ISSN 0028-2421

Том 63, Номер 3 Май - Июнь 2023

НЕФТЕХИМИЯ

www.sciencejournals.ru

СОДЕРЖАНИЕ

Том 63, номер 3, 2023

Получение компонентов судовых топлив экстракционной очисткой вакуумных газойлей и газойлей вторичных процессов нефтепереработки (обзор)
А. А. Гайле, А. В. Камешков, В. Н. Клементьев, А. В. Верещагин 279

Сравнительное исследование каталитического облагораживания мексиканской тяжелой нефти
Persi Schacht-Hernández, Patricia Pérez Romo, Georgina C. Laredo 305

Исследование устойчивости битумов к пластическим деформациям при высоких температурах
И. В. Гордеева, Т. В. Дударева, И. А. Красоткина, В. Н. Горбатова,В. Г. Никольский, У. Г. Зверева, А. Г. Обухов 314

Обессеривание нефти, дизельных и масляных фракций обработкой озоном и хлоридами металлов
И. Р. Нигматуллин, В. И. Зубер, Р. Г. Нигматуллин 329

Использование многокомпонентного комплекса деэмульгаторов для повышения эффективности деэмульгирования в нефтяной промышленности
Azizollah Khormali 338

Синтез новых гидразиновых соединений из натуральных масел и исследование их использования в качестве улучшителя текучести сырой нефти
Shu Zhang, Longyu Wang, Pengzhang Cao, Xuefan Gu, Huani Zhang, Gang Chen 354

Гидрогенизация легкого газойля каталитического крекинга с получением компонентов зимних и арктических дизельных топлив
М. У. Султанова, В. О. Самойлов, А. Ф. Зиниатуллина, А. Ш. Утепбергенова, Д. Н. Рамазанов, М. И. Князева 363

Комплексное использование адсорбентов и ультразвукового воздействия в процессе удаления металлов из мазута
Н. С. Коботаева, Т. С. Скороходова 380

Крекинг тяжелой нефти в среде сверхкритической воды в присутствии наноразмерного порошка оксида железа: превращение асфальтенов и кинетика процесса
Н. Н. Свириденко 391

Перспективы применения полиэтиленимина в качестве лиганда в родий-катализируемом тандемном гидроформилировании–гидрировании олефинов
Д. Н. Горбунов, М. В. Ненашева, Е. А. Кувандыкова, С. В. Кардашев, Э. А. Караханов 401

Кобальтат самария/карбид кремния – новый каталитический композитный материал для получения синтез-газа углекислотной конверсией метана
А. С. Локтев, В. А. Архипова, М. А. Быков, А. А. Садовников, А. Г. Дедов 416

Получение и свойства уреатных пластичных смазок на основе кремнийорганической жидкости и полиальфаолефинового масла
А. С. Лядов, А. А. Кочубеев, О. П. Паренаго 429

Эффективность полиалкилакрилатных присадок различного состава при низкотемпературной депарафинизации масляных рафинатов
И. Р. Арифуллин, О. А. Казанцев, Д. М. Каморин, А. А. Мойкин, А. С. Меджибовский, А. С. Симагин, А. П. Сивохин, С. А. Ожогин 437

НЕФТЕХИМИЯ, 2023, том 63, № 3, с. 279–304

УДК 665.52.061.5+66.061

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОНЕНТОВ СУДОВЫХ ТОПЛИВ ЭКСТРАКЦИОННОЙ ОЧИСТКОЙ ВАКУУМНЫХ ГАЗОЙЛЕЙ И ГАЗОЙЛЕЙ ВТОРИЧНЫХ ПРОЦЕССОВ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ (ОБЗОР)

© 2023 г. А. А. Гайле[1,*], А. В. Камешков[2], В. Н. Клементьев[1], А. В. Верещагин[2]

[1] Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, 190013 Россия
[2] ООО «ПО «Киришинефтеоргсинтез», Кириши, Ленинградская обл., 187110 Россия
[*]E-mail: gaileaa@mail.ru

Поступила в редакцию 14 декабря 2022 г.
После доработки 23 марта 2023 г.
Принята к публикации 30 июня 2023 г.

Представлен обзор, в котором обсуждены результаты экстракции ароматических углеводородов, серо- и азотсодержащих соединений из модельных систем селективными растворителями, ионными жидкостями и глубоко эвтектическими растворителями. Приведены результаты экстракционной очистки легкого и тяжелого вакуумных газойлей, газойлей висбрекинга и замедленного коксования. Показано, что экстракционная очистка вакуумных газойлей и газойлей вторичных процессов нефти позволяет снижать содержание серы в рафинате до уровня менее 0.5 мас. % – соответствующего требованиям к судовым топливам, применяющимся в открытых акваториях; при этом очистка газойлей висбрекинга и особенно газойлей замедленного коксования значительно эффективнее, чем вакуумных газойлей. Степень извлечения азотсодержащих компонентов и полиароматических соединений с использованием в качестве экстрагентов N,N-диметилформамида или N-метилпирролидона еще выше, чем сернистых соединений.

Ключевые слова: вакуумные газойли, газойли висбрекинга, газойли замедленного коксования, экстракция, N,N-диметилформамид, N-метилпирролидон, судовое топливо

DOI: 10.31857/S0028242123030012, **EDN:** IZYGEG

В соответствии с «Правилами предотвращения загрязнения атмосферы с судов», принятыми международной конвенцией, содержание серы в судовых топливах снижено (с 2020 г.) с 3.5 до 0.5 мас. %. В зонах особого контроля за выбросами оксидов серы, к которым относятся Балтийское и Северное моря, побережье США и Канады, допустимое содержание серы в судовом топливе (с 2015 г.) составляет 0.1 мас. %.

Содержание ароматических углеводородов (УВ) в судовых топливах не регламентируется, однако оно ограничено требованиями по значениям цетанового индекса (ЦИ), которые должны составлять для топлив марок DMX, DMA и DMZ, DMB 45, 40, 40 и 35 соответственно. Повышенное содержание аренов может также привести к завышенной плотности топлив и увеличению выбросов сажи, оксида углерода, канцерогенных веществ, оксидов азота в отработавших газах судовых двигателей. В соответствии с Приложением VI Международной конвенции MARPOL-73/78 с 2016 г. для двигателей новых судов норма оксидов азота составляет 3.4 г NO_x/кВт·ч в районах контроля выбросов; по сравнению с 2010 г. действующие нормы по выбросам оксидов азота ужесточены на 80%.

Еще более строгие требования по содержанию серы (не более 10 ppm) предъявляются к автомобильным бензинам и дизельным топливам. Они обусловлены использованием в автомобилях каталитических систем нейтрализации выхлопных газов,

содержащих платину, палладий, родий, которые дезактивируются сернистыми соединениями [1]. Срок эффективного действия каталитической системы по очистке отработавших газов должен соответствовать сроку службы автомобилей, то есть обеспечивать пробег 250–300 тыс. км [2].

Гидрооблагораживание дизельных фракций, содержащих низкокачественные газойли вторичных процессов нефтепереработки (висбрекинга, замедленного коксования, каталитического крекинга), приходится проводить при высоких значениях давления (до 8–9 МПа) и температуры (360–380°C), низкой объемной скорости подачи сырья [4] в связи с тем, что скорость гидрогенолиза сераорганических соединений ароматического характера, особенно гомологов дибензотиофена, значительно ниже, чем диалкилсульфидов и тиациклановов [3]. Еще сложнее гидрогенизационное облагораживание вакуумных газойлей и тяжелых газойлей вторичных процессов нефтепереработки. В прямогонных вакуумных газойлях обычно повышено содержание: 4,6-диалкилпроизводных дибензотиофена, для молекул которых проявляются стерические препятствия при подходе к активным центрам катализаторов; сераорганических соединений с числом атомов углерода $C \geq 15$, не подвергающихся гидрогенолизу [5].

Газойли вторичных процессов нефтепереработки отличаются от прямогонных нефтяных фракций повышенным содержанием азотсодержащих гетероциклических соединений, дезактивирующих катализаторы гидроочистки [6], что осложняет их переработку [7]. В работе [8] опубликована краткая информация об облагораживании дизельного топлива экстракцией на первой промышленной установке, введенной в эксплуатацию в США в 2001 г. В качестве экстрагента использовали растворитель, состав которого не указан, селективный по отношению к тиофенам, ароматическим и диеновым углеводородам (УВ).

Актуальной проблемой остается и поиск эффективных экстрагентов для селективной очистки вакуумных газойлей, легких и тяжелых газойлей вторичных процессов нефтепереработки с целью получения компонентов судовых топлив, удовлетворяющих экологическим требованиям. Те компоненты, которые трудно удаляются при гидроочистке – азот- и сераорганические гетероциклические соединения ароматического характера, полиароматические УВ, наиболее легко экстрагируются полярными селективными растворителями.

