского излучения использовался вращающийся медный анод и вторичный графитовый монохроматор (длина волны CuK_α-излучения 0.1542 нм) в режиме непрерывного θ–2θ сканирования в угловом диапазоне 2θ = 10°–90°, скорость сканирования 2°/мин, шаг сканирования – 0.04°. Обработку экспериментальных дифрактограмм вели в программе MDI Jade 6.5; фазовый состав исследуемых образцов катализатора был идентифицирован с использованием базы дифракционных данных ICDD PDF-2.

Фокусировку рентгеновского пучка осуществляли по методу Брега–Бретано с двумя щелями Солера. Для расчета межплоскостного расстояния использовали формулу Вульфа–Брегга:

$$2d \sin \theta = n\lambda,$$

где *d* – межплоскостное расстояние, нм; θ – угол дифракции; *n* – порядок отражения; λ – длина волн рентгеновских лучей, нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе исследования было проведено сравнение каталитической активности монометал-

Таблица 1. Зависимость выхода продуктов гидрирования CO_2 К от температуры для катализаторов с различным составом активных компонентов

Активные компоненты образца	$T, ^\circ\text{C}$	$K_{\text{CO}_2}, \%$	Выход, г/м ³					
			C_1	$\text{C}_2\text{--C}_4$	C_{5+}	оксигенаты	CO	H_2O
Fe:Co = 1:1	240	27.1	4.3	3.1	23.8	1.1	18.5	91.7
	260	34.5	9.7	8.1	25.7	4.0	14.0	121.9
	280	48.2	13.4	13.3	32.7	16.5	8.9	173.1
	300	55.5	18.7	19.4	37.9	10.2	7.1	204.8
	320	58.0	27.5	23.5	36.6	6.4	8.4	214.8
Co	240	39.7	40.1	3.0	20.1	1.1	0.0	148.4
	260	54.4	64.3	4.6	23.1	0.4	0.0	202.7
	280	63.3	66.7	5.2	28.8	0.1	0.0	235.6
	300	64.9	80.4	5.3	24.2	0.1	0.0	241.7
	320	60.6	72.9	5.1	20.1	0.5	0.0	224.4
Fe	240	27.9	11.5	7.8	17.8	2.8	6.8	97.6
	260	32.0	10.7	9.4	23.3	3.4	5.3	113.5
	280	39.1	17.4	14.4	22.1	2.2	8.2	138.5
	300	42.3	30.4	17.2	23.0	2.4	13.4	70.9
	320	48.5	23.9	21.2	24.0	3.2	10.6	165.0

Таблица 2. Зависимость селективности образования продуктов гидрирования CO_2 от температуры для катализаторов с различным составом активных компонентов

Активные компоненты образца	$T, ^\circ\text{C}$	$K_{\text{CO}_2}, \%$	Селективность, %				
			C_1	$\text{C}_2\text{--C}_4$	C_{5+}	оксигенаты	CO
Fe:Co = 1:1	240	27.1	9.2	7.6	58.8	1.5	22.9
	260	34.5	16.5	15.4	49.8	4.7	13.6
	280	48.2	16.3	18.1	45.5	13.9	6.2
	300	55.5	19.7	23.0	45.8	7.2	4.3
	320	58.0	27.8	20.7	42.3	4.4	4.9
Co	240	39.7	60.4	5.0	34.2	0.4	0.0
	260	54.4	70.9	5.3	23.5	0.3	0.0
	280	63.3	64.0	5.4	31.5	0.1	0.0
	300	64.9	74.2	5.4	20.3	0.1	0.0
	320	60.6	73.2	5.5	21	0.3	0.0
Fe	240	27.9	25.0	18.5	44.4	3.6	8.5
	260	32.0	20.3	19.4	50.6	3.9	5.8
	280	39.1	27.1	24.3	39.2	2.1	7.3
	300	42.3	85.1	62.8	37.6	4.4	21.4
	320	48.5	31.1	22.8	35.7	2.5	7.9

лических железного и кобальтового и биметаллического железно-кобальтового (Fe:Co = 1:1) катализаторов. Полученные результаты представлены в табл. 1–2.

Зависимости конверсии CO_2 от температуры для монометаллических и биметаллического катализаторов представлены на рис. 1. Наибольшая степень превращения CO_2 во всем изученном

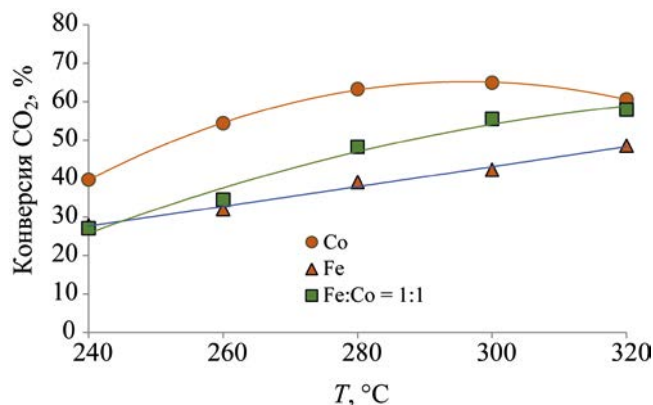


Рис. 1. Зависимость величины конверсии CO_2 от температуры процесса для катализаторов различной природы.

диапазоне температур была достигнута для кобальтового катализатора, для железного образца, напротив, величина данного показателя в рассматриваемой температурной области была ниже. Конверсия CO_2 в присутствии биметаллического равновесного катализатора в нижней части исследованного температурного диапазона была близка к соответствующему показателю для железного катализатора; однако рост степени превращения CO_2 в присутствии биметаллического катализатора с повышением температуры процесса происходил быстрее, и при 320°C его конверсия для биметаллического катализатора была близка к значению,

достигнутому для Co-образца (58.0% против 60.6% соответственно). Следует отметить, что зависимость конверсии CO_2 от температуры в изученном диапазоне для Co-катализатора проходила через максимум (64.9% при 300°C), в то время как для железного и биметаллического катализаторов данный показатель возрастал во всем исследованном интервале температур.

Выход целевых продуктов на катализаторах различной природы существенно зависит от температуры (рис. 2). Показано, что биметаллический катализатор во всем изученном диапазоне температур обладает существенным преимуществом перед монометаллическими образцами. Выход УВ C_{5+} в присутствии биметаллического катализатора возрастает во всем изученном диапазоне с повышением температуры, достигая 36.6 г/м³ при 320°C (рис. 2а), однако суммарный выход УВ C_{5+} и оксигенатов достигал максимума 49.3 г/м³ при 280°C, а при дальнейшем повышении температуры снижался (рис. 2б). В случае монометаллического кобальтового катализатора образования оксигенатов не наблюдали, а выход УВ C_{5+} не превышал 28.8 г/м³ при 280°C и снижался с увеличением температуры. Монометаллический железный катализатор проявляет в целом невысокую активность; в его присутствии выход как УВ C_{5+} , так и суммарный C_{5+} и оксигенатов изменяется незначительно в широком интервале температур 260–320°C.

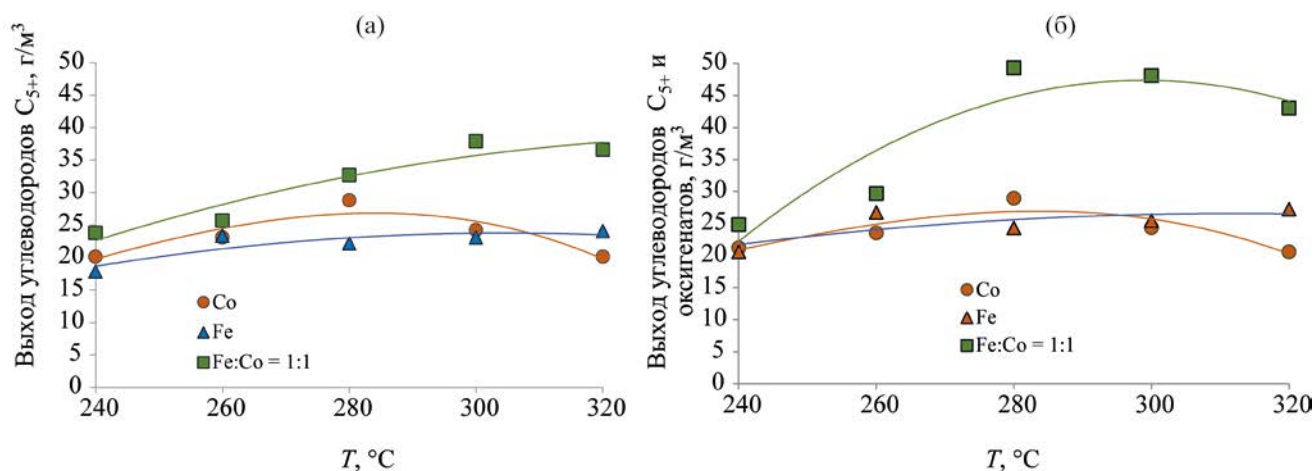


Рис. 2. Зависимость выхода УВ C_{5+} (а), суммарного выхода УВ C_{5+} и оксигенатов (б) от температуры для катализаторов различной природы.

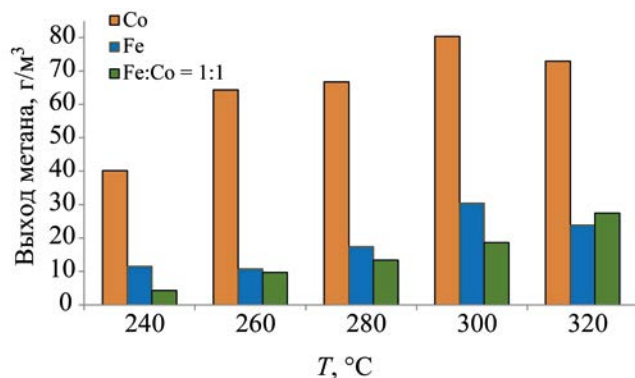


Рис. 3. Зависимость выхода метана от температуры для катализаторов различной природы.

Выход метана также существенно менялся в зависимости от природы катализатора (рис. 3). Наиболее значительное метанообразование наблюдали в присутствии Со-катализатора; для Fe-катализатора данный показатель был ниже в среднем втрое при одних и тех же значениях температуры процесса. Биметаллический катализатор характеризуется наименьшим выходом метана в интервале температур 240–300°C.

Еще один существенный показатель, характеризующий механизм работы катализатора в процессе гидрирования CO_2 , – содержание в продуктах реакции СО (табл. 1). В случае Со-катализатора присутствие СОа в продуктах реакции не обнаружено вследствие эффективного протекания его гидрирования в метан. Для монометаллического железного и биметаллического железно-кобальтового катализатора зависимости выхода СО от температуры имели противоположный характер: в первом случае данный показатель с повышением температуры возрастал, во втором – снижался.

Таким образом было показано, что биметаллический железно-кобальтовый катализатор превосходит по эффективности монометаллические железный и кобальтовый. Следующим этапом исследования стало определение вклада железа и кобальта как активных компонентов в каталитическую активность в процессе гидрирования диоксида углерода. Были испытаны образцы с молярным соотношением железа и кобальта в составе 1:3, 1:1

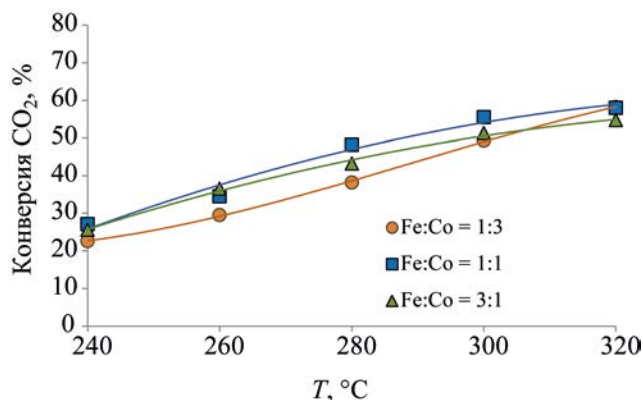


Рис. 4. Зависимость конверсии CO_2 от температуры для катализаторов с различным соотношением активных компонентов.

(равновесный) и 3:1. Полученные результаты представлены в табл. 3–4.

Полученные данные показали, что изменение соотношения активных компонентов в составе биметаллического катализатора не оказало существенного влияния на зависимость степени превращения CO_2 от температуры: для всех исследованных образцов данный показатель возрастал от 23–26% при 240°C до 55–58% при 320°C (рис. 4).

Зависимость же выходов УВ C_{5+} и оксигенатов от соотношения активных компонентов катализатора, напротив, было значительным. Наибольший выход как УВ C_{5+} , так и суммарный выход УВ и оксигенатов был достигнут в присутствии железно-кобальтового образца с соотношением металлов 3:1 (рис. 5). Наибольший выход УВ C_{5+} для данного катализатора составлял 50,4 г/м³ и был получен при температуре 320°C (рис. 5а). Следует отметить значительный рост данного показателя (на 11,2 г/м³) при повышении температуры от 300 до 320°C, не наблюдавшийся для образцов с более низким соотношением Fe к Со. Наибольший же суммарный выход УВ C_{5+} и оксигенатов в присутствии образца Fe : Со = 3:1, равный 53 г/м³ – был получен в интервале температур 280–300°C; при дальнейшем повышении температуры до 320°C данный показатель снижался (рис. 5б). Схожий характер зависимости суммарного выхода УВ C_{5+} и оксигенатов от температуры был отмечен для равновесного железно-кобальтового образца. В случае

Таблица 3. Зависимость выхода продуктов гидрирования CO₂ от температуры для катализаторов с различным соотношением активных компонентов

Соотношение Fe:Co (мол)	T, °C	K _{CO₂} , %	Выход, г/м ³					
			C ₁	C ₂ –C ₄	C ₅₊	оксигенаты	CO	H ₂ O
1:3	240	22.6	0.9	1.7	20.9	0.0	23.5	75.1
	260	29.5	3.0	1.4	25.1	0.0	33.5	96.4
	280	38.2	10.5	6.3	26.2	10.2	23.4	133.7
	300	49.3	21.4	12.5	32.2	12.5	12.0	184.5
	320	58.2	33.8	16.8	30.4	17.3	7.6	221.7
1:1	240	27.1	4.3	3.1	23.8	1.1	18.5	91.7
	260	34.5	9.7	8.1	25.7	4.0	14.0	121.9
	280	48.2	13.4	13.3	32.7	16.5	8.9	173.1
	300	55.5	18.7	19.4	37.9	10.2	7.1	204.8
	320	58.0	27.5	23.5	36.6	6.4	8.4	214.8
3:1	240	25.6	2.2	2.1	25.0	0.0	21.6	88.5
	260	36.5	5.9	6.2	32.3	12.8	10.9	134.1
	280	43.2	8.9	9.5	27.9	25.1	14.2	154.1
	300	51.3	12.9	15.4	39.2	14.2	11.3	192.4
	320	54.7	16.2	15.0	50.4	0.0	11.7	211.1

Таблица 4. Зависимость селективности образования продуктов гидрирования CO₂ от температуры для катализаторов с различным соотношением активных компонентов

Соотношение Fe:Co (мол)	T, °C	K _{CO₂} , %	Селективность, %				
			C ₁	C ₂ –C ₄	C ₅₊	оксигенаты	CO
1:3	240	22.6	2.2	4.7	59.6	0.0	33.5
	260	29.5	5.6	3.0	54.8	0.0	36.6
	280	38.2	15.5	10.3	44.0	10.4	19.7
	300	49.3	24.4	15.8	42.1	10.0	7.8
	320	58.2	32.7	17.9	33.6	11.6	4.2
1:1	240	27.1	9.2	7.6	58.8	1.5	22.9
	260	34.5	16.5	15.4	49.8	4.7	13.6
	280	48.2	16.3	18.1	45.5	13.9	6.2
	300	55.5	19.7	23.0	45.8	7.2	4.3
	320	58.0	27.8	20.7	42.3	4.4	4.9
3:1	240	25.6	4.9	5.1	62.9	0.0	27.1
	260	36.5	9.1	10.6	56.9	13.7	9.6
	280	43.2	11.6	13.7	41.5	22.6	10.6
	300	51.3	14.2	18.8	49.2	10.7	7.1
	320	54.7	16.7	17.1	59.3	0.0	6.9

же катализатора с преобладанием в составе кобальта – отношение Fe : Co = 1:3 – тот же показатель в изученном диапазоне температур возрастал, достигая наибольшего значения 47.7 г/м³ при 320°C.

Состав активных компонентов катализатора оказывал существенное влияние на выход метана (рис. 6). В диапазоне низких температур (240–260°C) наименьший выход метана был получен для

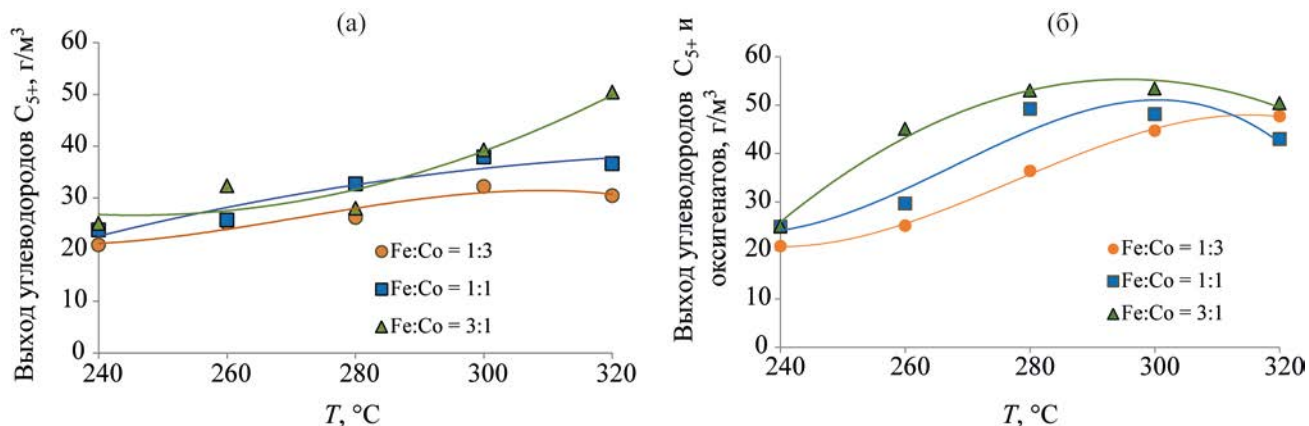


Рис. 5. Зависимость выхода углеводородов C_{5+} (а) и суммарного выхода УВ C_{5+} и оксигенатов (б) от температуры для катализаторов с различным соотношением активных компонентов.