В связи с тем, что ограничения по содержанию серы к судовым топливам значительно менее строгие, чем к автомобильному топливу, успешное решение этой проблемы реально.

СЕЛЕКТИВНОСТЬ И РАСТВОРЯЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ ЭКСТРАГЕНТОВ ПО ОТНОШЕНИЮ К МОДЕЛЬНЫМ СИСТЕМАМ, ВКЛЮЧАЮЩИМ ГЕТЕРОАТОМНЫЕ КОМПОНЕНТЫ, АРОМАТИЧЕСКИЕ И НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

Оценка групповой селективности и растворяющей способности растворителей по отношению к экстрагируемым компонентам может быть проведена с использованием предельных коэффициентов активности, то есть коэффициентов активности разделяемых соединений при их бесконечном разбавлении в растворителях (γ_i^0). Информация о значениях γ_i^0 УВ и гетероатомных компонентов содержится в справочниках [9–11]. Предельные коэффициенты активности различных УВ в 506 растворителях, определенные с помощью газожидкостной хроматографии по методике [12] в Санкт-Петербургском государственном технологическом институте, опубликолваны в справочнике [13] и монографии [14].

В обзоре [15] приведены предельные коэффициенты активности различных УВ в 59 наиболее селективных, по отношению к бензолу, ионных жидкостях, для которых отношение значений γ_i^0 гексана и бензола $\gamma_г^0/\gamma_б^0 \geq 9$. По отношению к системе гексан–бензол 22 ионные жидкости более селективны по сравнению с сульфоланом – наиболее селективным экстрагентом из применяющихся в промышленности. По критерию растворяющей способности они уступают N-метилпирролидону за исключением бис(трифторметилсульфонил)-имида триэтилсульфония. Однако молярная масса этой ионной жидкости более чем в 4 раза выше, чем N-метилпирролидона, поэтому удельный удерживаемый объем бензола в N-метилпирролидоне при одинаковой температуре в 4 раза больше. Как отмечается в обзоре [15], при значительных раз-

Таблица 1. Результаты одноступенчатой экстракции в трехкомпонентных системах *н*-ундекан экстрагируемый компонент растворитель N,N-диметилформамид при 20°С. Массовое соотношение экстрагента к сырью 1:1

Экстрагируемый компонент, 10 мас. %	K_2	β	α, мас. % .
н-Додецилбензол	0.118	2.73	10.6
1,4-Диизопропилбензол	0.374	8.11	28.1
Дурол	1.50	30.2	63.3
Дифенил	2.51	44.3	75.1
1-Метилнафталин	2.95	53.8	78.1
Нафталин	3.34	78.4	78.4
Бензотиофен	3.72	62.6	82.1
Флуорен	4.36	95.6	84.1
Аценафтен	4.40	105	84.1
Антрацен	4.82	92	85.6
Фенантрен	5.08	101	86.2
Флуорантен	5.27	86.1	86.8
Пирен	5.21	86.2	86.9
Дибензофуран	8.82	201	91.5
Дифениламин	9.71	216	92.3
Дибензотиофен	11.2	252	93.2
Индол	23.0	591	96.6
Карбазол	63.8	1729	98.8

личиях молярных масс растворителей корректнее в качестве критерия растворяющей способности, от которого зависит необходимое соотношение растворителя к сырью, использовать не величину $1/\gamma_б^0$, как предложено в сообщении [16], а удельный удерживаемый объем бензола.

В обзоре [15] приведены результаты одноступенчатой экстракции тиофена, дибензотиофена и азотсодержащих соединений (пиридина, хинолина, индола, карбазола, пиперидина) из модельных смесей с алканами, а также рассчитаны коэффициенты распределения и коэффициенты разделения. Отмечены недостатки ионных жидкостей – сложность их получения и очистки, отсутствие промышленного производства, высокая вязкость, снижающая КПД контактных устройств экстракторов, высокая селективность по молекулярным массам. Последний критерий, предложенный в работе [16], оцениваемый отношением предельных коэффициентов активности в растворителях углеводородов-гомологов, например гептана и гексана($\gamma_{гп}^0/\gamma_г^0$), в отличие от групповой селективности должен быть невысоким, что особенно важно при экстракционной очистке нефтепродуктов с широкими пределами кипения.

Меньшие коэффициенты активности тиофена по сравнению с бензолом объясняются повышенной электронодонорной способностью тиофена (из-за сопряжения неподеленных электронных пар атома серы с двойными связями тиофенового цикла) и большей стабильностью π-комплексов с ионными жидкостями[17].

В обзоре [18] приведены: групповая селективность, растворяющая способность и селективность по молекулярным массам сравнительно низкокипящих растворителей, которые могут использоваться для экстракционной очистки вакуумных газойлей и газойлей вторичных процессов нефтепереработки – ацетона, метанола, ацетонитрила, диметилсульфоксида, N,N-диметилформамида, N,N-диметилацетамида, 2-метоксиэтанола, фурфурола и N-метилпирролидона.

В табл. 1 приведены экспериментальные данные о равновесии жидкость–жидкость в системах *н*-ундекан–арен (или гетероциклическое соединение)–N,N-диметилформамид при содержании экстрагируемого компонента в сырье 10 мас. % и массовом соотношении экстрагента к сырью 1:1 [19], где K_2 – коэффициенты распределения экстрагируемых компонентов, β – коэффициенты разделения, α – степень извлечения арена или гетероциклического соединения.

Экстракция тех же компонентов из модельных систем с *н*-ундеканом при аналогичных условиях исследована при использовании в качестве экстрагентов N-метилпирролидона [20] и ацетонитрила [21].

Зависимости степени извлечения экстрагируемых компонентов от их коэффициентов распределения K_2 описываются экспоненциальными уравнениями с коэффициентами детерминации 0.998–0.999. Наличие такой корреляции обусловлено тем, что коэффициенты распределения – комплексная характеристика, зависящая не только от селективности растворителя по отношению к разделяемой системе, как коэффициент разделения, но и от растворяющей способности.

Степень извлечения гомологов бензола с длинными алкильными заместителями, как следу-

ет из данных табл. 1, невелика, бициклоаренов значительно выше – 75–78%. При дальнейшем увеличении числа ароматических циклов повышается электронодонорная способность аренов, стабильность π-комплексов с молекулами N,N-диметилформамида, поэтому степень извлечения три- и тетрациклоаренов возрастает до 85–87%.

Еще более эффективно экстрагируются бензологи тиофена по сравнению с аренами с тем же числом ароматических циклов: бензотиофен по сравнению с нафталином, дибензотиофен по сравнению с антраценом и фенантреном. Это объясняется как повышенной электронодонорной способностью гомологов и бензологов тиофена, так и наличием у них дипольных моментов, проявлением дополнительного диполь-дипольного (ориентационного) взаимодействия с молекулами полярных экстрагентов. Самая высокая степень извлечения, на уровне 97–99%, достигается для азотсодержащих соединений ароматического характера, что обусловлено наличием в их молекулах подвижного атома водорода при азоте, способного к образованию водородной связи с протоноакцепторными растворителями, к которым относятся N,N-диметилформамид, N-метилпирролидон и ацетонитрил.

Расположение экстрагируемых компонентов в ряд по степени извлечения остается одинаковым независимо от типа экстрагента: гомологи бензола < бициклоарены < бензотиофен < гибридные УВ с двумя ароматическими кольцами < трициклоарены < пирен < гетероциклические кислород- и сераорганические соединения с двумя конденсированными бензольными циклами (дибензофуран, дибензотиофен) < азотосодержащие гетероциклические соединения (индол, карбазол). Этот ряд согласуется с электронодонорной способностью аренов и гетероциклических соединений ароматического характера, рассчитанной с использованием калориметрических данных об энтальпиях смешения и специфического взаимодействия с ацетонитрилом [22].

По термодинамическому критерию групповой селективности по отношению к аренам (отношение предельных коэффициентов активности гексана и бензола) N,N-диметилформамид и N-метилпирролидон почти одинаково эффективны: например, при 60°C их селективность составляет 8.8 и 9.2 соответственно, а ацетонитрил менее эффективен – 6.1 [9]. Однако степень извлечения аренов и гетероциклических соединений при массовом соотношении растворителей к сырью 1:1 снижается в следующем ряду: N,N-диметилформамид > N-метилпирролидон > ацетонитрил.

Меньшая эффективность N-метилпирролидона по сравнению с N,N-диметилформамидом при экстракции может быть объяснена чрезмерно высокой растворяющей способностью первого растворителя. В результате, содержание N,N-диметилформамида в рафинатной фазе составляет всего 4–5 мас. %, а N-метилпирролидона – 15–25 мас. %, что приводит к большему удерживанию ароматических компонентов последним растворителем.