образца с соотношением активных компонентов 1:3; однако при высоких температурах 300–320 °C для указанного образца данный показатель, напротив, был наибольшим. В интервале температур более 260 °C, обеспечивающих эффективное протекание процесса гидрирования CO_2 , наименьший выход метана был получен для образца с соотношением активных компонентов 3:1.

Таким образом было установлено, что наилучшее сочетание показателей степени превращения CO_2 и выходов целевых продуктов – УВ C_{5+} и оксигенатов – достигается в случае соотношения Fe:Co в составе биметаллического железно-кобальтового катализатора 3:1.

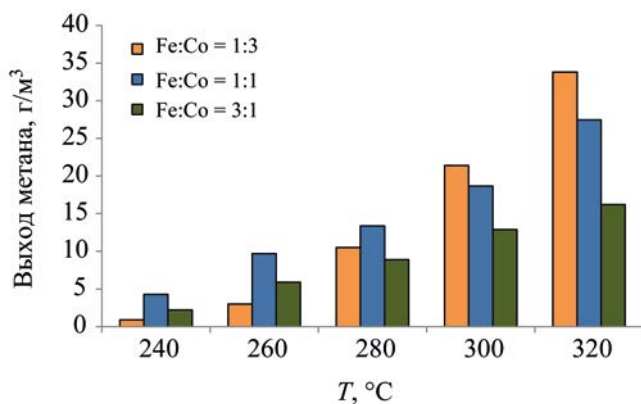


Рис. 6. Зависимость выхода метана при гидрировании CO_2 от температуры для катализаторов с различным соотношением активных компонентов.

Состав активной фазы катализаторов был исследован методом рентгеновской дифракции. Полученные результаты представлены на рис. 7–8.

На рис. 7 приведено сравнение фазового состава образцов с соотношением Fe:Co, равным 1:3 и 3:1 после проведения гидрирования CO_2 . Из представленных данных видно, что в составе образцов присутствуют фазы магнетита, карбидов железа и кобальта, а также железно-кобальтовый сплав. Преобладающие фазы полученных катализаторов определяются их составом: для образца с преобладанием железа (Fe : Co = 3:1) доля фаз карбида железа и магнетита существенно выше, а доля фазы карбида кобальта существенно ниже, чем для образца с преобладанием кобальта (Fe : Co = 1:3).

Генезис формирования активной фазы биметаллического катализатора определен последовательным изучением свежеприготовленного, активированного и испытанного в катализе образцов катализатора. Результаты такого исследования для равновесного железно-кобальтового образца (Fe : Co = 1:1) приведены на рис. 8.

Из представленных данных видно, что свежеприготовленный образец катализатора характеризуется низкой долей хорошо окристаллизованных фаз, отмечено присутствие магнетита и смешанного оксида железо-кобальт. В составе активированного образца доминирующей фазой является железкобальтовый сплав; при этом, судя по периоду решетки в сплаве, соотношение в нем данных ком-

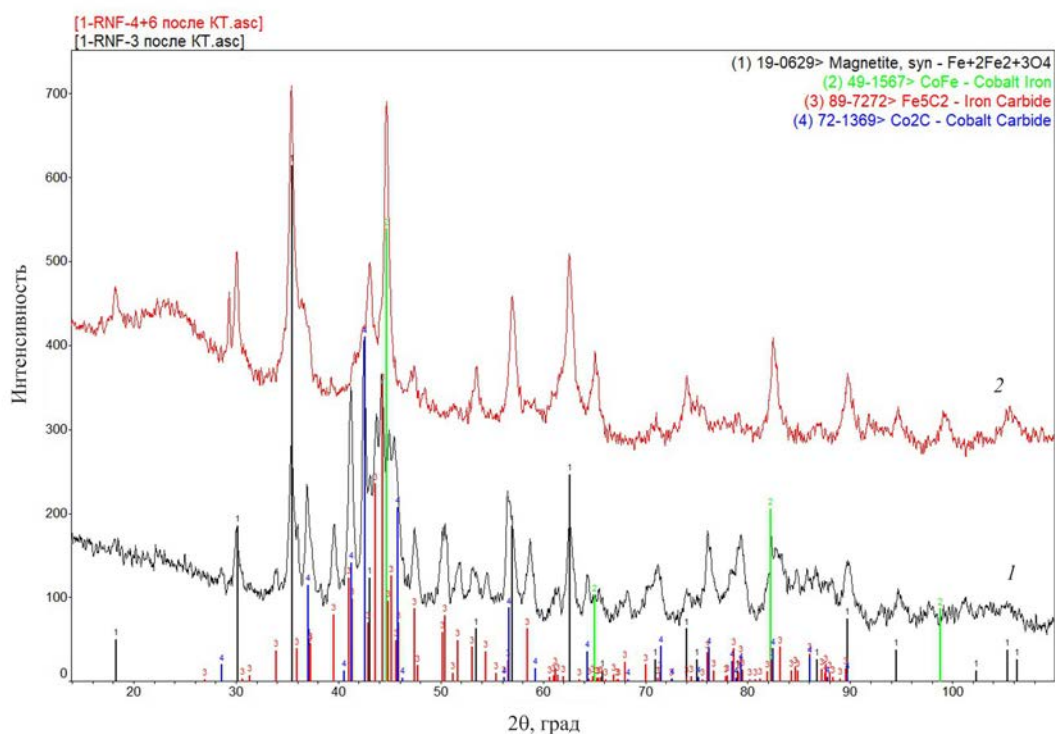


Рис. 7. Исследование образцов с отношением железо:кобальт = 1:3 (1) и 3:1 (2) методом рентгенофазового анализа.

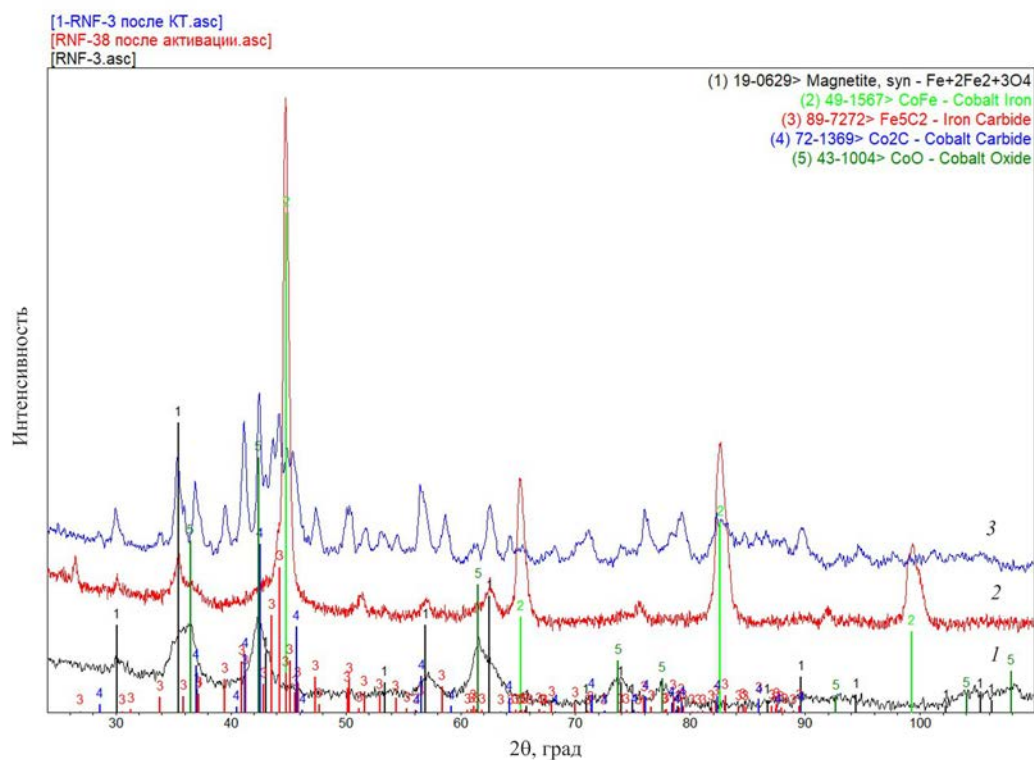


Рис. 8. Исследование образца с отношением железо:кобальт = 1:1 методом рентгенофазового анализа: 1 – свежеприготовленный образец; 2 – образец после активации; 3 – образец после проведения испытаний.

понентов составляет около 60–40 в пользу железа. Состав поверхности образца после катализа представлен фазами карбидов железа и кобальта, а также оксида железа. Средние размеры кристаллитов активной фазы: $\text{Fe}_3\text{O}_4 \sim 10$ нм, Fe_5C_2 и $\text{Co}_2\text{C} \sim 20$ нм.

Таким образом было установлено, что формирование активной фазы железокобальтового катализатора гидрирования CO_2 происходит непосредственно на начальной стадии протекания процесса. Судя по тому, что преобладающей фазой активированного образца является железокобальтовый сплав, а для отработанного образца наблюдается значительное сокращение данной фазы в пользу оксидной и карбидной, активных в каталитических реакциях гидрирования CO_2 , можно заключить, что образование активной фазы происходит из атомов металлов, входящих в состав указанного сплава. Тем самым, достигается синергия кобальтовой и железной активных фаз – кристаллиты железной и кобальтовой активных фаз не являются изолированными, а формируются из общих кластеров железокобальтового сплава. Соотношение активных фаз в составе катализатора зависит от доли каждого металла в биметаллической композиции и определяет особенности каталитической активности образца. Взаимодействие кобальтовой фазы с железной предотвращает формирования центров метанирования, характерных для монометаллического кобальтового катализатора. В то же время, кобальтовая фаза способствует облегчению гидрирования и смещает область активности катализатора в зону более низких температур.

Исходя из полученных данных, для биметаллического катализатора с преобладанием Fe относительно Co можно предложить следующий механизм гидрирования CO_2 .

В области низких температур (240–260°C) гидрирование CO_2 протекает преимущественно через стадию образования CO и далее по механизму синтеза Фишера–Тропша (реакции (1), (2)). В этих условиях в составе продуктов преобладают углеводороды, в газовой фазе наблюдается высокое содержание непрореагировавшего CO; оксигенаты образуются в незначительных количествах.

При повышении температуры процесса до 280–300°C значительно увеличивается вклад реакций

получения оксигенатов (реакции (3), (4)); доля оксигенатов в продуктах резко возрастает, а содержание CO в газовой фазе значительно снижается.

При температуре 320° оксигенаты взаимодействуют с образованием УВ (реакция (5)). В продуктах доля оксигенатов резко снижается вплоть до полного их исчезновения, а выход УВ C_{5+} значительно возрастает.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучение генезиса биметаллических катализаторов процесса гидрирования CO_2 показало, что использование биоугля в качестве носителя способствует достижению синергии железных и кобальтовых активных центров. В отличие от оксидных носителей, при нанесении на него соединений железа и кобальта биоуголь не способствует формированию массивной фазы смешанных оксидов. Такая оксидная фаза, обычно имеющая шпинелеподобную структуру, характерна, в частности, для хорошо изученных катализаторов синтеза Фишера–Тропша. Этот тип активной фазы не способствует формированию карбидов железа и кобальта, активных в реакции гидрирования CO_2 , а, напротив, способствует активному протеканию метанирования уже при 220–240°C. Применение углеродного носителя при активации обеспечивает формирование принципиально иной активной фазы – железно-кобальтового сплава, который, в свою очередь, при запуске процесса гидрирования CO_2 переходит в каталитически активные карбиды железа и кобальта. Металлический кобальт, характеризующийся высокой активностью в метанообразовании, при этом не образуется. Более того, особенности биоугля – такие, как отсутствие развитой пористой структуры, и связывание атомов металла с поверхностью через гидроксильные группы, не способствуют характерной для оксидных носителей агломерации активных компонентов и, напротив, благоприятствуют формированию кристаллитов железно-кобальтового сплава размером ~10–20 нм, переходящих в соответствующего размера кластеры карбидов. Атомы железа и кобальта, вследствие формирования карбидов из сплава, находятся близко друг к другу, что обеспечивает синергию в их каталитической активности. Изменение соотношения активных компонентов, вводимых в состав катализатора, позволяет управлять каталитически-

ми свойствами получаемого катализатора с целью изменения выхода и состава получаемых продуктов. Данное направление является перспективным для дальнейших исследований с точки зрения оптимизации свойств как биоугля, используемого в качестве носителя, так и формируемой на его поверхности активной фазы.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 17-73-30046П). Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии» ИНХС РАН».

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

А.Л. Максимов – главный редактор журнала «Нефтехимия», М.В. Куликова – ответственный секретарь журнала «Нефтехимия». Остальные авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Свидерский Сергей Александрович, с.н.с., к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1905-1946>

Дементьева Оксана Сергеевна, с.н.с., к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6801-0158>

Иванцов Михаил Иванович, н.с., к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2528-3978>

Грабчак Алена Андреевна, м.н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0504-5342>

Куликова Майя Валерьевна, в.н.с., д.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2235-8989>

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Steinberg M. Synthetic carbonaceous fuels and feedstocks from oxides of carbon and nuclear power // *Fuel*. 1978. V. 57. № 8. P. 460–468. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(78\)90154-0](https://doi.org/10.1016/0016-2361(78)90154-0)
2. Zhan Z., Kobsiriphat W., Wilson J.R., Pillai M., Kim I., Barnett S.A. Syngas production by coelectrolysis of CO₂/H₂O: The basis for a renewable energy cycle // *Energy Fuel*. 2009. V. 23. № 6. P. 3089–3096. <https://doi.org/10.1021/EF900111F>
3. Graves C., Ebbesen S.D., Mogensen M., Lackner K.S. Sustainable hydrocarbon fuels by recycling CO₂ and H₂O with renewable or nuclear energy // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2011. V. 15. № 1. P. 1–23. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2010.07.014>
4. Yang H., Zhang C., Gao P., Wang H., Li X., Zhong L., Wei W., Sun Y. A review of the catalytic hydrogenation of carbon dioxide into value-added hydrocarbons // *Catal. Sci. Technol.* 2017. V. 7. № 20. P. 4580–4598. <https://doi.org/10.1039/C7CY01403A>
5. He Z., Cui M., Qian Q., Zhang J., Liu H., Han B. Synthesis of liquid fuel via direct hydrogenation of CO₂ // *Proceedings of the National Academy of Science*. 2019. V. 116. № 26. P. 12654–12659. <https://doi.org/10.1073/pnas.1821231116>
6. Wei J., Ge Q., Yao R., Wen Z., Fang C., Guo L., Xu H., Sun J. Theoretical models of nonlinear effects in two-component cooperative supramolecular copolymerizations // *Nature Commun.* 2017. V. 8. № 1. P. 1–9. <https://doi.org/10.1038/ncomms1517>
7. Hwang S.M., Han S.J., Min J.E., Park H.G., Jun K.W., Kim S.K. Mechanistic insights into Cu and K promoted Fe-catalyzed production of liquid hydrocarbons via CO₂ hydrogenation // *J. CO₂ Util.* 2019. V. 34. P. 522–532. <https://doi.org/10.1016/J.JCOU.2019.08.004>
8. Guo L., Cui Y., Zhang P., Peng X., Yoneyama Y., Yang G., Tsubaki N. Enhanced liquid fuel production from CO₂ hydrogenation: catalytic performance of bimetallic catalysts over a two-stage reactor system // *Chemistry-Select*. 2018. V. 3. № 48. P. 13705–13711. <https://doi.org/10.1002/SLCT.201803335>
9. Shan R., Han J., Gu J., Yuan H., Luo B., Chen Y. A review of recent developments in catalytic applications of biochar-based materials // *Resour. Conserv. Recycl.* 2020. V. 162. P. 105036. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2020.105036>
10. Kumar M., Xiong X., Sun Y., Yu I.K., Tsang D.C., Hou D., Gupta J., Bhaskar T., Pandey A. Critical review on biochar-supported catalysts for pollutant degradation and sustainable biorefinery // *Adv. Sustain. Syst.* 2020. V. 4. P. 1900149. <https://doi.org/10.1002/adsu.201900149>
11. Kuz'min A.E., Pichugina D.A., Kulikova M.V., Deмент'eva O.S., Nikitina N.A., Maksimov A.L. A possible role of paramagnetic states of iron carbides in the fischer–tropsch synthesis selectivity of nanosized slurry catalysts // *J. of Catalysis*. 2019. V. 380. P. 32–42. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2019.09.033>

ОСОБЕННОСТИ ПРОТЕКАНИЯ ПРОЦЕССА ДЕГИДРИРОВАНИЯ ЭТИЛБЕНЗОЛА В СТИРОЛ НА ПОРИСТЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ КОНВЕРТЕРАХ, СОДЕРЖАЩИХ РЕНИЙ И ВОЛЬФРАМ

© 2023 г. А. С. Федотов^{1,*}, Д. Ю. Грачёв¹, Р. А. Багдатов¹, М. В. Цодиков¹,
В. И. Уваров², Р. Д. Капустин², С. Поль³, Ф. Дюменьиль³

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

² Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН,
Черноголовка Московской обл., 142432 Россия

³ Universita. Lille, CNRS, Centrale Lille, Univ. Artois, UMR 8181 - UCCS - Unité de Catalyse et Chimie du Solide,
F-59000 Lille, France

*E-mail: alexey.fedotov@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 26 ноября 2021 г.

После доработки 12 марта 2023 г.

Принята к публикации 12 мая 2023 г.

С применением самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и золь-гель метода разработаны пористые керамические конвертеры трубчатой конфигурации, содержащие моно- и бикомпонентные каталитические системы на основе рения и вольфрама. Данные конвертеры были испытаны в процессе дегидрирования этилбензола в стирол. В результате проведенных исследований установлено, что монокомпонентный вольфрамовый конвертер обладает оптимальными свойствами в ряду изученных образцов, что выражается в повышенной эффективности получения целевого продукта. Показано, что в температурном диапазоне 550–600°C выход стирола достигал ~15 мас. % при максимальной производительности ~22 г/(ч·дм³), при этом зауглероживание образца за ~6 ч эксперимента не превышало ~5 мас. %.