Степень извлечения насыщенных сераорганических соединений (додекантиола, диметилсульфида) из модельной смеси с гептаном и октаном при экстракции апротонными селективными растворителями (N,N-диметилформамидом, N-метилпирролидоном, ацетонитрилом) значительно ниже, чем тиофена и дибензотиофена [23].

Интересно отметить, что при одноступенчатой экстракции сераорганических соединений из модельной смеси с алканами (изооктан–гептан) степень извлечения N-метилпирролидоном (при его массовом соотношении к сырью 1:1 и температуре 35°C) для тиофена составляет 83.5%, а для дибутилсульфида – лишь 48.6% [24]. Насыщенные сераорганические соединения не способны к образованию π-комплексов с селективными растворителями, однако они образуют водородные связи из-за наличия неподеленных электронных пар атомов серы, не находящихся в сопряжении с двойными связями, с протонодонорными растворителями.

На основе экспериментальных данных о селективности около 40 растворителей по отношению к насыщенным и ароматическим сераорганическим соединениям, исследованной методом газожидкостной хроматографии в цикле работ [25–29], были сделаны следующие выводы [26]:

– растворители селективны при выделении циклических сульфидов (в данной работе – тиофана) и диалкилсульфидов из смесей с алканами;

– апротонные растворители при разделении смеси диизопропилсульфид – толуол предпочтительно экстрагируют толуол, а протонодонорные

Таблица 2. Результаты экстракционной очистки легкого вакуумного газойля*

Параметры экстракции	Характеристика рафината	Лит. ист.
Сырье: фр. 272–458°C, S 1.65 мас. %, N 705 ppm **Содержание аренов, мас. %: моно – 24.6, ди – 18.9, три+ – 1.0. n_D^{20} 1.4985, ρ_4^{20} = 0.8889, ЦИ = 47**		[38]
Экстрагент: N-метилпирролидон		
	В = 68.8 мас. %, S 1.06 мас. %, N – отс.	
(а) *S*/*F* = 1:1, *T* = 40°C, *N* = 1	Содержание аренов, мас. %: моно – 21.6, ди – 8.2, три+ – 0.5; n_D^{20} 1.4810, ρ_4^{20} = 0.876, ЦИ = 50.9	
(б) *S*/*F* = 1.5:1, *T* = 40°C, *N* = 1	В = 63.7 мас. %, S 0.68 мас. %, N – отс. Содержание аренов, мас. %: моно – 20.1, ди – 6.9, три+ – 0.1; n_D^{20} 1.4775, ρ_4^{20} = 0.864, ЦИ = 54.2	
(в) *S*/*F* = 2: 1, *T* = 40°C, *N* = 1	В = 59.1 мас. %, S 0.60 мас. %, N – отс. Содержание аренов, мас. %: моно – 19.6, ди – 5.9, три+ – <0.1; n_D^{20} 1.4755, ρ_4^{20} = 0.859, ЦИ = 55.8	
(г) *S*/*F* = 3:1, *T* = 40°C, *N* = 1	В = 59.1 мас. %, S 0.43 мас. %, N – отс. Содержание аренов, мас. %. моно – 17.1, ди – 4.3, три+ – <0.1; n_D^{20} 1.4735, ρ_4^{20} = 0.855, ЦИ = 57.1	
Экстрагент: N-метилпирролидон–ундекановая фракция: ундекановая фракция/соотношение ундекановая фр./сырье 0.3:1 по массе		
(а) N-Метилпирролидон/F = 1.5:1, *T* = 40°C, *N* = 1	В = 68.1 мас. %, S 0.99 мас. %, N – отс. Содержание аренов, мас. %: моно – 20.2, ди – 9.2, три+ – 0.2	
(б) N-Метилпирролидон/F = 2:1, *T* = 40°C, *N* = 1	В = 64.5 мас. %, S 0.92 мас. %, N – отс. Содержание аренов, мас. %: моно – 21.5, ди – 7.5, три+ – 0.1	
(в) N-Метилпирролидон/F = 3:1, *T* = 40°C, *N* = 1	В = 59.6 мас. %, S 0.78 мас. %, N – отс. Содержание аренов, мас. %: моно – 19.2, ди – 5.9, три+ – 0.1	
Экстрагент: N-метилпирролидон		
(а) S/F = 2:1, *T* = 40°C, *N* = 2 Экстракция в перекрестном токе	В = 46.5 мас. %, S 0.52 мас. %, N – отс. Содержание аренов, мас. %: моно – 15.2, ди – 2.1, три+ – 0.0; n_D^{20} 1.4705, ρ_4^{20} = 0.848, ЦИ = 59.3	
(б) S/F = 2:1, *T* = 40°C, *N* = 3 Экстракция в перекрестном токе	В = 39.6 мас. %, S 0.35 мас. %, N 167 ppm Содержание аренов, мас. %: моно – 10.4, ди – 1.1, три+ – 0.0; n_D^{20} 1.4685, ρ_4^{20} = 0.840, ЦИ = 62.1	
Сырье: фр. 192–539°C (по данным кривой ИТК – истинных температур кипения), S 1.57 мас. %, N 448 ppm **Содержание аренов: 44.5 мас. % n_D^{20} 1.5025, ρ_4^{20} = 0.8889, ЦИ = 46.9**		[39]
Экстрагент: ацетонитрил		
(а) S/F = 1:1, *T* = 25°C, *N* = 1	В = 85.9 мас. %, S 1.33 мас. %, n_D^{20} 1.4955, ρ_4^{20} = 0.885, ЦИ = 47.8	
(б) S/F = 1.5:1, *T* = 25°C, *N* = 1	В = 84.4 мас. %, S 1.26 мас. %, n_D^{20} 1.4935, ρ_4^{20} = 0.873, ЦИ = 50.6	
(в) S/F = 2:1, *T* = 25°C, *N* = 1	В = 79.6 мас. %, S 1.19 мас. %, n_D^{20} 1.4915, ρ_4^{20} = 0.868, ЦИ = 52.0	
(г) S/F = 3:1, *T* = 25°C, *N* = 1	В = 69.9 мас. %, S 0.7 мас. %, n_D^{20} 1.4890, ρ_4^{20} = 0.863, ЦИ = 54.3	
(е) S/F = 2:1 мас., *T* = 25°C, *N* = 2 Экстракция в перекрестном токе	В = 65.6 мас. %, S 0.89 мас. %, n_D^{20} 1.4860, ρ_4^{20} = 0.860, ЦИ = 55.2	
Экстрагент: ацетонитрил–гексан		
Ацетонитрил/гексан/сырье 2.6/0.56/1 мас., *T* = 25°C, *N* = 1	В = 89.0 мас. %, S 1.13 мас. %, n_D^{20} 1.4920, ρ_4^{20} = 0.870, ЦИ = 51.4	

Таблица 2. (*продолжение*)

Параметры экстракции	Характеристика рафината	Лит. ист.
Сырье: фр. 272–458°C, S 1.65 мас. %, N 705 ppm		
Содержание аренов, мас. %: моно – 24.6, ди – 18.9, три+ – 1.0, n_D^{20} 1.4985, ρ_4^{20} = 0.8889, ЦИ = 47		
Экстрагент: N,N-диметилформамид		
(а) S/F = 1:1 мас., *T* = 40°C, *N* = 4	В = 79.2 мас. %, S 0.95 мас. %, n_D^{20} 1.4905, ρ_4^{20} = 0.8750	
(б) *S*/*F* = 1.7:1 мас.,, *T* = 40°C, *N* = 4	В = 69.2 мас. %, S 0.73 мас. %, n_D^{20} 1.4865, ρ_4^{20} = 0.8729	
(в) *S*/*F* = 2.5:1 мас., *T* = 40°C, *N* = 4	В = 65.0 мас. %, S 0.57 мас. %, n_D^{20} 1.4850, ρ_4^{20} = 0.8717	
Экстрагент: N-метилпирролидон		
(а) *S*/*F* = 2.58:1 мас., *T* = 40°C, *N* = 4	В = 52.5 мас. %, S 0.43 мас. %, n_D^{20} 1.4690, ρ_4^{20} = 0.8440	
(б) *S*/*F* = 2.97:1 мас., *T* = 40°C, *N* = 4	В = 45.9 мас. %, S 0.35 мас. %, n_D^{20} 1.4680, ρ_4^{20} = 0.8395	
Сырье: фр. 305–390°C, S 1.56 мас. %, N 0.22 мас. %		[40]
Сульфирующиеся соединения – 43.4 мас. %, n_D^{20} 1.4982, ρ_4^{20} = 0.8889		
Экстрагент: N-метилпирролидон–вода 97/3 мас. %		
S/*F* = 3:1 мас., *T* = 30°C, *N* = 5 Противоточная экстракция	В = 60.4 мас. %, S 0.58 мас. %, N 0.12 мас. % Сульфирующиеся соединения – 15.8 мас. %, n_D^{20} 1.4755, ρ_4^{20} = 0.8419	
Экстрагент: N-метилпирролидон–вода (97/3 мас. %)–пентан		
S/*F* = 5:1 мас., Пентан/*F* = 1:1 мас., *T* = 30°C, *N* = 5 Противоточная экстракция	В = 66.2 мас. %, S 0.60 мас. %, N 0.08 мас. % Сульфирующиеся соединения – 17.1 мас. %, n_D^{20} 1.4780, ρ_4^{20} = 0.8428	
Сырье: фр. 270–380°C, S 1.40 мас. %, N 0.1 ppm		
Сульфирующиеся соединения – 32.5 мас. %, n_D^{20} 1.4919, ρ_4^{20} = 0.8841		
Экстрагент: N,N-диметилацетамид–вода (97/3 мас. %)–пентан		
S/*F* = 5:1 мас. Пентан/*F* = 1:1 мас., *T* = 30°C, *N* = 5 Противоточная экстракция	В = 77.2 мас. %, S 0.45 мас. %, N 0.04 мас. % Сульфирующиеся соединения – 13.7 мас. %, n_D^{20} 1.4752, ρ_4^{20} = 0.8540	[41]
Экстрагент: N,N-диметилацетамид–вода (97/3 мас. %), неполярный растворитель гептан–толуол (99/1 мас. %)		
S/*F* = 5:1 мас. Неполярный растворитель/*F* = 0.5:1 мас., *T* = 50°C, *N* = 5	В = 70.3 мас. %, S 0.37 мас. %, N 0.05 мас. % Сульфирующиеся соединения – 9.5 мас. %, n_D^{20} 1.4710, ρ_4^{20} = 0.8440	