Ключевые слова: гетерогенный катализ; пористые конвертеры; рений; вольфрам; самораспространяющийся высокотемпературный синтез; золь-гель метод; дегидрирование; этилбензол; мономеры; стирол

DOI: 10.31857/S0028242123020090, **EDN:** HKTGKM

Используемые сокращения:

ЭТБ – этилбензол;

АМС – альфа-метилстирол;

СВС – самораспространяющийся высокотемпературный синтез;

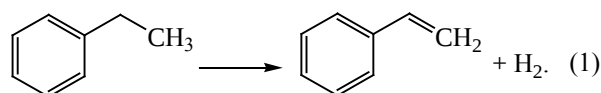
ЗГ – золь-гель метод;

УВ – углеводороды.

Как известно, стирол является важнейшим мономером, используемым для получения многочисленных видов полимеров, таких как полистирол, пенопласт, модифицированные стиролом полиэферы, АБС (сополимер акрилонитрил-бутадиен-стирол) и САН (стирол-акрилонитрил) [1–4].

В настоящее время мировое производство стирола составляет более 36 млн т/год [5, 6].

Основной способ промышленного производства стирола (ок. 85%) с 30-х гг. 20 в. и до настоящего времени заключается в дегидрировании ЭТБ на железноокисных катализаторах [7–11]:



Реакция дегидрирования ЭТБ по своей природе эндотермическая ($\Delta H = 124$ кДж) и протекает с увеличением объема [12]. Кажущаяся энергия

активации процесса дегидрирования довольно высока и равна 152 кДж/моль, поэтому его осуществляют при температуре около 600°C [9, 10]. Согласно принципу Ле Шателье–Брауна, повышению конверсии ЭТБ также способствует снижение его исходного парциального давления. С этой целью в заводских условиях процесс проводят при разбавлении ЭТБ водяным паром в мольном соотношении $H_2O : ЭТБ = (15-17) : 1$ при сохранении общего давления, близкого к атмосферному [13, 14].

Главная проблема промышленного синтеза стирола заключается в том, что он сопровождается многочисленными побочными реакциями образования продуктов превращения ЭТБ, таких как толуол, бензол, этан, метан и оксиды углерода, существенно снижающих производительность установок по его получению и усложняющих стадию последующей очистки [15]. Поэтому основные задачи по интенсификации процесса дегидрирования ЭТБ в стирол заключаются в усовершенствовании используемых катализаторов и оптимизации технологических параметров и конструкций существующих аппаратов. Изучению этих путей посвящено большое количество работ, однако практические возможности предложенных на данный момент решений весьма ограничены [16–29].

Разработка малогабаритных каталитических мембранных реакторов кассетного типа на основе пористых керамических конвертеров, получаемых с применением СВС и золь-гель метода, может стать перспективным способом повышения эффективности существующих процессов синтеза стирола. В основе принципа интенсификации химических превращений, протекающих в каналах таких конвертеров, лежит уменьшение их общей энергии за счет улучшенного тепло- и массопереноса молекул субстрата, по сравнению с традиционными гранулированными катализаторами, обладающими значительно меньшей активной поверхностью, что не раз подтверждалось в ранее проведенных исследованиях [30, 31].

В настоящей публикации представлены результаты по изучению особенностей протекания процесса дегидрирования ЭТБ в стирол в каталитических каналах пористых керамических конвертеров, модифицированных моно- и бикомпонентными каталитическими системами, содержащими рений и вольфрам. Выбор этих компонентов обусловлен



Рис. 1. Вид пористого керамического конвертера трубчатой конфигурации.

как ранее полученными данными, так и литературными сведениями, описывающими их высокую активность и селективность в реакциях различных УВ [32–35].

Целью данной работы – изучение зависимости интенсивности протекания процесса дегидрирования ЭТБ в стирол от способа формирования каталитического конвертора и его состава

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования

Объекты исследования в настоящей работе представлены пористыми керамическими конвертерами трубчатой конфигурации, полученными комбинацией СВС и золь-гель метода. Катализаторы – моно- и бикомпонентные системы, содержащие рений и вольфрам, способы введения которых подробно описаны в [31].

Согласно рис. 1, конвертеры представляют собой полые керамические цилиндры с пористыми газопроницаемыми стенками, которые с одной стороны имеют выступающую шляпку для закрепления в специально изготовленном реакторе посредством прижимной гайки, а с другой – плотную заглушку, предотвращающую проскок реагента мимо стенок [36]. В основе принципа работы конвертера лежит массоперенос молекул реагента от наружной стенки к внутренней через развитую сеть извилистых каталитических каналов.

Основные параметры конвертера: общая длина ~115 мм; длина рабочей зоны (расстояние от крепежной шляпки до заглушки) ~97 мм; внешний диаметр трубки ~25 мм; толщина стенки ~7 мм; рабочий объем ~0.04 дм³; диаметр открытых пор 1–3 мкм; пористость более 50%.

В табл. 1 и табл. 2 приведены данные по составу полученных образцов.

Таблица 1. Содержание компонентов образцов, полученных методом СВС, мас. %

№	Обозначение образца	MgO	SiC	SiO ₂	Re ₂ O ₇	WO ₃	α -Al ₂ O ₃	Масса образца, г
1	Подложка	3.10	6.20	3.10	—	—	87.60	94.78
2	Re–W (СВС)	2.98	5.96	2.98	1.92	1.92	84.23	101.11

Таблица 2. Содержание компонентов в образцах, полученных модификацией подложек каталитическими компонентами с применением золь-гель метода, мас. %

№	Обозначение образца	K ₂ O	CeO ₂	Re ₂ O ₇	WO ₃	γ -Al ₂ O ₃	Подложка	Масса образца, г
3	Re	0.16	0.04	0.03	—	4.18	95.60	120.14
4	W	0.06	0.05	—	0.05	4.25	95.58	101.23
5	Re–W (разд.)	0.05	0.01	0.05	0.05	4.86	94.98	114.46
6	Re–W (совм.)	0.06	0.02	0.17	0.10	5.06	94.59	109.77

Образец № 1, далее именуемый подложкой, получен методом СВС и преимущественно состоит из корунда (α -Al₂O₃) с цементирующими добавками оксида магния и карбида кремния. В результате модификации таких подложек моно- и бикомпонентными каталитическими системами на основе рения и вольфрама с использованием золь-гель метода, были получены образцы № 3–6. В них буферный слой γ -Al₂O₃ формировали для увеличения удельной поверхности конвертера, а оксиды калия и церия наносили для уменьшения кислотности поверхности с целью снижения доли побочных реакций крекинга, протекающих при дегидрировании УВ и приводящих к быстрому закоксуыванию поверхности катализатора [31, 33]. Все компоненты вносили до состояния предельного насыщения пористой структуры конвертера маточными растворами, содержание компонентов в которых для каждого случая индивидуально и разнится от одного образца к другому.

Образец № 2 отличается от образца № 1 дополнительным внесением рения и вольфрама в исходную шихту (раздельное или совместное соотношение из раствора) перед ее спеканием в процессе приготовления конвертера методом СВС, в результате чего данные каталитические компоненты становятся частью пористой структуры такого конвертера.

Каталитическую активность полученных конвертеров изучали в процессе дегидрирования ЭТБ в стирол с использованием оригинального катали-

тического мембранного реактора. Устройство этого реактора и лабораторного испытательного стенда, равно как и методика проведения экспериментов, подробно изложены в [31].

Условия эксперимента

Условия проведения экспериментов подбирали на основании ранее полученных опытных оптимальных данных, приведенных в литературных источниках, и равновесных значений параметров реакции дегидрирования ЭТБ в стирол [28, 34–36]. Субстрат – ЭТБ (98%, «Sigma Aldrich»); разбавитель – дистиллированная вода; отношение H₂O : ЭТБ = 14 моль/моль; скорость подачи сырья $W_{\text{ЭТБ}} = 0.1$ мл/мин, $W_{\text{H}_2\text{O}} = 0.2$ мл/мин. Температура эксперимента $T = 500\text{--}750^\circ\text{C}$; время подачи сырья на каждую температурную точку – 30 мин; общее время каждого эксперимента – 180 мин.

Методика анализа продуктов реакции

Содержание водорода, оксидов углерода и метана в продуктах реакции определяли методом газовой хроматографии на хроматографе «КристалЛюкс-4000М» («Мета-хром», Россия), детектор – катарометр, газ-носитель – аргон высокой чистоты (99,998%, ГОСТ 10157-79) с расходом 10 мл/мин. Адсорбционная насадочная колонка 1 м × 3 мм, наполнитель колонки – активированный уголь марки СКТ, размер частиц 0.2–0.3 мм; температура колонки, детектора и испарителя – 120°C.

Концентрации газов находили по калибровочным кривым с использованием специализированного программного обеспечения NetChrom v2.1.

Углеводородные газы C_1 – C_5 идентифицировали на хроматографе «КристалЛюкс-4000М» («Мета-хром», Россия) с применением пламенно-ионизационного детектора (ПИД), газ-носитель – гелий (ТУ 0271-001-45905715-02). Были установлены следующие расходы газов: гелий – 30 мл/мин; водород – 35 мл/мин; воздух – 300 мл/мин. Для анализа использовали хроматографическую колонку HP-PLOT/ Al_2O_3 («Agilent Technologies», США), 50 м × 0.32 мм, толщина пленки 8.0 мкм. Температура колонки составляла 120, детектора – 230, испарителя – 250°C. Концентрации продуктов определяли по калибровочным кривым с помощью специализированного программного обеспечения NetChrom v2.1.

Жидкие органические продукты реакции идентифицировали методами ГХ-МС и ГЖХ. Анализ ГХ-МС проводили с использованием хромато-масс-спектрометра «Thermo Focus DSQ II» с квадрупольным масс-анализатором, энергия электронов 70 эВ. Напряжение на электронном умножителе составляло 1244 В. Температура источников ионов 280°C. Температура интерфейса – 280°C. Детектирование проводили в режиме регистрации полного ионного тока SIM (Selected Ion Monitoring).

Анализ ГЖХ осуществляли на хроматографе «Varian 3600» («Varian Chromatography System», США), ПИД, капиллярная колонка «Хромтэк SE-30», 25 м × 0.25 мм, $D_f = 0.33$ мкм. Температурный режим: 50°C (5 мин), 10°C/мин, 280°C, $T_{инж} = 250^\circ\text{C}$, $P_{инж} = 1$ бар, деление потока 1/200, газ-носитель – гелий (ТУ 0271-001-5905715-02).

Методика расчетов

Уравнения расчета основных характеристик процесса дегидрирования ЭТБ в стирол (уравнения (2)–(7) приведены ниже).

Конверсия ЭТБ (мас. %):

$$X_{\text{ЭТБ}} = \left(1 - \frac{m_{\text{прод}} C_{\text{ЭТБпрод}}}{m_{\text{ЭТБпод}}} \right) \times 100\%, \quad (2)$$

где $m_{\text{прод}}$ – масса выгруженного жидкого продукта реакции, г; $m_{\text{ЭТБпод}}$ – суммарная масса поданного ЭТБ, г; $C_{\text{ЭТБпрод}}$ – концентрация ЭТБ в продуктах реакции, мас. доля.

Выход стирола на поданный ЭТБ, мас. %:

$$y_{\text{стирол}} = \frac{m_{\text{прод}} C_{\text{стирол}}}{m_{\text{ЭТБпод}}} \times 100\%, \quad (3)$$

где $C_{\text{стирол}}$ – концентрация стирола в продуктах реакции, мас. доля.

Выход стирола в расчете на превращенный ЭТБ (селективность по стиролу), мас. %:

$$S_{\text{стирол}} = \frac{m_{\text{прод}} C_{\text{стирол}}}{m_{\text{ЭТБпод}} X_{\text{ЭТБ}}} \times 100\%, \quad (4)$$

где $X_{\text{ЭТБ}}$ – конверсия ЭТБ, мас. доля.

Доля стирола относительно побочных жидких продуктов, мас. %:

$$R_{\text{стирол}} = \frac{m_{\text{прод}} C_{\text{стирол}}}{m_{\text{прод}} - m_{\text{прод}} C_{\text{ЭТБ}}} \times 100\%. \quad (5)$$

В качестве главного сравнительного критерия оценки эффективности работы конвертеров выбрали производительность стирола, получаемую с единицы рабочего объема образца, ввиду большей объективности данного параметра по сравнению с вариантом расчета на грамм активного компонента, ибо геометрические размеры и газотранспортные характеристики всех полученных трубок стандартизованы и потому незначительно разнятся между собой, в то время как их массы и составы заметно отличаются. Все дело в том, что специфика синтеза образцов крайне затрудняет оценку доли каталитических компонентов, пошедших на формирование активной поверхности стенок каналов конвертеров. Кроме того, особой проблемой для проведения такого рода расчетов является понимание степени влияния каждого отдельного компонента (или же их композиций) на интенсивность протекания реакций. Таким образом, конвертер рассматривается здесь не как набор независимых активных частиц, а как целостная система, объединяющая в себе структурную и каталитическую составляющие.

Таблица 3. Основные выходные параметры процесса дегидрирования ЭТБ в стирол на конвертерах различного состава

№ 1, Подложка							№ 4, W						
T , °C	$X_{\text{ЭТБ}}$, мас. %	$Y_{\text{стирол}}$, мас. %	$S_{\text{стирол}}$, мас. %	$R_{\text{стирол}}$, мас. %	$\rho_{\text{стирол}}$, г/(ч·дм ³)	$\Delta\rho_{\text{стирол}}$, х-раз	$X_{\text{ЭТБ}}$, мас. %	$Y_{\text{стирол}}$, мас. %	$S_{\text{стирол}}$, мас. %	$R_{\text{стирол}}$, мас. %	$\rho_{\text{стирол}}$, г/(ч·дм ³)	$\Delta\rho_{\text{стирол}}$, х-раз	
500	50.32	0.32	0.64	100.00	0.47	Эталон	42.03	2.11	5.03	100.00	3.14	6.61	
550	59.09	1.63	2.76	72.28	2.39		51.50	12.03	23.37	100.00	17.63	7.37	
600	76.32	7.32	9.59	62.30	10.72		71.73	15.25	21.26	67.86	22.33	2.08	
650	91.42	11.38	12.44	60.40	16.66		94.54	12.58	13.31	44.70	18.43	1.11	
700	98.16	5.46	5.56	30.62	7.99		100.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
750	99.62	1.40	1.41	13.45	2.05		100.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
№ 2, Re–W (CBC)							№ 5, Re–W (разд.)						
500	22.71	1.08	4.76	100.00	1.58	3.33	35.46	1.19	3.37	18.16	1.75	3.68	
550	28.12	3.12	11.09	95.84	4.57	1.88	44.32	3.33	7.51	40.00	4.87	2.01	
600	46.45	12.59	27.11	73.90	18.45	1.70	64.90	12.62	19.45	75.51	18.49	1.70	
650	77.55	15.68	20.22	49.57	22.97	1.36	94.87	13.74	14.49	44.74	20.13	1.19	
700	94.25	12.51	13.27	44.31	18.32	2.26	99.56	8.99	9.03	48.47	13.17	1.62	
750	100.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	99.99	0.32	0.32	15.40	0.47	0.23	
№ 3, Re							№ 6, Re–W (совм.)						
500	14.49	2.91	20.09	62.96	4.26	8.97	48.69	6.12	12.57	71.00	8.96	18.85	
550	39.68	4.97	12.53	78.86	7.28	3.00	65.39	5.27	8.07	59.74	7.72	3.19	
600	97.18	0.41	0.42	78.62	0.59	0.05	100.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
650	100.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	100.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
700	100.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	100.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
750	100.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	100.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	

Производительность по стиролу, г/(ч·дм³):

$$\rho_{\text{стирол}} = \frac{m_{\text{прод}} C_{\text{стирол}}}{V_{\text{конв}}} \cdot \frac{60}{t_{\text{подачи сырья}}}, \quad (6)$$

где $V_{\text{конв}}$ – рабочий объем конвертера, дм³;
 $t_{\text{подачи сырья}}$ – время подачи сырья, мин.

Прирост производительности по стиролу относительно подложки $\Delta\rho_{\text{стирол}}$ – величина, приведенная для сравнения производительности на рассматриваемом образце, с производительностью на немодифицированной подложке (образец № 1), принятой за эталон, х-раз:

$$\Delta\rho_{\text{стирол}} = \frac{\rho_{\text{стирол на образце}}}{\rho_{\text{стирол на подложке}}}. \quad (7)$$

Здесь $\rho_{\text{стирол на подложке}}$ – производительность по стиролу на подложке, г/(ч·дм³); $\rho_{\text{стирол на образце}}$ – производительность по стиролу на образце, г/(ч·дм³).

Методика расчетов приведенных равновесных параметров реакции дегидрирования ЭТБ в стирол подробно описана в [31].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Чистота эксперимента была обеспечена предельным осуществлением холостых опытов, суть которых заключалась в проведении реакции дегидрирования ЭТБ в стирол в незагруженном реакторе объемом 0.2 дм³, изготовленном из жаропрочной высоколегированной стали марки 20Х23Н18, и в том же реакторе, но уже с установленной немодифицированной корундовой подложкой (образец № 1).