* Обозначения в табл. 2, 4–7: В – выход рафината; S – содержание серы, мас. % или ppm; N – содержание азота, ppm или мас. %; ЦИ – цетановый индекс (определяется не всегда); *S*/*F* – соотношение растворитель/сырье; *N* – число теоретических ступеней экстракции; экстракция в перекрестном токе проводится на каждой ступени чистым экстрагентом, а противоточная экстракция – экстрактной фазой следующей ступени, при этом сырье и экстрагент подаются противотоком.

растворители (фенол, крезолы, хлорфенол) селективны по отношению к диалкилсульфидам;

– селективность большинства растворителей к системе тиофан–толуол низкая, за исключением протонодонорных экстрагентов – фенола, анилина, фурфурилового спирта;

– ароматические растворители (фенол) селективнее насыщенных аналогов (циклогексанол) при разделении тиацикланов и аренов;

– селективность растворителей-гомологов к сераорганическим соединениям снижается с увеличением числа углеродных атомов в молекулах растворителей.

Отмечается корреляция между селективностью растворителей по отношению к системам гептан–2-метилтиофен и гептан–толуол [28]. При одинаковом числе углеродных атомов в молекулах сераорганических соединений величины коэффициентов активности изменяются в ряду [29]: диалкилсульфид > алкилмеркаптан > тиофан > тиофен.

Таким образом, наиболее трудноудаляемые сераорганические соединения при экстракционной

очистке нефтяных фракций – диалкилсульфиды; наиболее легко при использовании апротонных растворителей, селективных по отношению к аренам, экстрагируются гомологи и бензологи тиофена; при использовании протонодонорных растворителей типа фенола возможно экстракционное удаление тиацикланов и диалкилсульфидов.

В последние 20 лет в качестве экстрагентов при разделении смесей органических веществ и очистке нефтепродуктов исследованы так называемые глубоко эвтектические растворители (deep eutectic solvents, DESs) [30–36] – эвтектические смеси двух или более соединений, в которых присутствуют доноры и акцепторы водородных связей. Их преимущества по сравнению с ионными жидкостями – простота получения из относительно дешевого сырья, биоразлагаемость, низкая токсичность.

Распространенные компоненты DESs: хлориды переходных металлов и их гидраты – молочная кислота; хлорид холина–мочевина; четвертичные аммониевые соли–амиды карбоновых кислот и их производные; четвертичные фосфониевые соли–алкилалифатические или алициклические спирты [30–31].

Некоторые DESs проявляют достаточно высокую эффективность при экстракции азот- и сераорганических компонентов из модельных смесей с алканами. Так, степень извлечения хинолина и индола при одноступенчатой экстракции из октана эвтектической смесью триэтиламин–*о*-гидроксибензойная кислота при массовом отношении к сырью 1:1 и температуре экстракции 30°C составила 95.3 и 92.7% соответственно [32]. Степень извлечения пиридина и карбазола при одноступенчатой экстракции из гептана системой хлорид холина–гликолевая кислота (мольное отношение компонентов 1:1) при 35°C и массовом отношении к сырью 1:1 около 100 и 80.4% соответственно [35]. Эффективны при экстракции пиридина также следующие DESs: хлорид холина – малоновая кислота (или фенилуксусная, фенилпропионовая кислоты), глицерин – лимонная кислота – степень извлечения пиридина более 96%. Однако степень извлечения карбазола, не являющегося сильным органическим основанием, как правило, ниже, чем при использовании N,N-диметилформамида или диметилсульфоксида [35, 36].

Эффективность экстракции сераорганических соединений ниже, чем азотистых оснований. Так, при использовании DES-растворителя бромид метилтрифенилфосфония–триэтиленгликоль (мольное соотношение компонентов 1:4 при экстракции из гептана при 25°C и массовом отношении экстрагент : сырье = 1:1) степень извлечения составляет для толуола, тиофена и хинолина 7.5, 32.7 и 89.9% соответственно [37]. Степень извлечения хинолина и тиофена выше, а толуола ниже, чем при использовании триэтиленгликоля.

Обзор литературных источников по экстракции тиофена, бензотиофена, дибензотиофена, 4,6-диметилдибензотиофена, 4-метилдибензотиофена с использованием различных DESs приведен в работе [34].

ЭКСТРАКЦИОННАЯ ОЧИСТКА ЛЕГКОГО ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ

Легкий вакуумный газойль ООО «ПО «Киришинефтеоргсинтез», экстракционная очистка которого исследована в работе [38], характеризуется содержанием серы, превышающим требования к судовым топливам для открытых акваторий в 3.3 раза, и достаточно высоким началом кипения, позволяющим использовать для экстракционной очистки не только N,N-диметилформамид, но и N-метилпирролидон (табл. 2). Даже при одноступенчатой экстракции этого образца сырья N-метилпирролидоном при массовом отношении экстрагента к газойлю 3:1 содержание серы в рафинате снижено в 3.8 раза, содержание бициклоаренов – в 4.4 раза, практически полностью удаляются полиароматические УВ, на порядок снижается содержание азота. Эффективное удаление ароматических УВ и гетероциклических соединений приводит к увеличению цетанового индекса на 10 пунктов.

Основной недостаток экстракционной очистки легкого вакуумного газойля N-метилпирролидоном – невысокий выход рафината. При использовании экстракционной системы N-метилпирролидон–ундекановая фракция выход рафината возрастает, но снижается его качество, поскольку в нем остается больше сераорганических соединений.

Поскольку степень извлечения экстрагируемых компонентов во многом зависит от кратности и

направления движения растворителя в процессе экстракции, проведение двух- и трехступенчатой экстракционной очистки газойля в перекрестном токе позволяет снизить массовое соотношение N-метилпирролидона к сырью до 2:1 с получением рафината, практически удовлетворяющего требованиям к судовым топливам, но с низким отбором рафината. Использование менее эффективного, по сравнению с N-метилпирролидоном, ацетонитрила даже при трехступенчатой экстракции в перекрестном токе при том же отношении экстрагент: сырье 2:1 не приводит к снижению содержания серы в рафинате до требующегося уровня – 0.5 мас. % [39].

При противоточной экстракционной очистке легкого вакуумного газойля N,N-диметилформамидом в роторно-дисковом экстракторе, соответствующем по эффективности четырем теоретическим ступеням контакта, при массовом отношении экстрагент:сырье = 2.5:1 содержание серы снижается до 0.57, а при близком отношении N-тилпирролидона до 0.43 мас. % [40].

Ранее в работе [41] была проведена очистка более узкокипящей фракции легкого вакуумного газойля того же нефтеперерабатывающего завода с меньшей температрой конца кипения и содержанием серы. Как известно, чем более узкокипящая фракция подвергается селективной очистке, тем эффективнее процесс экстракции, тем выше качество получаемого рафината, что обусловлено увеличением отношения коэффициентов активности ключевых, наиболее трудно разделяемых компонентов – низкокипящих насыщенных УВ и высококипящих экстрагируемых компонентов [42].