В первом случае (пустой реактор) при температуре 600°С была достигнута конверсия ЭТБ более 80 мас. %, однако, производительность по стиролу не превышала

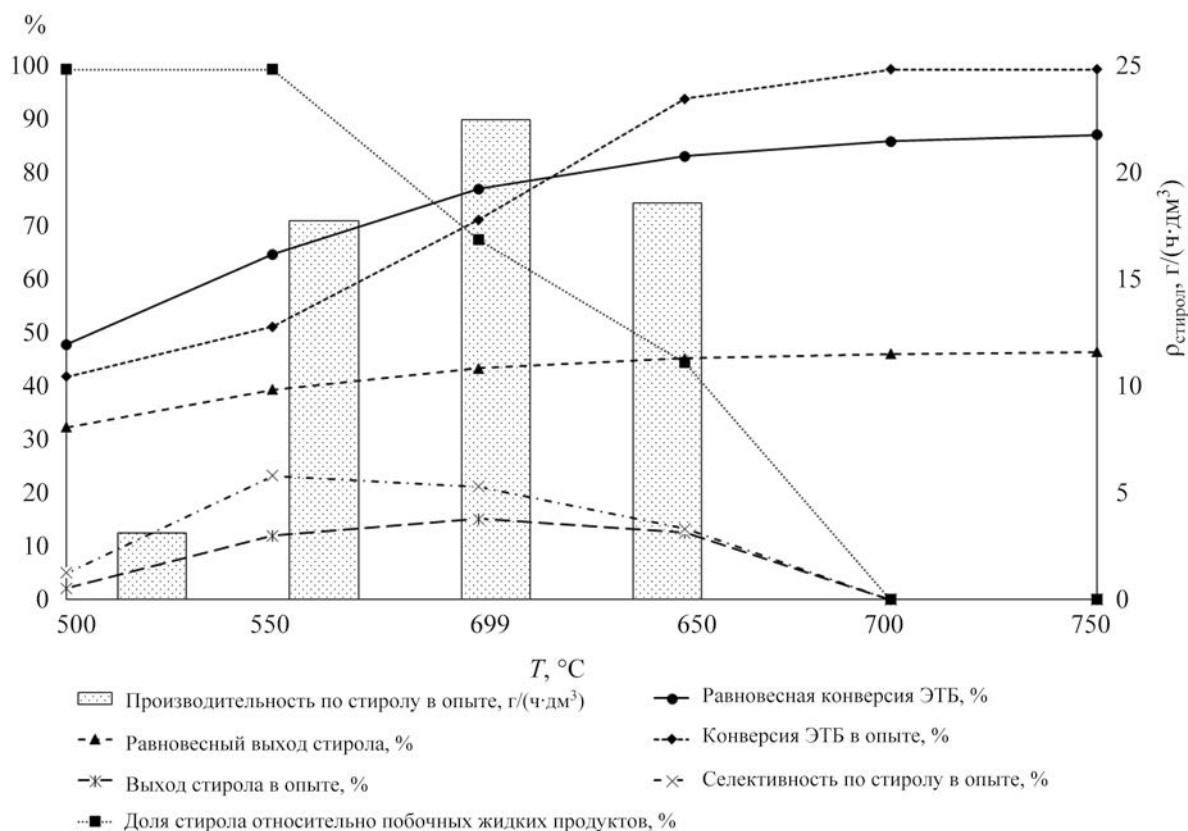


Рис. 2. Основные выходные параметры процесса дегидрирования ЭТБ в стирол на монокомпонентном вольфрамсодержащем образце № 4.

2 $\text{г}/(\text{ч}\cdot\text{дм}^3)$. Основные продукты представляли собой газы крекинга и углерод.

Корундовая подложка (образец № 1), напротив, продемонстрировала заметную каталитическую активность в изучаемом процессе, особенно при повышенных температурах (табл. 3). Наблюдаемый эффект, вероятно, обусловлен присутствием цементирующей добавки магния в составе керамического материала, который побочно катализирует протекающие химические реакции [17]. Так при 650°C производительность по стиролу составляла $\sim 7 \text{ г}/(\text{ч}\cdot\text{дм}^3)$ при селективности $\sim 12 \text{ мас. \%}$.

Далее было показано, что промотирование различными способами корундовой подложки малыми количествами моно- и бикомпонентных каталитических систем на основе рения и вольфрама (табл. 1, 2), приводит к существенному повышению эффективности осуществляемых превращений, увеличивая селективность и обеспечивая практически двукратный прирост производительности по

стиролу при более низких температурах (табл. 3). Этот результат, несомненно, заслуживает как научного, так и практического интереса.

Эксперименты по дегидрированию ЭТБ в стирол, проведенные на ряде синтезированных конвертеров, указанных в табл. 1 и 2, показали, что образец № 4, модифицированный монокомпонентной вольфрамовой системой с применением золь-гель техник, является оптимальным в линейке испытанных, в виду того, что согласно численным данным, представленным в табл. 3 и визуальным образом на рис. 2, показал наибольшую активность в умеренном интервале температур $550\text{--}600^\circ\text{C}$.

Как следует из рис. 2, прирост производительности по стиролу с единицы рабочего объема монокомпонентного вольфрамсодержащего образца № 4 по сравнению с немодифицированной корундовой подложкой (образец № 1) составляет около 7-и крат при 550°C и 2-х крат при повышении температуры до 600°C . Важно отметить, что согласно

Таблица 4. Содержание компонентов в жидком органическом продукте, мас. %

№ 1, Подложка								№ 4, W						
T , °C	бензол	толуол	ЭТБ	стирол	кумол	АМС	прочие	бензол	толуол	ЭТБ	стирол	кумол	АМС	прочие
500	0.00	0.00	99.36	0.64	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	96.48	3.52	0.00	0.00	0.00
550	0.41	0.35	94.77	3.78	0.14	0.01	0.54	0.00	0.00	80.12	19.88	0.00	0.00	0.00
600	4.71	2.99	66.84	20.66	0.30	0.11	4.39	8.56	5.39	55.72	30.05	0.18	0.10	0.00
650	12.14	9.17	31.29	41.50	0.25	0.33	5.32	29.37	15.34	16.24	37.44	0.11	0.21	1.29
700	29.60	15.62	9.34	27.76	0.12	0.13	17.43	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
750	35.76	11.34	3.56	12.97	0.05	0.05	36.27	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
№ 2, Re–W (CBC)								№ 5, Re–W (разд.)						
500	0.00	0.00	98.62	1.38	0.00	0.00	0.00	0.00	0.17	90.75	1.68	0.11	0.00	7.29
550	0.09	0.09	95.67	4.15	0.00	0.00	0.00	0.64	0.48	87.00	5.20	0.11	0.00	6.57
600	3.00	2.90	75.86	17.84	0.28	0.12	0.00	3.11	3.54	67.74	24.36	0.27	0.14	0.84
650	19.00	10.00	41.50	29.00	0.19	0.14	0.17	28.11	14.52	14.30	38.34	0.13	0.23	4.37
700	27.64	18.20	16.93	36.81	0.13	0.17	0.12	32.30	10.05	2.31	47.35	0.36	0.00	7.63
750	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	12.75	2.10	0.50	15.32	0.03	0.05	69.25
№ 3, Re								№ 6, Re–W (совм.)						
500	1.21	0.63	94.87	3.23	0.06	0.00	0.00	1.68	0.68	85.62	10.21	0.99	0.23	0.59
550	0.75	0.62	90.54	7.46	0.24	0.00	0.39	4.44	2.10	79.68	12.14	0.98	0.30	0.36
600	1.03	1.65	84.52	12.17	0.00	0.00	0.63	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
650	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
700	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
750	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

Прочие – общее содержание неидентифицированных побочных продуктов.

хроматографическим данным, при 550°C жидкие продукты содержали исключительно непрореагировавший ЭТБ (~80 мас. %) и стирол (~20 мас. %) (табл. 4). Таким образом, при 550°C доля стирола относительно побочных жидких продуктов на монокомпонентном вольфрамсодержащем конвертере составила ~100% при довольно высокой производительности ~18 г/(ч·дм³), что не свойственно для прочих образцов, и говорит в пользу повышенной активности образца № 4, а также его высокой избирательности по целевому продукту (табл. 3).

Состав газообразных продуктов, указанный в табл. 5, говорит о преобладании дегидрирования ЭТБ на образце № 4 над всеми прочими превращениями, на что указывает содержание водорода, составляющее около 90%.

Ввиду того, что равновесные значения конверсии ЭТБ и выхода стирола рассчитаны для реакции дегидрирования без учета побочных, при температурах более 620°C, в соответствии с рис. 2, наблюдается превышение равновесных значений этих параметров опытными, что согласно приведённому объяснению, не является ошибкой. К побочным превращениям главным образом относятся реакции коксования, крекинга и парового риформинга УВ, о чем напрямую свидетельствует снижение селективности по стиrolу с одновременным возрастанием содержания бензола и толуола в жидких продуктах реакции, а также оксидов углерода и легких УВ в газах (табл. 4).

За трехчасовой эксперимент отмечено весьма незначительное зауглероживание образца № 4 (табл. 6). Этот результат хорошо соотносится с ра-

Таблица 5. Содержание компонентов в газообразном продукте, об. %

№ 1, Подложка											№ 4, W										
T , °C	Q , л/ч	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	C ₃ H ₆	прочие	Q , л/ч	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	C ₃ H ₆	прочие	
500	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	92.36	0.00	1.91	4.15	0.48	0.67	0.10	0.19	0.14	
550	0.07	33.35	0.00	23.60	5.67	1.10	34.26	0.00	0.38	1.64	0.08	87.09	0.00	1.95	5.37	1.18	3.45	0.17	0.69	0.10	
600	0.31	72.80	0.00	1.28	14.39	1.27	10.22	0.01	0.03	0.00	0.56	68.78	0.62	2.03	9.59	1.35	17.55	0.01	0.09	0.00	
650	0.71	53.47	0.00	1.67	15.32	1.26	28.12	0.01	0.10	0.05	1.61	62.65	1.25	4.29	10.50	0.84	20.33	0.01	0.12	0.01	
700	1.23	49.34	0.37	1.59	19.84	0.83	27.82	0.01	0.12	0.08	7.50	63.60	18.61	10.39	4.26	0.40	2.74	0.00	0.01	0.00	
750	1.97	57.25	9.75	5.23	14.47	0.25	12.93	0.00	0.05	0.07	12.30	67.00	21.00	11.00	0.50	0.20	0.30	0.00	0.00	0.00	
№ 2, Re-W (CBC)											№ 5, Re-W (разд.)										
500	0.05	99.83	0.00	0.01	0.08	0.01	0.07	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	2.52	3.31	81.89	0.73	4.38	7.17	
550	0.14	94.54	0.23	2.11	1.67	0.36	0.92	0.03	0.12	0.02	0.08	39.93	0.00	55.68	3.94	0.11	0.31	0.00	0.02	0.01	
600	0.35	73.10	0.14	1.35	9.35	1.94	14.03	0.01	0.07	0.01	0.80	72.87	0.51	4.77	8.43	1.20	12.15	0.00	0.06	0.01	
650	0.84	52.50	0.02	0.70	16.54	1.93	28.10	0.01	0.17	0.03	1.43	65.62	0.27	2.56	10.48	1.23	19.68	0.01	0.13	0.02	
700	1.45	49.85	1.47	1.76	17.54	0.91	28.28	0.01	0.15	0.03	2.22	64.21	2.09	7.22	12.47	0.72	13.20	0.00	0.07	0.02	
750	6.05	60.15	24.90	5.60	5.43	0.24	3.66	0.00	0.02	0.00	4.73	62.16	15.35	9.66	7.68	0.19	4.92	0.00	0.02	0.02	
№ 3, Re											№ 6, Re-W (совм.)										
500	0.27	82.38	1.23	15.43	0.74	0.03	0.16	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
550	0.34	80.07	4.65	13.19	1.42	0.28	0.37	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
600	6.00	73.94	12.25	12.97	0.54	0.18	0.11	0.00	0.00	0.00	7.60	67.03	16.42	15.35	1.03	0.11	0.06	0.00	0.00	0.00	
650	7.78	73.86	7.03	18.79	0.25	0.02	0.04	0.01	0.00	0.00	10.56	66.85	20.80	10.65	1.64	0.05	0.02	0.00	0.00	0.00	
700	8.50	75.48	9.20	15.20	0.10	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	12.75	67.84	21.75	9.70	0.70	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	
750	9.10	78.30	9.75	11.95	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	13.20	65.32	27.28	6.81	0.57	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	

Прочие: *n*-, *i*-C₄H₁₀; *n*-, *i*-C₄H₈

Q – объемная скорость продуктового газового потока. При низких температурах (500–550°C) скорости химических превращений ЭТБ невелики, поэтому объема образующегося газа недостаточно для продувки выходных линий установки и заполнения газосборной бюретки необходимым для анализа количеством газа. Этим обусловлена заметная погрешность в определении скорости потока и состава газа для образцов № 1, 5 и 6 при том, что конверсия ЭТБ уже довольно значительна.

Таблица 6. Процент зауглероживания образцов за время эксперимента (180 мин.), мас. %

Образец:	№ 1, Подложка	№ 2, Re–W (CBC)	№ 3, Re	№ 4, W	№5, Re–W (разд.)	№6, Re–W (совм.)
На превращенный ЭТБ	1.25	2.95	4.54	0.23	3.37	3.97
Исходная масса конвертера	0.18	0.28	0.25	0.02	0.21	0.09

нее полученными данными по дегидрированию различных углеводородов [31].

Причина этого, вероятно заключается в том, что оксид вольфрама(VI), в отличие от разновалентных оксидов рения, является соединением, более устойчивым к термовосстановлению в насыщенной водородом среде продуктов дегидрирования

[37, 38]. Потому он постоянно пребывает в высокодисперсном состоянии, не спекаясь и не сублимируясь с поверхности носителя. Таким образом, его активная поверхность не уменьшается с течением времени. Это препятствует формированию зародышей углерода, блокирующих каталитические центры, и положительно сказывается на эффективно-

сти вольфрамсодержащего конвертера, увеличивая продолжительность его работы.

Повышенное содержание углеводородных газов и оксидов углерода в продуктах реакции во всем диапазоне исследованных температур указывает на большую ориентированность образцов, содержащих в своем составе рений (образцы № 2, 3, 5, 6), на процессы крекинга и риформинга [32–35]. Кроме того, зауглероживания этих образцов протекает гораздо интенсивней относительно вольфрамсодержащих, что особенно характерно для монокомпонентного рениевого образца № 3. Производительность такого конвертера в процессе получения стирола составляет всего ~ 7 г/(ч·дм³) при 550°C (табл. 3). А уже при 600°C конверсия ЭТБ на данном конвертере близка к полной при том, что выход и селективность по стиrolу составляют менее половины процента, тогда как количество углеводородных отложений на поданный ЭТБ превышает рекордные для всей линейки образцов 4.5 мас. % (табл. 6). Кроме того, как известно, оксиды рения являются легколетучими соединениями с температурой восстановления 400–800°C [39, 40]. В металлическом состоянии частицы рения легко сплавляются, образуя на поверхности носителя укрупненные кластеры. Это приводит к значительному уменьшению активной поверхности катализатора и снижению общей эффективности процесса. Все это, очевидно, делает конвертеры, содержащие рений, малопригодными для применения в процессах дегидрирования.

Схожий результат демонстрирует конвертер, модифицированный раствором бикомпонентного рений-вольфрамового органического комплекса (образец № 6, табл. 3), что объясняется формированием рениевых кластеров в непосредственной близости от высокодисперсных частиц вольфрама. Эти кластеры блокируют активные центры вольфрама, не позволяя им контролировать процесс. В итоге реализуется реакционный маршрут с преобладанием парового риформинга, свойственный монокомпонентному ренийсодержащему образцу № 3.

В свою очередь, образец № 5, в котором рений и вольфрам нанесены отдельно из независимых комплексов, сильно отличается по характеру проведения дегидрирования ЭТБ. Выход жидких продуктов, в том числе и стирола, здесь довольно большой даже при высоких температурах (650–750°C)

(табл. 5). Паровой же риформинг значительно затруднен, на что указывают относительно низкие концентрации оксидов углерода в газе, а содержание углеводородов, образующихся в реакциях крекинга, гораздо выше (табл. 5). Таким образом, бикомпонентная отдельно нанесенная ренийвольфрамовая каталитическая система заметно меняет селективность процесса, существенно расширяя рабочий температурный диапазон конвертера. Степень зауглероживания поверхности в ходе эксперимента для отдельно (образец № 5) и совместно (образец № 6) нанесенных рений-вольфрамовых компонентов относительно невысока и составляет ~ 3.5 мас. % на превращенный ЭТБ или ~ 0.2 мас. % на исходный вес конвертера. Тем не менее, это на порядок больше, чем для монокомпонентного вольфрамсодержащего образца № 4 (табл. 6).

Причина наблюдаемых эффектов на отдельно модифицированном ренийвольфрамосодержащем конвертере (образец № 5), вероятно, кроется в размерном факторе каталитических частиц, сформированных на его внутренней поверхности. По всей вероятности, взаимная удаленность частиц рения и вольфрама при их осаждении не позволяет образовавшимся в ходе спекания крупным кластерам рения блокировать мелкодисперсные частицы вольфрама, в результате чего их активные центры остаются в достаточной мере доступными для молекул субстрата.

Биоконпонентный ренийвольфрамовый конвертер (образец № 2), в состав которого активные компоненты введены в ходе самого СВС, заслуживает особого внимания. Из табл. 3 следует, что при повышенных температурах (600–650°C) данный конвертер работает гораздо эффективней, нежели при умеренных, что все же менее предпочтительно с позиции селективности изучаемого процесса (табл. 3). Однако, исключительным достоинством таких конвертеров является надежная фиксация внедренных в их структуру компонентов. Такие конвертеры выдерживают многократные циклы регенерации без заметной потери активной фазы. Существенным недостатком таких конвертеров является то, что на их приготовление уходит на порядок большее количество каталитических компонентов, чем в случае осаждения методом золь-гель (табл. 1 и 2), что связано со спецификой протекания СВС. В результате протекания СВС основная часть этих

компонентов залегает не на открытой для молекул субстрата поверхности, а погружается в глубину керамического материала, что делает их недоступными для реагентов. Это снижает экономичность процесса в случае использования такого редкого и дорогостоящего металла, как рений.

ВЫВОДЫ

С применением СВС и золь-гель метода разработаны пористые керамические конвертеры трубчатой конфигурации, содержащие моно- и бикомпонентные каталитические системы на основе рения и вольфрама. Показано, что модификация корундовых подложек данными системами существенно повышает интенсивность проведения процесса дегидрирования этилбензола в стирол, увеличивая селективность по целевому продукту и обеспечивая практически двукратный прирост производительности при более низких температурах.

В линейке синтезированных образцов наиболее эффективным оказался монокомпонентный поверхностно модифицированный вольфрамсодержащий конвертер (образец № 4), обеспечивающий высокий выход, селективность и производительность по стиrolу в умеренном интервале температур (550–600°C). Помимо этого, важным достоинством данного конвертера является и его повышенная коксоустойчивость относительно прочих. Причиной чего, вероятно, является мелкодисперсное распределение термостабильных частиц вольфрама по поверхности носителя, препятствующих образованию зародышевых частиц углерода.

Установлено, что конвертеры, содержащие в своей структуре рений (образцы № 2, 3, 5, 6), более ориентированы на процессы крекинга, риформинга и коксования, что заметно снижает их эффективность в процессе получения стирола.