Кроме того, в качестве экстрагентов использовали N-метилпирролидон и N,N-диметилформамид, содержащие для повышения селективности 3 мас. % воды, а также экстракционные системы, включающие неполярный растворитель – *н*-пентан [41]. Как следует из табл. 2, такая пятиступенчатая противоточная экстракция с использованием N,N-диметилацетамида позволяет снизить содержание серы в рафинате до уровня менее 0.5 мас. % при использовании в качестве неполярных растворителей *н*-пентана или смеси *н*-гептана с 1 мас. % толуола, моделирующей состав рафината, получаемого на установках экстракции ароматических УВ из риформата фракции 62–140°C. Несколько менее эффективна экстракционная очистка легкого вакуумного газойля N-метилпирролидоном с 3 мас. % воды и экстракционной системой с *н*-пентаном, однако при их использовании сырье имело повышенную температуру конца кипения и содержало больше серы и сульфирующихся соединений – аренов и гетероциклических компонентов ароматического характера.

Эффективность тех же растворителей – ацетонитрила, N,N-диметилформамида и N-метилпирролидона при экстракционной очистке легкого вакуумного газойля исследована также в работе [43]. Газойль, использованный в этой работе, характеризуется невысоким содержанием серы, но, судя по сравнительно высокой плотности и низкому значению цетанового индекса, – повышенным содержанием ароматических углеводородов. При массовом соотношении растворителей к сырью от 1:1 до 2,5:1 и числе ступеней экстракции при N = 1, 2 и. Лучшие результаты экстракционной очистки растворителями при 50°C и массовых соотношениях к сырью 2,5:1 представлены в табл. 3.

Как следует из данных табл. 3, наименьшее содержание серы и максимальное увеличение ЦИ рафината по сравнению с сырьем – на 20.5 пунктов достигается при использовании N-метилпирролидона; однако выход рафината при этом наименьший. Необходимо отметить, что низкий выход рафината при использовании всех экстрагентов объясняется тем, что трехступенчатая экстракция проводилась в перекрестном токе. При противоточной экстракции, обычно применяемой в промышленности, выход рафината должен повыситься, однако качество его снизится. Рафинаты экстракционной очистки малосернистого легкого вакуумного газойля N-метилпирролидоном и N,N-диметилформамидом соответствуют по содержанию серы судовым топливам, применяющимся не только в открытых акваториях, но и в районах контроля отработавших газов, что обусловлено невысоким содержанием серы в сырье.

ЭКСТРАКЦИОННАЯ ОЧИСТКА ТЯЖЕЛОГО ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ

Экстракционная очистка тяжелого вакуумного газойля с целью получения судового топлива – более сложная проблема, чем очистка легкого. С утяжелением фракционного остава возрастает содер-

Таблица 3. Характеристика сырья и рафинатов трехступенчатой экстракционной очистки растворителями – ацетонитрилом, N-метилпирролидоном, N,N-диметилформамидом

Свойства	Сырье	Рафинаты экстракционной очистки		
		ацетонитрил	N-метилпирролидон	N,N-диметилформамид
Содержание серы, ppm	2157	1007	543	575
Выход рафината, мас. %	–	44.8	38.5	40.6
Плотность при 15°C, кг/м^3	926	879	842	851
Фракционный состав (ASTM D86), °C:				
н.к.	178	173	171	170
10 об. %	214	208	202	205
50 об. %	256	252	247	249
65 об. %	269	266	261	263
90 об. %	306	301	300	298
к.к.	326	319	317	318
Вязкость при 20°C, сСт	5.94	6.03	6.09	6.07
$T_{заст}$, °C	–33	–27	–24	–24
Цетановый индекс	24.5	34.9	45.0	42.6

жание серы и азота, молекулы гетероциклических компонентов и аренов имеют более длинные алкильные заместители или насыщенные циклы, которые труднее экстрагируются из-за повышенных коэффициентов активности в полярных растворителях.

Содержание серы в тяжелом газойле ООО «ПО Киришнефтеоргсинтез», результаты экстракционной очистки которого представлены в табл. 4, превышает допустимый уровень в судовых топливах (0.5 мас. %) в 3.44 раза. Использованное в работах [40, 44] сырье характеризуется также высоким содержанием сульфирующихся соединений и низким цетановым индексом.

Одноступенчатая экстракция тяжелого вакуумного газойля N-метилпирролидоном позволяет значительно снизить содержание сульфирующихся соединений и, как следствие, повысить цетановый индекс, но содержание серы в рафинате даже при массовом соотношении экстрагента к сырью 3:1 снижается лишь до 1 мас. % при выходе рафинате около 50 мас. %. Выход рафината повышается при использовании экстракционной системы N-метилпирролидон–ундекановая фракция, но содержание серы в рафинате при этом повышается [44]. Ундекан образует с N-метилпирролидоном азеотроп с температурой кипения 179°C, что должно облегчить его регенерацию и снизить опасность термического разложения и гидролиза N-метилсукцинимида – продукта окисления N-метилпирролидона с образованием коррозионноактивной янтарной кислоты [47].

При очистке тяжелого вакуумного газойля в роторно-дисковом экстракторе эффективностью около четырех теоретических ступеней для снижения вязкости системы и повышения КПД контактных устройств в качестве неполярного растворителя в составе экстракционной системы с N-метилпирролидоном вместо ундекановой фракции можно использовать рафинат установки бензольного риформинга. В результате экстракционной очистки этой экстракционной системой получен рафинат с содержанием серы 0.57 мас. %. Степень извлечения сернистых соединений составила 83.7 мас. %, азотсодержащих компонентов – 93.8 мас. % [40]. Содержание серы в рафинате несколько выше требуемого экологического уровня, однако смешением рафинатов, полученных из легкого и тяжелого вакуумных газойлей, можно обеспечить содержание серы в судовом топливе 0.5 мас. %.

Ранее [45] пятиступенчатой противоточной экстракцией в системе термостатированных делительных воронок по методике [48], моделирующей противоточную экстракцию, из тяжелого вакуумного газойля с меньшим содержанием серы и сульфирующихся соединений получен рафинат с тем же