Показано, что конвертер, в состав которого рений и вольфрам введены непосредственно в ходе СВС, обладает меньшей эффективностью относительно образцов, поверхностно модифицированных золь-гель методом, тем более с учетом того, что на приготовление первого расходуется на порядок больше активных компонентов. Это объясняется спецификой протекания самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, в результате которого, за счёт естественного перемешивания

кипящей, спекающейся шихты, основная масса активных компонентов залегает не на открытой поверхности формирующихся каналов, а глубоко в структуре керамического материала, что делает их недоступными для реагирующих молекул. Это также снижает экономичность процесса в случае использования такого редкого и дорогостоящего металла, как рений.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа поддержана Российским научным фондом (Грант № 17-13-01270-П).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Цодиков Марк Вениаминович является членом редколлегии журнала «Нефтехимия». Остальные авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Федотов Алексей Станиславович, к.х.н., доц., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8550-7921>

Грачёв Данил Юрьевич, асп., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4548-6051>

Багдатов Руслан Айдынович, асп., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6069-6148>

Цодиков Марк Вениаминович, д.х.н., проф., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8253-2945>

Уваров Валерий Иванович, к.т.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3601-2498>

Капустин Роман Дмитриевич, к.т.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8932-7709>

Поль Себастьян, проф., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9877-9902>

Дюменьиль Франк, проф., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9727-8196>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kent J.A. (Ed.). Riegel's handbook of industrial chemistry. Springer Science & Business Media, 2003. <https://doi.org/10.1007/0-387-23816-6>
2. Zarubina V. Oxidative dehydrogenation of ethylbenzene under industrially relevant conditions: Ph. D. Thesis, University of Groningen. 2015. https://pure.rug.nl/ws/portalfiles/portal/17548770/Chapter_1_.pdf

3. PRWeb, <http://www.prweb.com/releases/2012/9/prweb9930130.htm>. Accessed on Aug. 16, 2022.
4. PRLog, <http://www.prlog.org/11727607-styrene-global-markets-to-2020-substitution-of-polystyrene-by-polypropylene>. Accessed on Aug. 16, 2022.
5. Dimian A.C., Bildea C.S., Kiss A.A. Applications in design and simulation of sustainable chemical processes. 12-styrene Manufacturing / Elsevier. 2019. P. 443–481 <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63876-2.00012-7>
6. <https://cen.acs.org/synthesis/catalysis/make-styrene-production-greener/99/i8>. Accessed on Aug. 16, 2022.
7. Kent J.A. (Ed.). Handbook of industrial chemistry and biotechnology. Springer Science & Business Media, 2013. 1562 p.
8. Meyers R.A. Handbook of petrochemicals production processes. McGraw-Hill Education, 2019. 637 p.
9. Joshi S.S., Ranade V.V. Industrial catalytic processes for fine and specialty chemicals. Elsevier, 2016. 756 p. <https://doi.org/10.1016/C2013-0-18518-2>
10. Cornils B., Herrmann W.A., Chi-Huey Wong, Zanthoff H.-W. Catalysis from A to Z / A concise encyclopedia. Fourth edition. Wiley, 2013. 2488 p.
11. Zecchina A., Califano S. The development of catalysis. a history of key processes and personas in catalytic science and technology. Wiley. 2017. 117 p.
12. Ertl G., Knözinger H., Schüth F., Weitkamp J. Handbook of heterogeneous catalysis / Wiley. 2nd Edition, 2008. V. 8. P. 4270 p.
13. Speight J.G. Handbook of petrochemical Processes. CRC Press, – 2019. 581 p.
14. Weissmerl K., Arpe, H.J. Industrial organic chemistry. John Wiley & Sons, 2008. 439 p.
15. Lloyd L. Handbook of industrial catalysts. Springer Science & Business Media, 2011. 512 p.
16. Meyers R.A. Handbook of petroleum refining processes. McGraw-Hill Education, 2016. P. 726 p.
17. Корыстов В.А., Журнов Б.С., Сыркин А.М., Хабибуллин Р.Р., Егоров В.И., Исхаков Ф.Ф. Производство мономера стирола в ОАО «Салаватнефтеоргсинтез». Учебн. пособие. Уфа: Уфимская государственная академия экономики и сервиса. 2009. 104 с. ISBN 5-88469-197-1
18. Olah G.A., Molnár Á., Prakash G.S. Hydrocarbon chemistry. John Wiley & Sons. 2017. V. 2. P. 480.
19. Luybe, W.L. Design and control of the styrene process // Industrial & Engineering Chemistry Research. 2011. V. 50. № 3. P. 1231–1246. <https://doi.org/10.1021/ie100023s>
20. Sanz S.G., McMillan L., McGregor J., Zeitler J.A., Al-Yassir N., Al-Khattaf S., Gladden, L.F. A new perspective on catalytic dehydrogenation of ethylbenzene: the influence of side-reactions on catalytic performance // Catalysis Science & Technology. 2015. V. 5. № 7. P. 3782–3797. <https://doi.org/10.1039/C5CY00457H>
21. Shelepova E.V., Vedyagin A.A. Intensification of the dehydrogenation process of different hydrocarbons in a catalytic membrane reactor // Chemical Engineering and Processing-Process Intensification. 2020. V. 155. P. 108072. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2020.108072>
22. Shelepova E.V., Vedyagin A.A., Mishakov I.V., Noskov A.S. Modeling of ethylbenzene dehydrogenation in catalytic membrane reactor with porous membrane // Catalysis for Sustainable Energy. 2014. V. 2. № 1. P. 1–9. <https://doi.org/10.2478/cse-2014-0001>
23. Castro A.J., Soares J.M., Josue F.-M., Oliveira A.C., Campos A., Milet É.R. Oxidative dehydrogenation of ethylbenzene with CO₂ for styrene production over porous iron-based catalysts // Fuel. 2013. V. 108. P. 740–748. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.02.019>
24. Xing Zhu, Yunfei Gao, Xijun Wang, Vasudev Haribal, Junchen Liu, Luke M. Neal, Zhenghong Bao, Zili Wu, Hua Wang, Fanxing Li. A tailored multi-functional catalyst for ultra-efficient styrene production under a cyclic redox scheme // Nature Communications. 2021. V. 12. № 1. P. 1–11. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-21374-2>
25. Luyben W.L. Design and control of the styrene process // Industrial & Engineering Chemistry Research. 2011. V. 50. № 3. P. 1231–1246. <https://doi.org/10.1021/ie100023s>
26. Dimian A.C., Bildea C.S. Energy efficient styrene process: design and plantwide control // Industrial & Engineering Chemistry Research. 2019. V. 58. № 12. P. 4890–4905. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b05560>
27. Cavani F., Trifiro F. Alternative processes for the production of styrene // Applied Catalysis A: General. 1995. V. 133. № 2. P. 219–239. [https://doi.org/10.1016/0926-860X\(95\)00218-9](https://doi.org/10.1016/0926-860X(95)00218-9)
28. Babiker K.A., Said S.E.H.E. Catalytic dehydrogenation of ethylbenzene to styrene in membrane reactors // AIChE J. 1994. V. 40. № 12. P. 2055–2059. <https://doi.org/10.1002/aic.690401215>
29. Ikenaga N.O., Tsuruda T., Senma K., Yamaguchi T., Sakurai Y., Suzuki T. Dehydrogenation of ethylbenzene with carbon dioxide using activated carbon-supported catalysts // Industrial & Engineering Chemistry Research. 2000. V. 39. № 5. P. 1228–1234. <https://doi.org/10.1021/ie990426q>
30. Fedotov A.S., Antonov D.O., Uvarov V.I., Tsodikov M.V. Original hybrid membrane-catalytic reactor for the Co-production of syngas and ultrapure hydrogen in the processes of dry and steam reforming of methane, ethanol and DME // Intern. J. of Hydrogen Energy. 2018. V. 43. № 14. P. 7046–7054. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.02.060>

31. Fedotov A.S., Uvarov V.I., Tsodikov M.V., Paul S., Simon P., Marinova M., Dumeignil F. Production of styrene by dehydrogenation of ethylbenzene on a [Re,W]/ γ -Al₂O₃ (K,Ce)/ α -Al₂O₃ porous ceramic catalytic converter // Chemical Engineering and Processing-Process Intensification. 2021. V. 160. P. 108265. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2020.108265>
32. Ряшенцева М.А., Минчаев Х.М. Каталитические свойства рения и его соединений // Успехи химии. 1969. Т. 38. № 11. С. 2050–2074.
33. Ряшенцева М.А., Минчаев Х.М. Рений и его соединения в гетерогенном катализе / М: Наука. 1983. С. 248.
34. Ряшенцева М.А. Ренийсодержащие катализаторы в реакциях органических соединений // Успехи химии. 1998. Т. 67. № 2. С. 175–196.
35. Ряшенцева М.А. Ренийсодержащие катализаторы в нефтехимии и органических реакциях // Вестник МИТХТ. 2007. Т. 2. № 2. С. 12–26..
36. Федотов А.С., Багдатов Р.А., Грачев Д.Ю., Уваров В.И., Капустин Р.Д., Алымов М.И., Поль С., Цодиков М.В. Влияние состава и способа приготовления пористых керамических конвертеров, содержащих рений и вольфрам, на особенности протекания процесса дегидрирования кумола в α -метилстирол // Нефтехимия. 2022. Т. 62. № 4. С. 548–560. <https://doi.org/10.31857/S0028242122040104> [Fedotov A.S., Bagdatov R.A., Grachev D.Y., Uvarov V.I., Kapustin R.D., Alymov M.I., Paul S., Tsodikov M.V. Composition and preparation method of rhenium-and tungsten-containing porous ceramic converters influence on the cumene dehydrogenation to α -methylstyrene process specific features/ // Petrol. Chemistry. V. 62. № 6. P. 660–671. <https://doi.org/10.1134/S0965544122040090>]
37. Томас Ч. Промышленные каталитические процессы и эффективные катализаторы. Пер. с англ. М.: Мир, 1973. 385 с.
38. Romanyuk A., Steiner R., Oelhafen P., Biskupek J., Kaiser U., Mathys D., Spassov V. Thermal stability of tungsten oxide clusters // J. of Physical Chemistry. 2008. V. 112. № 30. P. 11090–11092. <https://doi.org/10.1021/jp803844d>
39. Wilken T.R., Morcom W.R., Wert C.A., Woodhouse J.B. Reduction of tungsten oxide to tungsten metal // Metallurgical Transactions B. 1976. V. 7. № 4. P. 589–597. <https://doi.org/10.1007/BF02698592>
40. Lai C., Wang J., Zhou F., Liu W., Miao N. Reduction, sintering and mechanical properties of rhenium-tungsten compounds // J. of Alloys and Compounds. 2018. V. 735. P. 2685–2693. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017>

ПАРЦИАЛЬНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ПРОПАНА: КАТАЛИЗАТОРЫ С ИЗОЛИРОВАННЫМИ АТОМАМИ ПАЛЛАДИЯ НА γ - Al_2O_3

© 2023 г. Е. Г. Чепайкин^{1,*}, Г. Н. Менчикова¹, С. И. Помогайло^{1,2},
О. П. Ткаченко³, Л. М. Кустов³

¹ Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова РАН,
Черноголовка, 142432 Россия

² Всероссийский институт научной и технической информации РАН, Москва, 125190 Россия

³ Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, 119991 Россия

*E-mail: echeper@ism.ac.ru

Поступила в редакцию 26 декабря 2022 г.

После доработки 10 февраля 2023 г.

Принята к публикации 27 апреля 2023 г.

В работе предложен метод приготовления гетерогенного катализатора, содержащего изолированные атомы Pd на поверхности γ - Al_2O_3 . Метод состоит в предварительной гетерогенизации комплекса Pd с оксихиноном (например, ализарином) на γ - Al_2O_3 с последующим гидрогенолизом связи Pd-ализарин, восстановлением Pd(II) в Pd(0) и удалением ализарина. Катализатор был исследован методом ИК-Фурье спектроскопии диффузного отражения, и проявил высокую активность (242 моль продуктов (г·ат Pd)⁻¹·ч⁻¹) в реакции окисления пропана в ключевые продукты нефтехимии.

Ключевые слова: гетерогенизация катализатора, окисление пропана, палладий, гамма-оксид алюминия, ализарин

DOI: 10.31857/S0028242123020107, EDN: HLA AZQ

Актуальная проблема катализа – синтез ключевых продуктов нефтехимии (спиртов, альдегидов, кетонов, кислот) прямым окислением легких алканов [1]. Доступным сырьем для этого могут быть алканы природного и попутного нефтяного газов.

Для разработки каталитических систем прямого окисления алканов в качестве компонентов пригодны как гомогенные, так и гетерогенные катализаторы. Ранее мы разработали подход к созданию гомогенных каталитических систем для парциального окисления алканов C_{1-4} . Эти системы состоят из комплекса основного металла-катализатора, сокатализатора, и совосстановителя. Роль каждого из компонентов обсуждается [2–4]. В гомогенном катализе комплексами металлов, как правило, действует каждая молекула катализатора. Такой катализ часто называют молекулярным.

В гетерогенном же катализе атомы активного металла расположены на носителе таким образом,

что образуют своего рода кластеры из нескольких атомов. При этом часть атомов не принимает участия в катализе из-за плохой доступности к ним реагентов. Для того, чтобы сочетать преимущества гомогенных (высокая активность и селективность) и гетерогенных (легкое отделение продуктов от катализатора и простота рециркуляции) катализаторов предложены различные методы [5].

Один из таких методов – приготовление катализаторов, содержащих изолированные атомы активного металла (single site catalysts). Для этого мы воспользовались данными о возможности гетерогенизации комплексов Pd(II) с оксихинонами на поверхности γ - Al_2O_3 [6]. Последующие гидрогенолиз связи Pd–оксихинон и отмывка лиганда должны приводить к катализаторам с изолированными атомами. Таким образом, цель данной работы – приготовление палладийсодержащих гетерогенных катализаторов с изолированными атомами палладия.

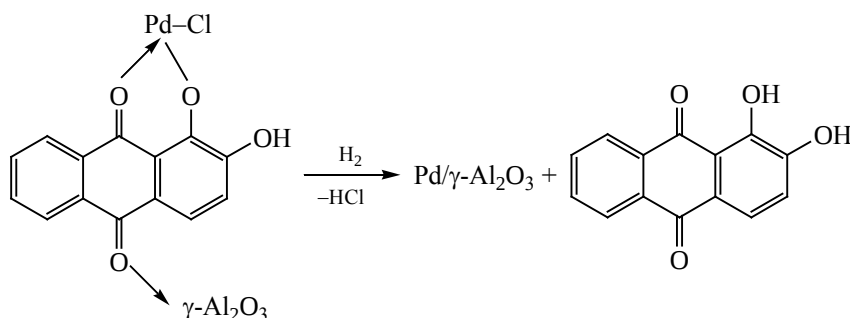


Рис. 1. Предполагаемое строение катализатора Pd–ализарин/ γ - Al_2O_3 и реакция его гидрогенолиза.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы и материалы

Ализарин (1,2-дигидроксиантрахинон) $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4$ (ч.д.а. ТУ 6-09-07-1658-88); K_2PdCl_4 , синтезирован согласно методике [7]; $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (х.ч., ООО «Сигма Тек», Россия); CH_3COOH (х.ч., 99.9%, АО «ЭКОС-1», Россия); H_2SO_4 (х.ч., 95.5 %, ООО «Сигма Тек», Россия); H_2O (бидистиллят); $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ГОСТ 8136-85, фракция 0.315–0.4 мм. ООО «Сорбис Групп», Россия); ацетон, метанол, этанол, пропанол, изопропанол и *n*-бутанол (все – марки х.ч., АО «ЭКОС-1», Россия), предварительно перегоняли. Пропаналь (99.5%, «Sigma-Aldrich», США). Газы (производство России): CO (х.ч., 99.9%, АО «Линде Газ Рус»); C_3H_8 (99.8%, АО «Линде Газ Рус»); O_2 (ос.ч., 99.9%, ОАО «Московский газоперерабатывающий завод»); H_2 (99.9%, АО «Линде Газ Рус»; гелий (марка «Б», ООО «Газпром добыча Оренбург»).

Приготовление катализаторов

К 35 мл водно-спиртового раствора ализарина (2×10^{-3} М) при перемешивании на магнитной мешалке добавляли 1.96 г $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (фракция 0.315–0.4 мм). Суспензию перемешивали в течение трех часов, и переносили на фильтр Шотта; отделенный осадок промывали дистиллированной водой. К полученному влажному осадку, перенесенному в колбу, добавляли 5 мл раствора (с содержанием 0.026 г) K_2PdCl_4 , перемешивали, и оставляли на ночь. На следующий день осадок отфильтровыва-

ли и сушили при 100°C . Полученный катализатор обрабатывали водородом при 250°C в течение 1.5 ч с целью гидрогенолиза связи Pd–ализарин с последующим удалением ализарина из катализатора. Затем катализатор отмывали от ализарина раствором уксусной кислоты, подкисленной серной кислотой, этанолом и водой до бесцветности промывных вод. Катализатор сушили в сушильном шкафу в течение 12 ч при 100°C .

Ализарин взаимодействует с атомами алюминия на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и образует довольно прочные связи (рис. 1). При этом атом алюминия может связывать 2–3 молекулы ализарина [8, 9].

Исследование катализатора

Рентгенофазовый анализ катализатора осуществлен на дифрактометре ДРОН-3М (медное излучение, автоматизированная съемка). База данных PDF – 2 (The Powder Diffraction File, 1997 г.).

ИК-спектры диффузного отражения регистрировали при комнатной температуре на спектрометре NICOLET «Protege» 460, оснащенном разработанной в ИОХ им. Н.Д. Зелинского приставкой диффузного отражения [10, 11], в интервале $6000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ с шагом 4 см^{-1} . Для удовлетворительного соотношения сигнал/шум копили 500 спектров. В качестве стандарта использовали порошок CaF_2 . Катализатор $0.4\%\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ перед изучением реакции $\text{CO} + \text{воздух}$ в режиме *operando* вакуумировали в течение 5 мин при комнатной температуре до значения около 8×10^{-2} мм рт.ст. или при 200°C в течение 2 ч. Затем на вакуумированный образец

напускали СО (17–20 мм рт.ст. равновесное давление) и выдерживали в оксиде углерода в течение длительного времени, периодически записывая спектры с целью обнаружения присутствия CO_2 . После этого в ампулу напускали воздух и в течение длительного времени периодически записывали спектры.

Каталитические опыты

Опыты проводили в термостатируемом реакторе из нержавеющей стали объемом 34 см^3 , футерованном фторопластом. В типичном опыте контактный раствор объемом 2.5 мл, состоящий из $0.4\% \text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0.01 г), сокатализатора – $[\text{FeSO}_4] = 5 \times 10^{-2} \text{ М}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 5 \times 10^{-2} \text{ М}$, водной CH_3COOH ($[\text{H}_2\text{O}] : [\text{CH}_3\text{COOH}] = 1 : 3.6$) готовили в специальном стеклянном контейнере. Компоненты каталитической системы для более точной дозировки взвешивали на аналитических весах и затем содержимое контейнера загружали в реактор. Реактор присоединяли к установке подачи газов и последовательно вводили газы до парциальных давлений: $\text{C}_3\text{H}_8 = 0.68 \text{ МПа}$, $\text{O}_2 = 0.4 \text{ МПа}$, $\text{H}_2 = 0.88 \text{ МПа}$. На линии подачи газов был установлен образцовый манометр на 10.0 МПа с ценой деления 0.04 МПа для точного дозирования газов. После подачи газов кран реактора перекрывали, присоединяли к заранее нагретому до температуры опыта (60°C) термостату и включали перемешивание. По окончании опыта реактор охлаждали проточной водой до комнатной температуры. Газовую и жидкую фазу анализировали методом газовой хроматографии (ГХ).

Анализ

Газовую фазу анализировали на хроматографе ЛХМ-2000 с программой «Z-Lab» при 55°C , ДТП. Колонки: молекулярные сита 5 Å, зернение 0.2–0.3 мм, $l = 3 \text{ м}$, $d = 3 \text{ мм}$; He = 30 мл/мин (O_2 , N_2 , CH_4 , СО) и порapak Q, зернение 0.115–0.200 мм, $l = 2 \text{ м}$, $d = 2.5 \text{ мм}$, He = 20 мл/мин (CO_2 , пропан).

Жидкую фазу анализировали на газовом хроматографе «Кристаллюкс 4000М» в режиме ПИД с использованием программы NetChrom V2.1: капиллярная колонка CP-Sil-5CB Agilent, $l = 25 \text{ м}$, $d = 0.15 \text{ мм}$, с программированием температуры от 40 до 150°C со скоростью 5 град/мин ; He = 20 мл/мин, входное давление на колонку 1.3 атм,

деление потока 1 : 70, расход 0.287 мл/мин. Введению проб в испаритель хроматографа предшествовала подготовка пробы. Для этого катализатор с введенным внутренним стандартом ($n\text{-BuOAc}$) загружали в специальный реактор с хроматографической силиконовой мембраной, который термостатировали при 50°C в течение 10 мин. Затем нагретым до 60°C газовым шприцем HAMILTON 250 μL отбирали парогазовую пробу. В колонку вводили 100–150 мкл пробы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенофазовый анализ. Вследствие малого содержания палладия метод рентгенофазового анализа не позволяет обнаружить его в составе катализатора.

ИК-Фурье-спектроскопия диффузного отражения (DRIFTS). Информативным методом исследования строения металлических Pd-содержащих катализаторов является DRIFTS их карбонильных соединений. Выявлено три области полос поглощения: 1800–1900, 1900–2000, 2000–2200 см^{-1} [12, 13]. Первая область отражает присутствие карбонильных групп, связанных с тремя и более атомами палладия; вторая область характерна для мостиковых биядерных соединений Pd–CO–Pd; третья характерна для линейно связанных карбонильных групп на отдельных атомах палладия. Очевидно, что линейно связанные группы СО свидетельствуют о присутствии в катализаторах изолированных активных центров (single site). В спектре образца $0.4\% \text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, обработанного в вакууме при комнатной температуре с последующим напуском СО, не обнаружено полос поглощения карбонильных соединений палладия. На рис. 2 представлены спектры этого образца в процессе адсорбции СО и воздуха после предварительного вакуумирования при 200°C .

Видно, что через 5 мин после адсорбции СО в спектре появляются две полосы поглощения. Полоса 2093 см^{-1} характеризует линейную (Pd(0)–CO) форму адсорбции СО, а полоса 1979 см^{-1} – мостиковую (Pd(0)–CO–Pd(0)). Следует отметить, что площадь под линейной формой в 4.11 раза больше, чем под мостиковой. Это означает, что линейная форма значительно превалирует в этих карбонильных соединениях. Кроме того, полностью отсут-

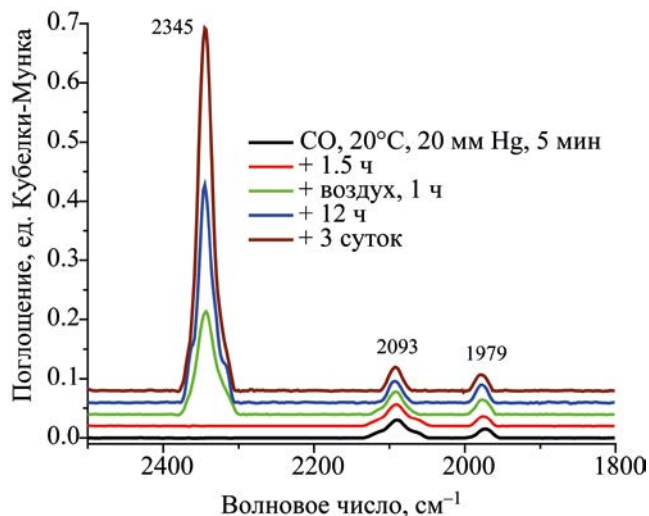


Рис. 2. DRIFT-спектры CO и смеси CO + воздух на 0.4%Pd/γ-Al₂O₃ катализаторе.

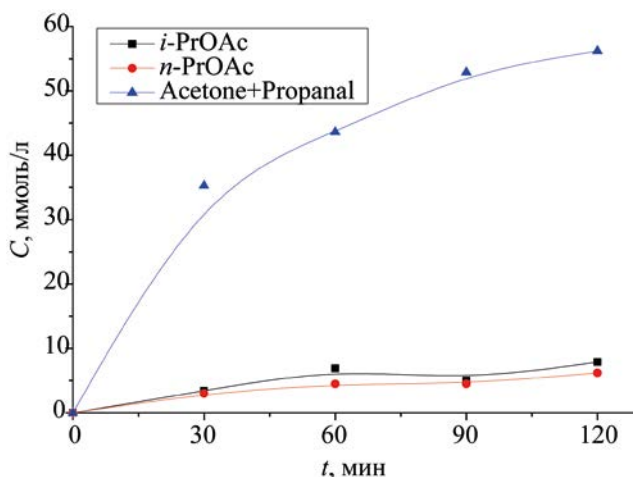
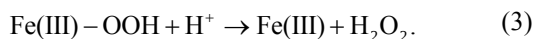
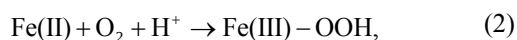
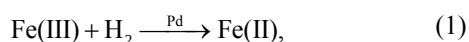


Рис. 3. Зависимость концентрации (C) основных продуктов окисления пропана в катализаторе от времени реакции.

ствует поглощение в области 1800–1900 см⁻¹, что указывает на отсутствие металлических кластеров Pd_n, где n ≥ 3. В присутствии воздуха в спектре наблюдается появление полосы поглощения при 2345 см⁻¹, характерной для CO₂. Вакуумирование образца в течение 30 мин приводит к исчезновению полосы 2345 см⁻¹ и резкому снижению интенсивности полос поглощения карбонильных соединений.

Каталитическое окисление пропана под действием O₂ и H₂. Действие разрабатываемых нами каталитических систем связано с введением совосстановителя, в качестве которого выбран водород. Совосстановитель вводится для превращения достаточно инертного в мягких условиях кислорода в двухэлектронные окислители – пероксид водорода или его эквиваленты. Кроме того, необходимо введение сокатализатора (соединения железа или меди), которые в восстановленной форме взаимодействуют с кислородом (см. уравнения реакции (1)–(3)).



Реакции (1)–(3) представлены по аналогии с данными по окислению алканов в системе Pd/C–Cu(OAc)₂, в которой процесс идет по молекулярному механизму [14]. В данном случае окислителем может служить как гидропероксид Fe(III), так и H₂O₂.

Типичный вид зависимости концентрации основных продуктов окисления пропана (эфиры пропиловых спиртов, ацетона и пропаналя) представлен на рис. 3. Кроме основных продуктов обнаружены следовые количества метилацетата и метанола в качестве побочных продуктов.

Из рис. 3 видно, что постепенное достижение максимальных значений концентрации продуктов связано с исчерпыванием в реакционной системе кислорода и водорода.

Сравнение концентраций продуктов окисления пропана на изучаемом гетерогенном Pd/γ-Al₂O₃ катализаторе с концентрациями на гомогенной каталитической системе, содержащей α,α-bipyPdCl₂ [15] в одинаковых условиях показало, что в расчете на 1 г·ат Pd гетерогенный Pd/γ-Al₂O₃ не только не уступает по активности гомогенному катализатору, но даже превышает его. Активность этого катализатора составляет 242 моль продуктов (г·ат Pd)⁻¹·ч⁻¹ по сравнению с активностью гомогенной каталитической системы, содержащей α,α-bipyPdCl₂ [15], которая составляла 1.77 моль продуктов (г·ат Pd)⁻¹·ч⁻¹.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан метод приготовления активного гетерогенного катализатора, содержащего преимущественно изолированные атомы металлического Pd. Метод заключается в предварительной гетерогенизации комплексов Pd с оксикинонами на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с последующим газофазным гидрогенолизом этих комплексов водородом при повышенной температуре и отмывкой освобождающегося оксикинонового лиганда. Катализатор охарактеризован данными ИК-Фурье спектроскопии диффузного отражения и испытан в качестве компонента каталитической системы для прямого окисления пропана. Активность полученного катализатора значительно превышает активность гомогенной каталитической системы, содержащей $\alpha,\alpha\text{-bipyPdCl}_2$.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Чепайкин Евгений Григорьевич, к.х.н., в.н.с.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1631-021X>

Менчикова Галина Николаевна, н.с., ORCID:
<https://orcid.org/0000-0003-3128-0837>

Помогайло Светлана Ибрагимовна, к.х.н., н.с.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8200-0706>

Ткаченко Ольга Петровна, к.х.н., с.н.с., ORCID:
<https://orcid.org/0000-0002-2673-0453>

Кустов Леонид Модестович, д.х.н., зав. лаб.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2312-3583>

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа авторами (Чепайкин Е.Г., Менчиковой Г.Н. и Помогайло С.И.) выполнена в рамках государственного задания ИСМАН.

Авторы (Ткаченко О.П. и Кустов Л.М.) выражают благодарность Министерству науки и высшего образования Российской Федерации за финансовую поддержку (грант 075-15-2021-591).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gunsalus N.J., Koppaka A., Park S.E., Bischof S.M., Hashiguchi B.G., Periana R.A.* Homogeneous Functionalization of Methane // *Chem. Rev.* 2017. V. 117. № 13. P. 8521–8573. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00739>
2. *Чепайкин Е.Г.* Гомогенный катализ в окислительной функционализации алканов в протонных средах // *Успехи химии* 2011. Т. 80. № 4. С. 384–416 [*Chepaikin E.G.* Homogeneous catalysis in the oxidative functionalization of alkanes in protic media // *Russ. Chem. Rev. (Engl. Transl.)*. 2011. V. 80. № 4. P. 363–396. <https://doi.org/10.1070/RC2011v080n04ABEH004131>].
3. *Chepaikin E.G.* Chapter 2. Activation and oxidative functionalization of alkanes with noble-metal catalysts: Molecular mechanisms in book *Alkane Functionalization*. Ed. Pombeiro A.J.L., Fatima C. Guedes da Silva: Wiley. 2019. P. 19–46.
4. *Чепайкин Е.Г., Менчикова Г.Н., Помогайло С.И.* Гомогенные каталитические системы для окислительной функционализации алканов: дизайн, окислители, механизмы // *Изв. АН. Сер. хим.* 2019. № 8. С. 1465–1477 [*Chepaikin E.G., Menchikova G.N., Pomogailo S.I.* Homogeneous catalytic systems for the oxidative functionalization of alkanes: design, oxidants, and mechanisms // *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* 2019. V. 68. № 8. P. 1465–1477. <https://doi.org/10.1007/s11172-019-2581-5>].
5. *Zaera F.* Designing sites in heterogeneous catalysis: are we reaching selectivities competitive with those of homogeneous catalysts? // *Chem. Rev.* 2022. V. 122. № 9. P. 8594–8797. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c00905>
6. *Chepaikin E.G., Khidekel' M.L.* Methods of catalysis presumably similar to enzymatic XIII. Transition metal complexes analogous to hydrogenase. Hydrogenation of nitroaromatics // *J. of Molecular Catalysis*. 1978. V. 4. № 2. P. 103–112. [https://doi.org/10.1016/0304-5102\(78\)80003-0](https://doi.org/10.1016/0304-5102(78)80003-0)
7. Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы. Под ред. И.И. Черняева. М.: Наука. 1964. 339 с. [*Sintez kompleksnykh soyedineniy metallov platinovoy gruppy*. Ed. Chernyayev I.I. M.: Nauka, 1964. 339 p.].
8. *Zhuang G., Pedetti S., Bourlier Y., Jonnard P., Methivier C., Walter P., Pradier C.-M., and Jaber M.* New insights into the structure and degradation of alizarin lake pigments: input of the surface study approach // *J. Phys. Chem. C*. 2020. V. 124. № 23. P. 12370–12380. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c00746>
9. *Soubayrol P., Dana G., Man P.P.* Aluminium-27 solid-state nmr study of aluminium coordination complexes of alizarin // *Magnetic Resonance in Chemistry*. 1996.

- V. 34. P. 638–645. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-458X\(199608\)34:8<638::AID-OMR926>3.0.CO;2-5](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-458X(199608)34:8<638::AID-OMR926>3.0.CO;2-5)
10. Kustov L.M. New trends in IR-spectroscopic characterization of acid and basic sites in zeolites and oxide catalysts // *Topics in catalysis*. 1997. V. 4. P. 131–144. <https://doi.org/10.1023/A:1019136121724>
11. Боровков В.Ю. Дис. ...докт. хим. наук «Природа и свойства кислотно-основных центров аморфных алюмосиликатов, высококремнеземных цеолитов и оксидов алюминия по данным ИК-спектроскопии в диффузно-рассеянном свете». Москва. Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, 1988. 336 с.
12. Smirnova N.S., Markov P.V., Baeva G.N., Rassolov A.V., Mashkovsky I.S., Bukhtiyarov A.V., Prosvirin I.P., Panafidin M.A., Zubavichus Y.V., Bukhtiyarov V.I., Stakheev A.Yu. CO-induced segregation as an efficient tool to control the surface composition and catalytic performance of PdAg₃/Al₂O₃ catalyst // *Mendelev Communications*. 2019. V. 29. I. 5. P. 547–549. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2019.09.023>
13. Agostini G., Pellegrini R., Leofanti G., Bertineti L., Bertarione S., Groppo E., Zecchina A., Lamberti C. Determination of the particle size, available surface area, and nature of exposed sites for silica-alumina-supported pd nanoparticles: A multitechnical approach // *J. Phys. Chem. C*. 2009. 113. № 24. P. 1048–10492. <https://doi.org/10.1021/jp9023712>
14. Park E.D., Hwang Y.-S., Lee C.W., Lee J.S. Copper- and vanadium-catalyzed methane oxidation into oxygenates with in situ generated H₂O₂ over Pd/C // *Appl. Catal. A. General*. 2003. V. 247. P. 269–281. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(03\)00125-X](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(03)00125-X)
15. Чепайкин Е.Г., Менчикова Г.Н., Помогайло С.И. Окисление пропана: влияние природы катализатора, сокатализатора и совосстановителя // *Нефтехимия*. 2021. Т. 61. № 4. С. 540–546. <https://doi.org/10.31857/S0028242121040092> [Chepaikin E.G., Menchikova G.N., Pomogailo S.I. Oxidation of propane: influence of the nature of catalyst, cocatalyst, and coreductant // *Petrol. Chemistry*. 2021. V. 61. № 7. P. 781–786. <https://doi.org/10.1134/S0965544121070094>].

ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ СИНТЕТИЧЕСКИХ КАРКАСНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ И ИХ СМЕСЕЙ

© 2023 г. А. И. Казаков^{1,*}, Л. С. Яновский^{1,2,3}, Ю. В. Томилов⁴, А. А. Молоканов^{1,3},
Н. А. Плишкин¹, Д. Б. Лемперт¹, Н. И. Варламова¹

¹ Федеральный исследовательский центр Проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка
Московской обл., 142432 Россия

² Московский авиационный институт (Национальный исследовательский университет), Москва, 125310 Россия

³ Московский энергетический институт (Национальный исследовательский университет), Москва, 111250 Россия

⁴ Институт органической химии РАН, Москва, 119991 Россия

*E-mail: akazakov@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 18 апреля 2023 г.

После доработки 2 мая 2023 г.

Принята к публикации 12 мая 2023 г.

Исследована кинетика термодеструкции каркасных углеводородов: *экзо*-трицикло[5.2.1.0^{2,6}]декана (*экзо*-ТЦД), его моноциклопропанированного аналога *экзо,эндо*-тетрацикло[5.3.1.0^{2,6}.0^{8,10}]ундекана (ТЦУ-1) и их смеси в соотношении 1 : 3, а также проведено сравнение термической стабильности исследованных соединений. Экспериментально определено молярное количество образующихся газообразных продуктов термодеструкции данных углеводородов и их смеси. Рассчитан равновесный количественный состав продуктов разложения углеводородов и определены тепловые эффекты термодеструкции при термодинамическом и кинетическом контроле реакции.

Ключевые слова: *экзо*-трицикло[5.2.1.0^{2,6}]декан, *экзо,эндо*-тетрацикло[5.3.1.0^{2,6}.0^{8,10}]ундекан, кинетика термического разложения

DOI: 10.31857/S0028242123020119, **EDN:** HLGNTL

Каркасные углеводороды (УВ) – производные дициклопентадиена (ДЦПД) [1] – представляют интерес ввиду уникальности их физико-химических свойств: низкая вязкость, большая теплота сгорания и высокая термическая стабильность [2, 3]. Кинетика термодеструкции таких соединений важна при расчете теплотехнических характеристик энергоустановок, этим определяется актуальность ее исследования [3–12].