Таблица 4. Результаты экстракционной очистки тяжелого вакуумного газойля

Параметры экстракции	Характеристика рафината	Лит. ист.
Сырье: фр. 347–500°C, S 1.72 мас. %, N 1290 ppm		
Сульфирующиеся соединения – 51.5 мас. %, n_D^{20} 1.5000, ρ_4^{20} = 0.9134, ЦИ = 37		
Экстрагент: N-метилпирролидон		
(а) *S*/*F* = 1:1 мас. *T* = 40°C, *N* = 1	В = 84.5 мас. %, S 1.40 мас. %, сульфирующихся соединений – 39.3 мас. %, n_D^{20} 1.4960, ρ_4^{20} = 0.89, ЦИ = 46.8	
(б) *S*/*F* = 1.5:1 мас., *T* = 40°C, *N* = 1	В = 71.9 мас. %, S 1.33 мас. %, сульфирующихся соединений – 36.8 мас. %, n_D^{20} 1.4809, ρ_4^{20} = 0.885, ЦИ = 49.2	
(в) *S*/*F* = 2:1 мас. *T* = 40°C, *N* = 1	В = 54.9 мас. %, S 1.28 мас. %, сульфирующихся соединений – 33.6 мас. %, n_D^{20} 1.4775, ρ_4^{20} = 0.880, ЦИ = 50.1	
(г) *S*/*F* = 3:1 мас., *T* = 40°C, *N* = 1	В = 49.5 мас. %, S 1.01 мас. %, сульфирующихся соединений – 32.3 мас. %, n_D^{20} 1.4761, ρ_4^{20} = 0.876, ЦИ = 52.1	
(д) *S*/*F* = 2:1 мас., *T* = 40°C, *N* = 2 Экстракция в перекрестном токе	В = 49.3 мас. %, S 1.07 мас. %, сульфирующихся соединений – 28.6 мас. %, n_D^{20} 1.4720, ρ_4^{20} = 0.869, ЦИ = 53.5	
(е) *S*/*F* = 2:1 мас., *T* = 40°C, *N* = 3 Экстракция в перекрестном токе	В = 35.5 мас. %, S 0.95 мас. %, сульфирующихся соединений – 21.2 мас. %, n_D^{20} 1.4680, ρ_4^{20} = 0.863, ЦИ = 55.3	[44]
Экстрагент: N-метилпирролидон–ундекановая фракция		
(а) N-Метилпирролидон/*F* = 1.5:1 мас. фр. C_{11}/*F* = 0.3:1 мас., *T* = 40°C, *N* = 1	В = 80.7 мас. %, S 1.30 мас. %, сульфирующихся соединений – 42.7 мас. %, n_D^{20} 1.4930, ρ_4^{20} = 0.8867	
(б) N-Метилпирролидон/*F* = 2:1 мас. фр. C_{11}/*F* = 0.3:1 мас., *T* = 40°C, *N* = 1	В = 65.7 мас. %, S 1.21 мас. %, сульфирующихся соединений – 32.2 мас. %, n_D^{20} 1.4905, ρ_4^{20} = 0.8762	
(в) N-Метилпирролидон/*F* = 3:1 мас. фр. C_{11}/*F* = 0.3:1 мас., *T* = 40°C, *N* = 1	В = 59.9 мас. %, S 0.97 мас. %, сульфирующихся соединений – 21.1 мас. %, n_D^{20} 1.4860, ρ_4^{20} = 0.8631	
Экстрагент: N-метилпирролидон–рафинат бензольного риформинга (РБР)		
(а) N-Метилпирролидон/*F* = 2:1 мас. РБР/*F* = 0.5:1 мас., *T* = 40 °C, *N* = 2 Экстракция в перекрестном токе	В = 43.1 мас. %, S 0.75 мас. %, n_D^{20} 1.4825, ρ_4^{20} = 0.8774	
(б) N-Метилпирролидон/*F* = 2:1 мас. РБР/*F* = 0.5:1 мас., *T* = 40 °C, *N* = 3 Экстракция в перекрестном токе	В = 35.6 мас. %, S 0.49 мас. %, n_D^{20} 1.4755, ρ_4^{20} = 0.8678	
(в) N-Метилпирролидон/РБР/*F* = 2.95/0.47/1 мас., *T* = 40°C, *N* = 4 Противоточная экстракция	В = 52.5 мас. %, S 0. 61 мас. %, N 197 ppm, n_D^{20} 1.4779, ρ_4^{20} = 0.8585	
(г) N-Метилпирролидон/РБР/*F* = 3.28/0.86/1 мас., *T* = 40°C, *N* = 4 Противоточная экстракция	В = 45.9 мас. %, S 0.57 мас. %, N 170 ppm, n_D^{20} 1.4750, ρ_4^{20} = 0.8511	[40]
Сырье: фр. 350–532°C, S 1.38 мас. %, N 0.24 мас. %, n_D^{30} 1.5018, ρ_4^{30} = 0.892. Сульфирующиеся соединения – 47.6 мас. %		
Экстрагент: N-метилпирролидон–вода (97/3 мас. %). Неполярный растворитель – гептан–толуол (99/1 мас. %)		[45]
S/*F* = 5:1 мас. Неполярный растворитель/*F* = 0.5:1 мас., *T* = 30°C, *N* = 5 Противоточная экстракция	В = 60.0 мас. %, S 0.57 мас. %, N 0.1 мас. %, сульфирующихся соединений – 22.6 мас. %, n_D^{20} 1.4701, ρ_4^{20} = 0.846	

Таблица 4. (*продолжение*)

Параметры экстракции	Характеристика рафината	Лит. ист.
Экстрагент: N,N-диметилацетамид–вода (97/3 мас. %). Неполярный растворитель – гептан–толуол (99/1 мас. %)		
S/*F* = 5:1 мас. Неполярный растворитель/*F* = 0.5:1 мас., *T* = 30°C, *N* = 5 Противоточная экстракция	B = 67.3 мас. %, S 0.76 мас. %, N 0.09 мас. %, сульфирующихся соединений – 27.0 мас. %, n_D^{20} 1.4858, ρ_4^{20} = 0.8620	[46]
Сырье: фр. 350–532°C, S 1.34 мас. %, N 0.24 мас. %, n_D^{50} 1.5032, ρ_4^{50} = 0.894 Содержание сульфирующихся соединений – 47.6 мас. %		
Экстрагент: фурфурол–вода (99/1 мас. %)		
Неполярный растворитель – гептан		
(а) *S*/*F* = 2:1 мас. Гептан/*F* = 0.5:1 мас., *T* = 60°C, *N* = 5 Противоточная экстракция	B = 80.3 мас. %, S 1.10 мас. %, n_D^{20} 1.4886, ρ_4^{20} = 0.871	
(б) *S*/*F* = 3:1 мас. Гептан/*F* = 0.5:1 мас., *T* = 60°C, *N* = 5 Противоточная экстракция	B = 75.3 мас. %, S 1.04 мас. %, n_D^{20} 1.4882, ρ_4^{20} = 0.865	
Экстрагент: 2-метоксиэтанол – вода (99/1мас. %)		
Неполярный растворитель – гептан		
S/*F* = 4:1 мас. Гептан/*F* = 0.6:1 мас., *T* = 60°C, *N* = 5 Противоточная экстракция	B = 79.7 мас. %, S 1.11 мас. %, n_D^{20} 1.4950, ρ_4^{20} = 0.872	
Экстрагент: ацетонитрил–пентан (1:0.8 мас.)		[46]
(а) *S*/*F* = 0.5:1 мас., *T* = 25°C, *N* = 4	B = 76.5 мас. %, S 0.075 мас. %, сульфирующихся соединений – 11 мас. %, ρ_4^{20} = 0.820	
(б) *S*/*F* = 0.6:1 мас., *T* = 25°C, *N* = 4	B = 78.0 мас. %, S 0.08 мас. %, сульфирующихся соединений – 12 мас. %, ρ_4^{20} = 0.822	
(в) *S*/*F* = 0.8:1 мас., *T* = 25°C, *N* = 4	B = 79.2 мас. %, S 0.09 мас. %, сульфирующихся соединений – 14 мас. %, ρ_4^{20} = 0.823	
(г) *S*/*F* = 1.0:1 мас., *T* = 25°C, *N* = 4	B = 80.0 мас. %, S 0.09 мас. %, сульфирующихся соединений – 16.2 мас. %, ρ_4^{20} = 0.824	
(д) *S*/*F* = 0.5:1 мас., *T* = 25°C, *N* = 3	B = 77.1 мас. %, S 0.06 мас. %, сульфирующихся соединений – 10.2 мас. %, ρ_4^{20} = 0.821	
(е) *S*/*F* = 0.9:1 мас., *T* = 25°C, *N* = 3	B = 77.8 мас. %, S 0.08 мас. %, сульфирующихся соединений – 13.5 мас. %,ρ_4^{20} = 0.823	
(ж) *S*/*F* = 1.5:1 мас., *T* = 25°C, *N* = 3	B = 78.5 мас. %, S 0.10 мас. %, сульфирующихся соединений – 15.0 мас. %, ρ_4^{20} = 0.823	

содержанием серы 0.57 мас. %, но с более высоким выходом – 60 мас. %. Еще больший выход рафината (67.3 мас. %) получен при тех же параметрах процесса с использованием экстракционной системы N,N-диметилацетамид–вода–гептан–толуол, но с более высоким содержанием серы.

Высокий выход рафината получается и при пятиступенчатой противоточной экстракции с фур-

фуролом и 2-метоксиэтанолом в присутствии неполярных растворителей [46], но из-за меньшей растворяющей способности этих экстрагентов по сравнению с N-метилпирролидоном и N,N-диметилацетамидом в рафинатах остается больше сернистых соединений.

Таким образом, многоступенчатой противоточной экстракционной очисткой легкого и тяжелого вакуумных газойлей сернистых нефтей N,N-диметилформамидом и N-метилпирролидоном можно снизить содержание серы в рафинатах в 3–5 раз, повысить цетановый индекс на 10–15 пунктов и получить компоненты судового топлива с содержанием серы менее 0.5 мас. %, однако массовое отношение экстрагент : сырье должно быть достаточно большим (2.5–3.0) : 1.

ЭКСТРАКЦИОННАЯ ОЧИСТКА ГАЗОЙЛЯ ВИСБРЕКИНГА И СМЕСЕЙ НА ЕГО ОСНОВЕ

Газойли термодеструктивных процессов переработки тяжелого нефтяного сырья, в том числе получаемые на установках висбрекинга, характеризуются значительно более низким качеством по сравнению с прямогонными средними дистиллятными фракциями. Парафиновые УВ крекируются с образованием сравнительно низкомолекулярных алканов и алкенов. Нафтеновые и ароматические УВ, а также гетероциклические сера- и азотсодержащие соединения с длинными алкильными заместителями крекируются прежде всего так, что боковые цепи укорачиваются до метильных или этильных групп. При этом гомологи полициклоаренов, дибензотиофена, бензотиофена, индола, хинолина, карбазола концентрируются в средних дистиллятных газойлевых фракциях [49]. При крекинге образуются и голоядерные соединения ароматического характера, о чем свидетельствует повышение доли атомов водорода при атомах углерода ароматических циклов [50].