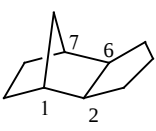
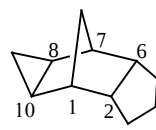
Цель настоящей работы – установление кинетических закономерностей термической деструкции каркасных УВ, производных ДЦПД, – *экзо*-трицикло[5.2.1.0^{2,6}]декана (*экзо*-ТЦД), его моноциклопропанированного аналога *экзо,эндо*-тетрацикло[5.3.1.0^{2,6}.0^{8,10}]ундекана (ТЦУ-1) и их смеси в соотношении 1 : 3. Данное соотношение установлено как оптимальное при учете уровня низкотем-

пературных свойств и объемной теплоты сгорания смеси [13].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе определяли термическую стабильность УВ путем исследования процесса газовой деструкции при их термодеструкции с использованием высокоточной манометрической установки. Последняя позволяет измерять прирост давления при температурах от комнатной до 450°C в стеклянных реакционных сосудах Бурдона, снабженных серповидной мембраной [14] при массе навески ≈30 мг и внутреннем объеме реакционного сосуда ≈3 мл, т.е. при величине отношения $m/V \approx 10$ мг/мл. Особенность оборудования, применяемого в [14], состоит в том, что стеклянный сосуд с навеской помещают в разъемную стальную капсулу с регулируемым

Таблица 1. Низшие массовые и объемные теплоты сгорания и энтальпии образования исследуемых УВ

Соединение	Структурная формула	Плотность, кг/л	Q_m^N , кДж/кг	Q_v^N , кДж/л	ΔH_f° , кДж/моль
экзо-Трицикло[5.2.1.0 ^{2,6}]декан (экзо-ТЦД), $C_{10}H_{16}$		0.939 [18]	42181 [18]	39608*	-122.8 [18]
		0.9316 [19]	42100 [19]	39400 [19]	-131.0 [19]
экзо,эндо-Тетрацикло[5.3.1.0 ^{2,6} .0 ^{8,10}]ундекан (ТЦУ-1), $C_{11}H_{16}$		1.004**	42237**	42406***	0.73***
		1 [20]	42557 [20]	42557****	48.17****
		1.006 [21]	42330 [21]	42580 [21]	14.52*****

* – расчет по данным работы [18]; ** – данные ИОХ РАН; *** – расчет по данным ИОХ РАН; **** – расчет по данным работы [20]; ***** – расчет по данным работы [21].

Расчет отсутствующих в литературе величин проведен по формулам: $Q_m^G = Q_m^N + 9 \cdot 2443.2 \cdot (\text{мас. доля Н в углеводороде формулы } C_aH_b)$, кДж/кг; $\Delta H_c^\circ = -Q_m^G \cdot \text{мол. мас.}/1000$, кДж/моль, $Q_v^G = Q_m^G \cdot \rho$, $Q_v^N = Q_m^N \cdot \rho$, кДж/л и $\Delta H_f^\circ = a \cdot \Delta H_f^\circ(CO_2, \text{газ}) + (b/2) \Delta H_f^\circ(H_2O, \text{ж}) - \Delta H_c^\circ$, кДж/моль, где Q_m^G и Q_v^G – высшая массовая и объемная теплота сгорания соответственно; ΔH_c° – стандартная энтальпия сгорания углеводорода; ΔH_f° – стандартная энтальпия образования углеводорода; $\Delta H_f^\circ(CO_2, \text{газ})$ – стандартная энтальпия образования диоксида углерода в газовой фазе; $\Delta H_f^\circ(H_2O, \text{ж})$ – стандартная энтальпия образования воды в жидкой фазе.

давлением для компенсации роста давления в стеклянном реакционном сосуде, что сохраняет последний от разрушения. Таким образом можно регистрировать рост давления в реакционном сосуде вплоть до достижения величины ≈ 50 атм.

Объекты исследования – жидкие, в обычных условиях, экзо-ТЦД и ТЦУ-1.

Образец ТЦУ-1 был получен путем каталитического циклопропанирования ДЦПД диазометаном, генерируемым в условиях *in situ* при использовании $(PhCN)_2 \cdot PdCl_2$ в качестве катализатора [15]. Как и следовало ожидать, введение циклопропанового кольца, аннелированного с норборнанным фрагментом, привело как к заметному повышению плотности ТЦУ-1, так и к увеличению энтальпии его образования по сравнению с ТЦД [10, 16, 17] (табл. 1). Как следствие, ТЦУ-1 имеет и более высокую низшую массовую и объемную теплоту сгорания Q_m^N и Q_v^N .

Агрегатное состояние исследуемого вещества в сосудах в условиях эксперимента определяли по показателю

$$Z = P/P_s,$$

где P – текущее давление паров вещества в сосуде известного объема, определенное по уравнению Менделеева–Клапейрона при условии, что вся навеска перейдет в пар, P_s – максимальное давление при заданной температуре, при котором начнет появляться жидкая фаза, определяемое по уравнению Клаузиуса–Клапейрона.

Исходя из данных по упругости паров исследуемых УВ [13] при температурах до 465°C и при величинах отношения $m/V < 10$ мг·мл, исходные соединения имеют $Z \leq 0.32$, т.е. все исследуемые вещества в условиях эксперимента находятся в парообразном состоянии.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кинетика газовой термодеструкции экзо-ТЦД изучена в температурном интервале 420–460°C, ТЦУ-1 – в интервале 390–440°C, а смеси этих соединений в соотношении 1 : 3 – в интервале 415–465°C¹). Скорость газовой выделения при термо-

¹ Эти экспериментальные данные получены совместно со старшим научным сотрудником ФИЦ ПХФ и МХ В.В. Дубихиным.

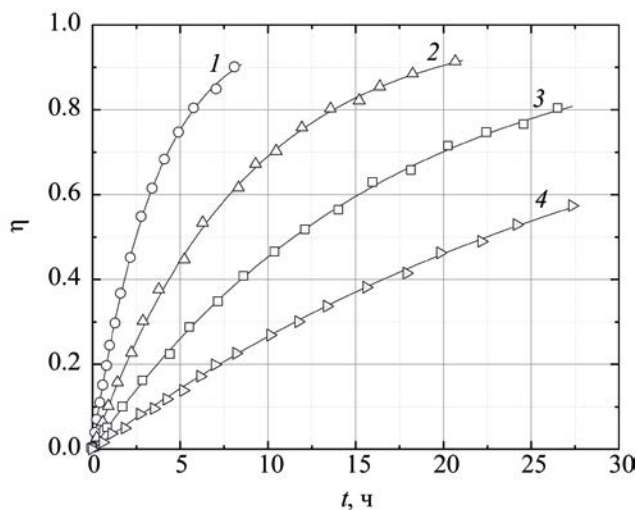


Рис. 1. Кинетические кривые термодеструкции экзо-ТЦД: 1 – 460, 2 – 450, 3 – 430, 4 – 420 °С, точки – эксперимент, кривая линия – расчет по закону реакции первого порядка.

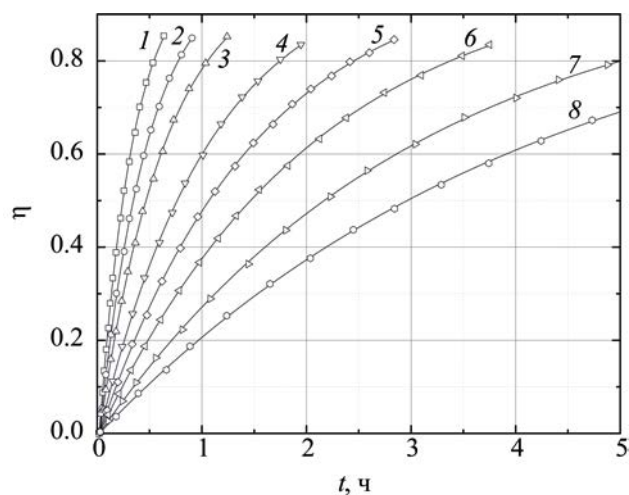


Рис. 2. Кинетические кривые термодеструкции ТЦУ-1: 1 – 440, 2 – 433, 3 – 430, 4 – 420, 5 – 413, 6 – 410, 7 – 400, 8 – 393 °С; точки – эксперимент, кривая линия – расчет по закону реакции первого порядка.

деструкции рассмотренных УВ и их смеси хорошо описывается законом реакции 1-го порядка

$$\eta = n/n_{\infty} = 1 - \exp(-kt),$$

где η – глубина термического разложения; n – текущее количество молей газов, определяемое по давлению в сосуде, моль/кг; n_{∞} – полное количество молей выделившихся газов, полученное при экстраполяции на бесконечное время проведения реакции, моль/кг; k – константа скорости реакции, с^{-1} (рис. 1–3).

Величины конечного газовыделения n_{∞} при термодеструкции ТЦУ-1 и смеси экзо-ТЦД /ТЦУ-1 (1 : 3) близки между собой при всех температурах, в то время как величина n_{∞} при термодеструкции индивидуального экзо-ТЦД более чем в два раза выше (рис. 4). При термодеструкции смеси УВ количество выделяющихся газов на 34% меньше рассчитанного суммарного количества газов при разложении индивидуальных УВ с учетом их массовой доли в смеси. Вероятно, уменьшение накопления газообразных продуктов при разложении экзо-ТЦД в смеси с ТЦУ-1 связано с более глубоким протеканием реакций с участием промежуточных продуктов разложения экзо-ТЦД, приводящим в итоге к образованию большего количества полициклических и конденсированных структур и, со-

ответственно, уменьшению количества газообразных продуктов.

Экзо-ТЦД и ТЦУ-1 имеют высокие значения стандартной энтальпии образования ΔH_f° (табл. 1) и менее термостабильны в сравнении с линейными УВ, что в значительной мере связано с существованием дополнительных напряжений вследствие

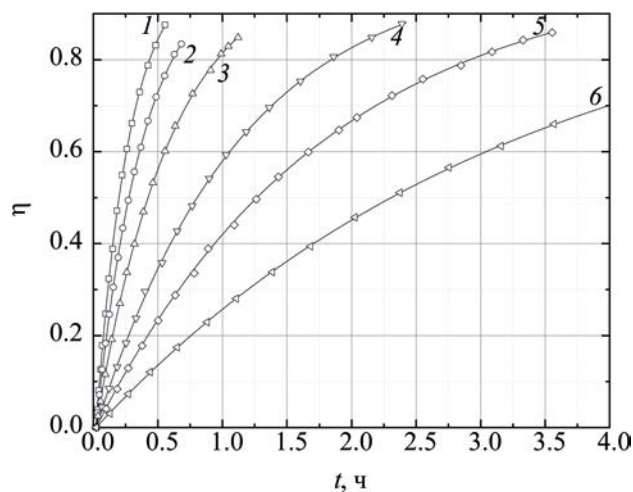


Рис. 3. Кинетические кривые термодеструкции смеси экзо-ТЦД : ТЦУ-1 = 1 : 3. 1 – 465, 2 – 455, 3 – 445, 4 – 435, 5 – 425, 6 – 415 °С; точки – эксперимент, кривая линия – расчет по закону реакции первого порядка.

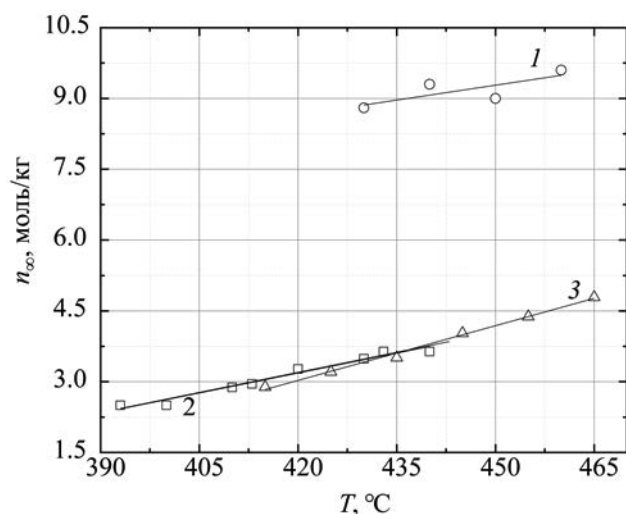


Рис. 4. Зависимости конечного газовыделения n_g от температуры при термодеструкции: 1 – экзо-ТЦД, 2 – ТЦУ-1 и 3 – смесь экзо-ТЦД / ТЦУ-1 = 1 : 3.

существенных отклонений углов между связями от тетраэдрических. Рассчитанная величина стандартной энтальпии образования экзо-ТЦД, полученная суммированием вклада инкрементов четы-

рех СН-групп (-5.5 кДж/моль), шести CH_2 -групп (-25.2 кДж/моль) и энергий напряжения трех пятичленных колец (18.7 кДж/моль) [22], имеющих в молекуле экзо-ТЦД, составляет -117.1 кДж/моль, что близко к экспериментальной величине ΔH_f° , определенной в [18] (табл. 1).

Аналогично для молекулы ТЦУ-1, в состав которой входит шесть СН- и пять CH_2 -групп, три пятичленных и один трехчленный цикл с энергией напряжения 101.7 кДж/моль [22], рассчитанная величина ΔH_f° составляет -1.3 кДж/моль, к которой более близка экспериментальная величина ΔH_f° , полученная в ИОХ РАН (табл. 1).

Расчет равновесного состава продуктов термодеструкции экзо-ТЦД и ТЦУ-1 при различных температурах, проведенный по программе Тегга [23] (табл. 2 и 3) показал, что основными продуктами термодеструкции являются водород, углерод С(тв) и метан. Другие продукты разложения образуются в следовых количествах, из них больше всего этана, но его содержание в смеси не выше 0.02 мас. %. С ростом температуры в продуктах термодеструкции уменьшается доля метана и увеличиваются доли

Таблица 2. Равновесный состав продуктов термодеструкции экзо-ТЦД в изотермических условиях при температурах 650–1000 К и фиксированном удельном объеме $0.10 \text{ м}^3/\text{кг}$

T, К	H_2 , моль/кг	С(тв), моль/кг	CH_4 , моль/кг	Суммарное давление, МПа
650	1.4	44.8	28.6	1.62
700	2.4	45.2	28.2	1.78
750	3.7	45.9	27.5	1.95
800	5.4	46.8	26.6	2.13
850	7.6	47.8	25.6	2.34
900	10.1	49.1	24.3	2.58
950	13.1	50.6	22.8	2.83
1000	16.3	52.2	21.2	3.12

Таблица 3. Равновесный состав продуктов термодеструкции ТЦУ-1 в изотермических условиях при температурах 650–1000 К и фиксированном удельном объеме $0.10 \text{ м}^3/\text{кг}$

T, К	H_2 , моль/кг	С(тв), моль/кг	CH_4 , моль/кг	Суммарное давление, МПа
650	1.4	47.9	26.3	1.50
700	2.3	48.4	25.8	1.64
750	3.5	49.0	25.2	1.79
800	5.2	49.8	24.4	1.97
850	7.3	50.8	23.3	2.16
900	9.7	52.1	22.1	2.38
950	12.4	53.4	20.7	2.62
1000	15.5	55.0	19.2	2.89

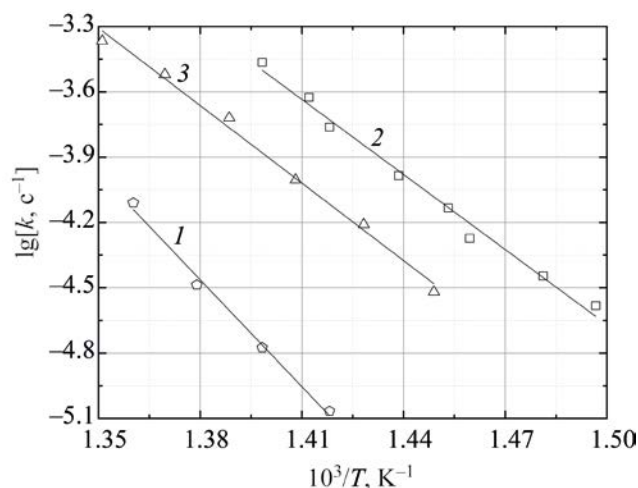


Рис. 5. Аррениусовская зависимость логарифма константы скорости термодеструкции *экзо*-ТЦД (1), ТЦУ-1 (2) и их смеси 1 : 3 (3) от обратной температуры.

водорода и углерода. Доля углерода в продуктах термодеструкции будет увеличиваться с уменьшением содержания *экзо*-ТЦД в смеси.

В предположении, что в реакции термодеструкции имеет место термодинамический контроль и, следовательно, продуктами термодеструкции *экзо*-ТЦД и ТЦУ-1 являются водород, метан и углерод с нулевой стандартной энтальпией образования, был проведен расчет возможных теплот реакции термодеструкции этих соединений

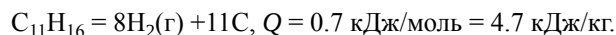
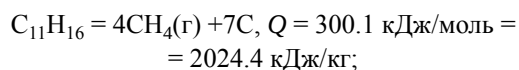
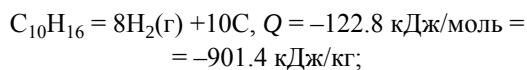
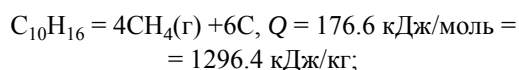
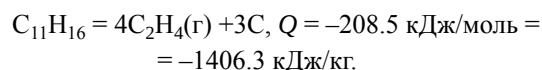
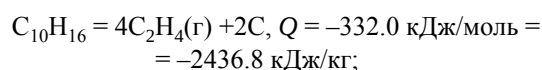


Таблица 4. Аррениусовские параметры эффективных констант скоростей термодеструкции каркасных углеводородов

Соединение	$\lg[k, \text{с}^{-1}]$	$E_{\text{эксп}}, \text{кДж/моль}$
<i>экзо</i> -ТЦД	18 ± 1	310 ± 20
ТЦУ-1	12.6 ± 0.7	220 ± 9
Смесь <i>экзо</i> -ТЦД / ТЦУ-1, 1 : 3	12.2 ± 0.6	220 ± 8

Видно, что только в случае высоких температур, когда деструкция *экзо*-ТЦД пройдет полностью до водорода и углерода, процесс будет эндотермическим. Напротив, образование метана в процессе деструкции *экзо*-ТЦД сопровождается выделением тепла. Деструкция ТЦУ-1 с образованием любого набора продуктов является экзотермической реакцией.