Азотистые соединения промотируют полимеризацию непредельных УВ, усиливают смолообразование, дезактивируют кислотные центры катализаторов гидроочистки. Смолы и полиароматические УВ ускоряют закоксовывание катализаторов гидрогенизационных процессов.

В ООО «ПО Киришинефтеоргсинтез» в качестве сырья установки висбрекинга, построенной по технологии фирмы Shell, используется гудрон комплекса гидрокрекинга, который нагревается в печи и выдерживается в выносной реакционной камере (сокинг-камере) 10–15 мин при температуре 450°C с большим временем контакта. Выход газойля висбрекинга составляет около 10 мас. % от массы гудрона [51]. С учетом сравнительно невысокого начала кипения газойля в качестве селективного растворителя для экстракционной очистки был выбран N,N-диметилформамид. Содержание серы в газойле висбрекинга выше допустимого в судовом топливе, использующемся в открытых акваториях, в 3.8 раза (табл. 5). При одноступенчатой экстракционной очистке газойля при массовом соотношении N,N-диметилформамида к сырью 1:1 степень извлечения сернистых, азотистых компонентов и полиароматических углеводородов составляет 46.3, 52.5 и 71.0 мас. % соответственно.

Однако и четырехступенчатая противоточная экстракция при массовом отношении N,N-диметилформамид: сырье = 0.75 :1 не позволяет снизить содержание серы в рафинате до требующегося уровня для судовых топлив [52] (опыт (ж)). Экстраполяцией экспериментальной зависимости содержания серы в рафинате от массового отношения экстрагент: сырье (S/F) найдено, что оно должно быть повышено до 0.9:1 мас. при четырехступенчатой противоточной экстракции. Это соотношение ниже в 3–4 раза необходимого соотношения N,N-диметилформамида или N-метилпирролидона при экстракционной очистке прямогонных легкого и тяжелого вакуумных газойлей, несмотря на более высокое содержание серы в газойле висбрекинга. По степени извлечения при четырехступенчатой противоточной экстракции и массовом отношении N,N-диметилформамида к сырью 0.75:1 (мас. %) экстрагируемые компоненты располагаются в следующий ряд: азотсодержащие соединения (89.6) > полиароматические УВ (87.8) > сераорганические соединения (76.5) > моноароматические УВ (60.3) > непредельные УВ (46.4). Этот ряд согласуется с результатами экстракции компонентов из модельных смесей с *н*-ундеканом, приведенными в табл. 1.

При пятиступенчатой противоточной экстракции смеси газойля висбрекинга и каталитического крекинга с меньшим содержанием серы с использованием экстракционной системы

Таблица 5. Результаты экстракционной очистки газойля висбрекинга и смесей на его основе

Параметры экстракции	Характеристика рафината	Лит. ист.
Сырье: фр. 191–332°C, S 1.896 мас. %, N 380 ppm, ПАУ 10.0 мас. %, n_D^{20} 1.4815, ρ_4^{20} = 0.8566		
Экстрагент: N,N-диметилформамид		
(а) *S*/*F* = 0.4 : 1, *T* = 50°C, *N* = 1	В = 86.4 мас. %, S 1.570 мас. %, N 308 ppm, ПАУ 4.8 мас. %,	[51]
(б) *S*/*F* = 0.5 : 1, *T* = 50°C, *N* = 1	В = 82.4 мас. %, S 1.500 мас. %, N 288 ppm, ПАУ 4.7 мас. %, n_D^{20} 1.4710, ρ_4^{20} = 0.8470	
(в) *S*/*F* = 0.75 : 1, *T* = 50°C, *N* = 1	В = 79.04 мас. %, S 1.320 мас. %, N 239 ppm, ПАУ 3.9 ppm, n_D^{20} 1.4675, ρ_4^{20} = 0.8415	[52]
(г) *S*/*F* = 1 : 1, *T* = 50°C, *N* = 1	В = 78.4 мас. %, S 1.300 мас. %, N 230 ppm, ПАУ 3.7 мас. %, n_D^{20} 1.4660, ρ_4^{20} = 0.8390	
(д) *S*/*F* = 0.4 : 1 Противоточная экстракция *T* = 40°C, *N* = 4	В = 75.6 мас. %, S 1.31 мас. %, N 90 ppm, ПАУ 4.4 мас. %, n_D^{20} 1.4650, ρ_4^{20} = 0.8314	
(е) *S*/*F* = 0.5 : 1 Противоточная экстракция *T* = 40°C, *N* = 4	В = 73.1 мас. %, S 1.06 мас. %, N 87 ppm, ПАУ 3.7 мас. %, n_D^{20} 1.4640, ρ_4^{20} = 0.8287	
(ж) *S*/*F* = 0.75 : 1 Противоточная экстракция *T* = 40°C, *N* = 4	В = 60.9 мас. %, S 0.731 мас. %, N 665 ppm, ПАУ 2.0 мас. %, n_D^{20} 1.4625, ρ_4^{20} = 0.8222	
Сырье: смесь газойля висбрекинга и легкого газойля каталитического крекинга (70/30 мас. %), н.к. 160°C, T_{50} = 224°C, T_{90} = 310°C, S 0.81 мас. % Сульфирующиеся соединения – 42.3 мас. %, n_D^{20} 1.4912, ρ_4^{20} = 0.868, ЦИ = 36.3		[53]
Экстрагент: N,N-диметилформамид–гексан (75/25 мас. %)		
(а) ДМФА/*F* = 0.5 : 1 мас. гексан/*F* = 0.17 : 1 мас. *T* = 40°C, *N* = 5 Противоточная экстракция	В = 66.5 мас. %, S 0.50 мас. %, сульфирующихся соединений – 23.6 мас. %, n_D^{20} 1.461, ρ_4^{20} = 0.820, ЦИ = 51.1	
(б) ДМФА/*F* = 0.75 : 1 мас. гексан/*F* = 0,25 : 1 мас. *T* = 40°C, *N* = 5 Противоточная экстракция	В = 59.5 мас. %, S 0.38 мас. %, сульфирующихся соединений – 20.6 мас. %, n_D^{20} 1.4585, ρ_4^{20} = 0.811, ЦИ = 53.1	
Сырье: смесь газойля висбрекинга и легкого газойля каталитического крекинга (30/70 мас. %), S 1.270 мас. %, N 341 ppm, содержание аренов, мас. % :моно – 20.22, ди – 11.00, tri ±0.11, n_D^{20} 1.4782, ρ_4^{20} = 0.8596		[54]
Экстрагент: N,N-диметилформамид		
(а) *S*/*F* = 1 : 1 мас. *T* = 40°C, *N* = 4	В = 86.0 мас. %, S 0.947 мас. %, N 101 ppm, содержание аренов, мас. %: моно – 17.82, ди – 6.19, три+ – 0.05, n_D^{20} 1.4691, ρ_4^{15} = 0.8445	
(б) *S*/*F* = 1 : 1 мас. *T* = 40°C, *N* = 3 Противоточная экстракция	В = 66.5 мас. %, S 0.512 мас. %, N 24.4 ppm, содержание аренов, мас. %: моно – 11.97, ди – 1.97, три+ – 0.01, n_D^{20} 1.4600, ρ_4^{15} = 0.8298	
(в) *S*/*F* = 1 : 1 мас. *T* = 40°C, *N* = 3 Противоточная экстракция	В = 75.3 мас. %, S 0.600 мас. %, N 36.1 ppm, содержание аренов, мас. %: моно – 15.5, ди – 2.8, три+ – 0.01, n_D^{20} 1.4628, ρ_4^{15} = 0.8350	
Сырье: фр. 160–234°C, S 1.588 мас. %, N 244 ppm		[55]
Экстрагент: фенол–вода (90/10 мас. %)		
S/*F* = 2/1 мас. *T* = 45°C, *N* = 5 Противоточная экстракция	В = 80.4 мас. %, S 0.38 мас. %, N 31 ppm, n_D^{20} 1.445, ρ_4^{20} = 0.7936, ЦИ = 49.5	
Сырье: фр. 234–340°C, S 2.02 мас. %		
Экстрагент: N-метилпирролидон–вода (99/1 мас. %)		
S/*F* = 1 : 1 мас. *T* = 40°C, *N* = 5 Противоточная экстракция	В = 64.0 мас. %, S 0.58 мас. %, N 78 ppm, n_D^{20} 1.455, ρ_4^{20} не определялось	

N,N-диметилформамид–гексан получен рафинат с высоким ЦИ, удовлетворяющий требованиям к судовым топливам по содержанию серы [53] (опыты (а), (б)).