Теплоту реакции деструкции *экзо*-ТЦД и ТЦУ-1 в случае кинетического контроля с предполагаемым образованием этилена в качестве конечного продукта рассчитывали по уравнениям:



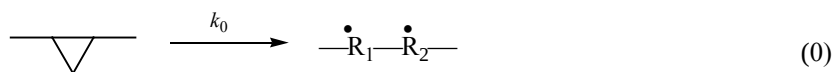
При этом предположении процесс термодеструкции протекает с поглощением тепла.

Наименее стабильным среди изученных веществ является ТЦУ-1, содержащий в своем составе циклопропановый фрагмент (рис. 5, табл. 4).

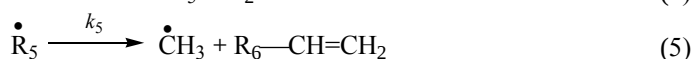
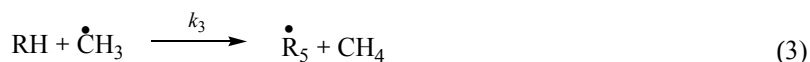
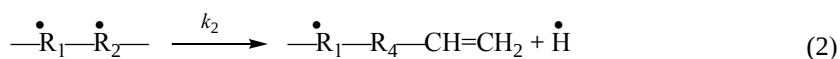
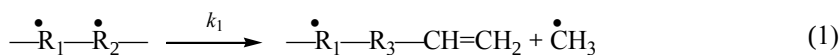
Процесс термодеструкции изученных каркасных соединений, относящихся к классу циклических УВ, является цепной неразветвленной радикальной реакцией [24]. Этот процесс протекает по трем параллельным макростадиям, включающим ряд параллельных и последовательных реакций [25]. Продукты первой макростадии – неопределенные ациклические и циклические УВ и предельные УВ с меньшим числом атомов углерода по сравнению с исходным УВ. Вторая макростадия представляет собой цепную реакцию циклизации с участием метильных и аллильных радикалов и олефинов с образованием алкилароматических и ароматических УВ. В процессе дегидрогенизации на третьей макростадии образуются полициклические и полиароматические УВ и, в пределе, пиролизный кокс. При термодинамическом контроле реакции термодеструкция УВ протекает с образованием углерода и водорода, скорость этого процесса будет возрастать при увеличении температуры.

В кинетической схеме [26] первой макрокинетической стадии процесса термодеструкции каркасных УВ (рис. 6) реакция зарождения цепи (0) представляет собой разрыв С–С-связи в циклопропановом или цикlopentanовом звене исследуемых

Зарождение цепи



Продолжение цепи



Обрыв цепи



Рис. 6. Схема элементарных реакций при термодеструкции каркасных углеводородов: RH, R_i и $\dot{\text{R}}_i$ – исходный углеводород, промежуточные углеводороды и радикалы различного строения соответственно.

каркасных УВ. Величина энергии активации константы скорости зарождения цепи E_0 равна величине энергии связи С–С в циклопропановом кольце (при термодеструкции ТЦУ) и в циклопентановом кольце (при термодеструкции ТЦД). Эти величины найдены из теплот атомизации циклопропана и циклопентана с учетом того, что энергия связи С–Н в циклопропане равна 428.9 кДж/моль, а в циклопентане 408.4 кДж/моль [27]. Получено, что энергия связи С–С в циклопропане равна 278.2 кДж/моль, а в циклопентане – 352.3 кДж/моль.

Реакции (1)–(6) являются реакциями продолжения цепи. Реакции (1) и (2) описывают распад образовавшихся бирадикалов по связям, находящимся в β-положении относительно атома углерода, обладающего свободной валентностью, с образованием олефина и метильного радикала или радикала атома водорода. Следующими стадиями продолжения цепи являются реакции (3) и (4), по которым метильный радикал и атом водорода реагируют с исходным УВ с образованием метана или водорода и регенерацией радикалов. Образующиеся радикалы в результате мономолекулярного распада по реак-

циям (5) и (6) образуют олефины и регенерируют метильные радикалы и атомы водорода.

Обрыв цепи может происходить при столкновении любых радикалов, атомов водорода, при перекрестной рекомбинации атомов водорода и радикалов или их гибели на стенке. При гибели радикалов на стенке в выражение для скорости реакции должно входить произведение констант скоростей зарождения и продолжения цепи, и наблюдаемая энергия активации в этом случае больше энергии активации зарождения цепи, что не согласуется с наблюдаемыми энергиями активации реакции термодеструкции исследуемых каркасных УВ, которые по абсолютной величине меньше энергии активации зарождения цепи. Далее, вследствие большой величины константы скорости реакции (4) продолжения цепи с участием атомов водорода, т.е. высокой реакционной способности атомов водорода, их концентрация в реакционной смеси существенно меньше концентрации радикалов $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ и $\dot{\text{R}}_i$. Поэтому при близости величин констант скоростей реакций квадратичного обрыва цепи (реакции (7)–(12), скорости реакций обрыва с участием атома водорода (реакции (8), (9), (12)) будут невысоки и ими можно пренебречь. Кроме того, порядок реакции термодеструкции при реализации обрыва при бимолекулярном столкновении радикалов $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ по реакции (7) был бы больше первого порядка, а при обрыве по бимолекулярной реакции радикалов $\dot{\text{R}}_i$ (реакция (10)) меньше первого, что не согласуется с наблюдаемым в эксперименте первым порядком реакции термодеструкции каркасных УВ.

Таким образом, первый порядок реакции в случае протекания цепной неразветвленной реакции деструкции изученных каркасных УВ может наблюдаться в случае, если реализуется квадратичный обрыв цепи по реакции рекомбинации (11) метильных радикалов с макрорадикалами $\dot{\text{R}}_5$, а лимитирующей стадией в продолжении цепи является мономолекулярный распад макрорадикала $\dot{\text{R}}_5$ по реакции (5) с образованием олефинов и регенерацией метильных радикалов. При применении условия стационарности $k_0[\text{RH}] = 2k_{11}[\dot{\text{R}}_i][\dot{\text{C}}\text{H}_3]$ и условия длинных цепей $k_3[\text{RH}][\dot{\text{C}}\text{H}_3] = k_5[\dot{\text{R}}_i]$ получено, что $[\dot{\text{R}}_i] = (k_0k_3/2k_5k_{11})^{1/2}[\text{RH}]$, и скорость термодеструкции выражается в виде:

$$W = k_5[\dot{\text{R}}_i] = \left(\frac{k_0k_3k_5}{2k_{11}} \right)^{1/2} [\text{RH}].$$

Обрыв цепи по реакции (11) идет без энергии активации, тогда наблюдаемая в эксперименте энергия активации должна быть равна:

$$E_{\text{эксп}} = 0.5(E_0 + E_3 + E_5).$$

Тот факт, что $E_{\text{эксп}}$ (табл. 4) меньше энергии связи С–С в *экзо*-ТЦД и ТЦУ-1, соответственно, служит дополнительным доказательством протекания их термодеструкции по механизму цепных неразветвленных реакций. Исходя из экспериментальных величин $E_{\text{эксп}}$ для полусуммы энергий активаций $0.5(E_3 + E_5)$, были получены величины: для *экзо*-ТЦД – $310 - 0.5 \cdot 352.3 = 133.9$ кДж/моль и для ТЦУ-1 – $220 - 0.5 \cdot 278.2 = 80.9$ кДж/моль.

В результате проведенных экспериментальных исследований *экзо*-трицикло[5.2.1.0^{2,6}]декана (*экзо*-ТЦД) и *экзо,эндо*-тетрацикло[5.3.1.0^{2,6}.0^{8,10}]-ундекана (ТЦУ-1), а также их смеси в соотношении 1 : 3 установлено, что:

- *экзо*-ТЦД и ТЦУ-1 в газовой фазе разлагаются с соизмеримыми скоростями в температурном интервале 390–465°C;

- термодеструкция *экзо*-ТЦД, ТЦУ и их смеси в весовом соотношении 1 : 3 протекает по механизму неразветвленной цепной реакции, в которой зарождение цепи протекает по реакции разрыва циклопропанового или цикlopentanового звена, в продолжении цепи лимитирует стадия мономолекулярного распада макрорадикала с образованием олефинов и регенерацией метильных радикалов, и заканчивается квадратичным обрывом цепи по реакции рекомбинации метильных радикалов с макрорадикалами;

- наименее стабильным является ТЦУ-1, при термораспаде которого реакция зарождения цепи протекает с меньшей энергией активации при разрыве напряженного циклопропанового звена;

- количество газообразных продуктов термодеструкции смеси УВ *экзо*-ТЦД и ТЦУ-1 (1 : 3) на 34% меньше рассчитанного суммарного количества газообразных продуктов разложения индивидуальных *экзо*-ТЦД и ТЦУ-1 с учетом их массовой доли в смеси вследствие более глубокого протекания реакций с участием промежуточных продуктов разложения *экзо*-ТЦД, приводящего в итоге к образованию большего количества полициклических конденсированных структур.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

А.И. Казаков, Л.С. Яновский, А.А. Молоканов, Н.А. Плишкин, Д.Б. Лемперт, Н.И. Варламова выполнили работу при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках государственного задания АААА-А19-119120690042-9.

Ю.В. Томилов - о его роли во вкладе в исследование см. выше.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ О ВКЛАДЕ АВТОРОВ

А.И. Казаков провел анализ литературных данных по механизму разложения органических соединений, участвовал в подготовке разделов статьи, написал раздел: «Обсуждение результатов»;

Л.С. Яновский участвовал в постановке задач исследования, в обсуждении результатов работы, в формулировке выводов по работе;

Ю.В. Томилов участвовал в постановке задач исследования, выборе объектов исследования, подготовке экспериментальных образцов;

А.А. Молоканов провел анализ литературных данных по термическому разложению каркасных УВ, обработку экспериментальных данных по кинетике термического разложения соединений и участвовал в подготовке разделов статьи и написал разделы: «Введение», «Экспериментальная часть», «Заключение» и части раздела «Обсуждение результатов»;

Н.А. Плишкин получил данные по кинетике термодеструкции паров каркасных соединений;

Д.Б. Лемперт провел расчет равновесного состава продуктов термодеструкции углеводородов по программе Terra;

Н.И. Варламова участвовала в выборе объектов исследования и постановке задач исследования, анализе литературы.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Казаков Анатолий Иванович, и.о. зав. лабораторией, г.н.с., д.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3760-7514>

Яновский Леонид Самойлович, зав. отделом, д.т.н., проф., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2603-6795>

Томилов Юрий Васильевич, зав. лабораторией, д.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3433-7571>

Молоканов Александр Александрович, инженер, к.т.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7913-2732>

Плишкин Николай Алексеевич, с.н.с., к.т.н., ORCID: <https://orcid.org/0009-0005-9786-3340>

Лемперт Давид Борисович, и.о. зав. лабораторией, г.н.с., к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0219-1571>

Варламова Наталья Ивановна, инженер, ORCID: <https://orcid.org/0009-0003-6432-4629>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Shorunov S.V., Zarezin D.P., Samoilov V.O., Rudakova M.A., Borisov R.S., Maximov A.L., Bermeshev M.V.* Synthesis and properties of high-energy-density hydrocarbons based on 5-vinyl-2-norbornene // *Fuel*. 2021. V. 283. № 118935. P. 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118935>
2. *Яновский Л.С., Федоров Е.П., Варламова Н.И., Разносчиков В.В., Демская И.А., Томилов Ю.В., Меньщиков В.А.* Проблемы применения высокоэнергетических жидких горючих для летательных аппаратов с воздушно-реактивными двигателями // *Авиационная промышленность*. 2016. № 1. С. 60–66.
3. *Wang Y., Cheng Y., Li M., Jiang P.X., Zhu Y.* Experimental and theoretical modeling of the effects of pressure and secondary reactions on pyrolysis of JP-10 at supercritical pressures // *Fuel*. 2021. V. 306. № 121737. P. 1–14. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.121737>
4. *Liu L., Zhang Q.* Comparison of detonation characteristics in energy output of gaseous JP-10 and propylene oxide in air // *Fuel*. 2018. V. 232. P. 154–164. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.05.149>
5. *Park S.H., Kwon C.H., Kim J., Chun B.H., Kang J.W., Han J.S., Jeong B.H., Kim S.H.* Thermal stability and isomerization mechanism of *exo*-tetrahydrodicyclopentadiene: Experimental study and molecular modeling // *Ind. and Engin. Chem. Research*. 2010. V. 49. № 18. P. 8319–8324. <https://doi.org/10.1021/ie100065m>
6. *Zhao L., Yang T., Kaiser R.I., Troy T.P., Xu B., Musahid A., Alarcon J.D., Mebel A.M., Zhang Y., Cao C., Zou J.* A vacuum ultraviolet photoionization study on high-temperature decomposition of JP-10 (*exo*-tetrahydrodicyclopentadiene) // *Physical Chemistry*

- Chemical Physics. 2017. V. 19. № 24. P. 1–5. <https://doi.org/10.1039/C7CP01571B>
7. Xing Y., Li D., Xie W., Fang W., Guo Y., Lin R. Catalytic cracking of thricyclo[5.2.1.0^(2,6)]decane over HZSM-5 molecular sieves // *Fuel*. 2010. V. 89. № 7. P. 1422–1428. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.10.025>
 8. Zhao Y., Masuoka T., Tsuruta T. Theoretical studies on transient pool boiling based on microlayer/macrolayer model (mechanism of transition from nonboiling regime to film boiling) // *Transactions of the Japan Soc. of Mechanical Engineers Series B*. 1997. V. 63. № 607. P. 964–969. <https://doi.org/10.1299/kikaib.63.964>
 9. Cooper M., Shepherd J.E. Experiments studying thermal cracking, catalytic cracking, and pre-mixed partial oxidation of JP-10 // 39th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference and Exhibit. 2003. P. 1–20. <https://doi.org/10.2514/6.2003-4687>
 10. Keshavarz M.H., Zamani M., Atabaki F., Monjezi K.H. Theoretical investigation of phase transformations and molecular surface properties of polycyclic saturated hydrocarbon isomers of JP-10 // *Computational and Theoretical Chemistry*. 2013. V. 1006. P. 105–112. <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2012.11.019>
 11. Li G., Zhang C., Wei H., Xie H., Guo Y., Fang W. Investigations on the thermal decomposition of JP-10/iso-octane binary mixtures // *Fuel*. 2016. V. 163. P. 148–156. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.09.052>
 12. Vandewiele N.M., Magoon G.R., Van Geem K.M., Reyniers M.F., Green W.H., Marin G.B. Experimental and modeling study on the thermal decomposition of jet propellant-10 // *Energy and Fuels*. 2014. V. 28. № 8. P. 4976–4985. <https://doi.org/10.1021/ef500936m>
 13. Yanovskiy L.S., Varlamova N.I., Kazakov A.I., Molokanov A.A., Plishkin N.A. Thermophysical properties of high energy synthetic hydrocarbons // *J. of Physics: Conference Series*. 2019. V. 1385. № 012011. P. 1–7. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1385/1/012011>
 14. Tarasov G.A., Molokanov A.A., Plishkin N.A., Kazakov A.I., Varlamova N.I., Yanovskiy L.S., Larikova T.S. A complex of manometric methods for studying thermophysical, thermochemical properties and thermal stability of energy-intensive compounds // *J. of Physics: Conference Series*. 2021. V. 1891. № 012056. P. 1–8. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1891/1/012056>
 15. Nefedov O.M., Tomilov Yu.V., Kostitsyn A.B., Dzhemilev U.M., Dokichev V.A. Cyclopropanation of unsaturated compounds with diazomethane generated in situ. A new efficient and practical route to cyclopropane derivatives // *ChemInform*. 1992. V. 23. № 39. P. 13–15. <https://doi.org/10.1002/chin.199239142>
 16. Brotton S.J., Kaiser R.I. Effects of nitrogen dioxide on the oxidation of levitated *exo*-tetrahydrodicyclopentadiene (JP-10) droplets doped with aluminum nanoparticles // *J. of Physical Chemistry A*. 2021. V. 125. № 13. P. 2727–2742. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.0c10155>
 17. Zhang Q., Liu X. Explosion parameters of gaseous JP-10/air mixtures // *Central European Journal of Energetic Materials*. 2016. V. 13. № 1. P. 261–270. <https://doi.org/10.22211/cejem/64982>
 18. Smith N.K., Good W.D. Enthalpies of combustion of ramjet fuels // *AIAA J.* 1979. V. 17. № 8. P. 905–908. <https://doi.org/10.2514/3.61244>
 19. Rudakova M.A., Zarezin D.P., Shorunov S.V., Samoilov V.O., Ilyin S.O., Maximov A.L., Bermeshev M.V. High-energy-density liquid spiro-norbornanes from methylenenorbornane // *Energy Fuels*. 2022. V. 36. P. 11930–11939. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.2c02220>
 20. Oh C.H., Park D.I., Ryu J.H., Cho J.H., Han J.-S. Syntheses and characterization of cyclopropane-fused hydrocarbons as new high energetic materials // *Bulletin of the Korean Chem. Soc.* 2007. V. 28. № 2. P. 322–324. <https://doi.org/10.5012/bkcs.2007.28.2.322>
 21. Wei W., Baian P., Chi M., Chengxiang Sh., Lun P., Xiangwen Zh., Ji-Jun Z. Pd/C catalytic cyclopropanation of polycyclic olefins for synthesis of high-energy-density strained fuels // *AIChE J.* 2023. e18085. P. 1–11. <https://doi.org/10.1002/aic.18085>
 22. Кизин А.Н., Дворкин П.Л., Рыжова Г.Л., Лебедев Ю.А. Параметры для расчета стандартных энтальпий образования органических соединений в жидком состоянии // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1986. № 2. С. 372–375.
 23. Trusov B.G. Program system terra for simulation phase and chemical equilibrium // *Proc. The XIV Intern. symp. on chemical thermodynamics*. St. Petersburg. Russia. 2002. P. 483–484.
 24. Эмунуэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. М.: Высш. школа., 1984. 463 с.
 25. Солодова Н.Л., Абдулин А.И. Пиролиз углеводородного сырья. Казань: Казан. гос. технол. ун-т, 2007. 230 с.
 26. Магарил Р.З. Механизм и кинетика гомогенных термических превращений углеводородов. М.: Химия, 1970. 229 с.
 27. Туманов В.Е., Денисов Е.Т. Энергия напряжения цикла и ее влияние на прочность С–Н-связей в циклоалканах, циклоалкенах, циклоалкилароматических соединениях и О–Н-связей в циклокарбоновых кислотах // *Бутлеровские сообщения*. 2013. Т. 35. № 9. С. 139–144.