Экстракционная очистка смеси газойля висбрекинга с 70 мас. % атмосферного газойля менее эффективна: и при одноступенчатой экстракции, и при трехступенчатой противоточной экстракции содержание серы в рафинате при массовом соотношении N,N-диметилформамида к сырью 1:1 превышает 0.5 мас. %. Лишь при трехступенчатой экстракции в перекрестном токе требование по содержанию серы в судовом топливе почти выполняется [54]. В легком газойле присутствуют насыщенные сераорганические соединения и гетероциклические компоненты (производные тиофена и бензотиофена) с длинными алкильными заместителями, которые экстрагируются с низкой степенью извлечения.

Экстракционную очистку газойля висбрекинга ООО «ПО ЛУКОЙЛ – Нижегороднефтеоргсинтез» проводили после его разделения на легкую (160–234°C) и тяжелую (234–340°C) фракцию. Легкую фракцию с повышенным содержанием насыщенных сераорганических соединений очищали экстракцией водным фенолом, высокоселективным по отношению к диалкилсульфидам и тиацикланам, а тяжелую фракцию – апротонным растворителем, селективным по отношению к гетероциклическим компонентам ароматического характера. Смешением полученных рафинатов получен рафинат с высоким цетановым индексом, удовлетворяющий требованиям к судовым топливам по содержанию серы [55].

Таким образом, многоступенчатой экстракционной очисткой газойля висбрекинга N,N-диметилформамидом или N-метилпирролидоном возможно добиться снижения содержания серы с 1.9 до 0.5 мас. % при меньшем массовом отношении экстрагент : сырье – около 1:1 по сравнению с экстракцией прямогонных вакуумных газойлей.

ЭКСТРАКЦИОННАЯ ОЧИСТКА ЛЕГКОГО ГАЗОЙЛЯ ЗАМЕДЛЕННОГО КОКСОВАНИЯ

Замедленное коксование – один из наиболее быстро развивающихся процессов нефтепереработки: так, в России мощность установок с 2020 г. по 2030г. планируется увеличить на 50% – с 11338 тыс. т/год до 16943 тыс. т/год [56]. При использовании гудрона в качестве сырья кроме кокса, газа и бензиновой фракции образуются легкий и тяжелый газойли замедленного коксования с средним выходом 26 и 23 мас. % соответственно, а из крекинг – остатка выход тяжелого газойля возрастает до 32–35 мас. %[57].

Легкий газойль замедленного коксования по фракционному составу соответствует дизельным фракциям и может перерабатываться на установках гидроочистки для производства дизельного топлива. Однако из-за низкого качества газойлей вторичных процессов их приходится гидрооблагораживать при давлении около 8 МПа, например на проектирующемся комплексе глубокой переработки нефти ПАО «Славнефть – ЯНОС» [58]. Азотистые соединения, содержание которых в газойлях замедленного коксования значительно выше, чем в прямогонных фракциях, являются сильными ингибиторами преобладающей реакции гидрогенолиза алкилбензотиофенов – гидрирования ароматического кольца с последующим разрывом связи C–S [59].

Даже при одноступенчатой экстракционной очистке легкого газойля замедленного коксования с содержанием серы около 1 мас. % N,N-диметилформамидом при его объемном соотношении к сырью 1:1, а при использовании N-метилпирроллидона 0.5:1 может быть получено судовое топливо, практически удовлетворяющее современным экологическим требованиям по содержанию серы (табл. 6) [60]. Менее глубокая сероочистка достигается при экстракции фенолом, содержащим 8 мас. % воды, но выход рафината при этом выше, чем при использовании N,N-диметилформамида или N-метилпирролидона.

При пятиступенчатой противоточной экстракционной очистке того же образца сырья N,N-диметилформамидом для достижения той же степени обессеривания достаточно массовое отношение экстрагента к сырью 0.4–0.5:1 [61].

Высокая эффективность экстракционной сероочистки газойлей замедленного коксования по сравнению с прямогонными вакуумными газойлями, для очистки которых требуется соотношение экстрагентов к сырью почти на порядок более высокое, объясняется тем, что при температуре процесса коксования в печи 490–510°C и последующей

Таблица 6. Результаты экстракционной очистки легкого газойля замедленного коксования

Параметры экстракции	Характеристика рафината	Лит. ист.
Сырье: фр. 171–334°C, S 0.97 мас. %, Сульфирующиеся соединения – 29.0 мас. %, n_D^{20} 1.4742, ρ_4^{20} = 0.837		[60]
Экстрагент: N,N-диметилформамид		
(а) *S*/*F* = 0.5 : 1 мас. *T* = 20°C, *N* = 1	В = 78.4 мас. %, S 0.54 мас. %, сульфирующихся соединений – 22 мас. %, n_D^{20} 1.4635, ρ_4^{20} = 0.819	
(б) *S*/*F* = 0.75 : 1 мас. *T* = 20°C, *N* = 1	В = 76.2 мас. %, S 0.52 мас. %, сульфирующихся соединений – 20 мас. %, n_D^{20} 1.4622, ρ_4^{20} = 0.818	
(в) *S*/*F* = 1 : 1 мас. *T* = 20°C, *N* = 1	В = 74.7 мас. %, S 0.50 мас. %, сульфирующихся соединений – 18 мас. %, n_D^{20} 1.4611, ρ_4^{20} = 0.817	
Экстрагент: фенол–вода (92/8 мас. %)		
(а) *S*/*F* = 0.5 : 1 мас. *T* = 20°C, *N* = 1	В = 85.3 мас. %, S 0.69 мас. %, сульфирующихся соединений – 25 мас. %, n_D^{20} 1.4668, ρ_4^{20} = 0.828	
(б) *S*/*F* = 0.75 : 1 мас. *T* = 20°C, *N* = 1	В = 83.3 мас. % S 0.60 мас. %, сульфирующихся соединений – 23 мас., n_D^{20} 1.4646, ρ_4^{20} = 0.820	
(в) *S*/*F* = 1 : 1 мас. *T* = 20°C, *N* = 1	В = 80.9 мас. %, S 0.54 мас. %, сульфирующихся соединений – 22 мас. %, n_D^{20} 1.4628, ρ_4^{20} = 0.816	
Экстрагент: N-метилпирролидон		
S/*F* = 0.5 : 1 мас. *T* = 20°C, *N* = 1	В = 76.7 мас. %, S 0.51 мас. %, сульфирующихся соединений – 21 мас. %, n_D^{20} 1.4630, ρ_4^{20} = 0.812	
Сырье: фр. 171–334°C, S 0. 97 мас. %, сульфирующихся соединений – 29.0 мас. %, n_D^{20} 1.4742, ρ_4^{20} = 0.837, ЦИ = 49.5		[61]
Экстрагент: N,N-диметилформамид		
(а) *S*/*F* = 0.4 : 1 мас. *T* = 40°C, *N* = 5 Противоточная экстракция	В = 83.5 мас. %, S 0.51 мас. %, сульфирующихся соединений – 20 мас. %, n_D^{20} 1.4596, ρ_4^{20} = 0.813, ЦИ = 56.4	
(б) *S*/*F* = 0.5 : 1 мас. *T* = 40°C, *N* = 5 Противоточная экстракция	В = 77.5 мас. %, S 0.47 мас. %, сульфирующихся соединений – 15 мас. %, n_D^{20} 1.4563, ρ_4^{20} = 0.809, ЦИ = 57.7	
Сырье: фр. 94–397°C (кривая ИТК), S 1.046 мас. %, N 784 ppm, содержание аренов, мас. %: моно – 19.9, би – 7.01, три+ – 0.45, n_D^{20} 1.4690, ЦИ = 42.5 ρ_4^{20} = 0.8292		[62]
Экстрагент: N,N-диметилформамид		
(а) *S*/*F* = 0.3 : 1 мас. *T* = 40°C, *N* = 1	В = 86.8 мас. %, S 0.960 мас. %, N 404 ppm, содержание аренов, мас. %: моно – 19.5, би – –6.67, три+ – 0.38. n_D^{20} 1.4679, ρ_4^{20} = 0.8177, ЦИ = 46.6	
(б) *S*/*F* = 0.4 : 1 мас. *T* = 40°C, *N* = 1	В = 82.0 мас. %, S 0.885 мас. %, N 377 ppm, содержание аренов, мас. %: моно – 18.8, би – 6.21, три+ – 0.35, n_D^{20} 1.4664, ρ_4^{20} = 0.8156, ЦИ = 47.4	
(в) *S*/*F* = 0.5 : 1 мас. *T* = 40°C, *N* = 1	В = 81.1 мас. %, S 0.831 мас. %, содержание аренов, мас. %: моно – 17.5, би – 5.65, три+ – 0.29, n_D^{20} 1.4654, ρ_4^{20} = 0.8139, ЦИ = 48.1	
(г) *S*/*F* = 0.6 : 1 мас. *T* = 40°C, *N* = 1	В = 77.6 мас. %, S 0.775 мас. %, ЦИ = 48.7	
(д) *S*/*F* = 0.3 : 1 мас. *T* = 40°C, *N* = 2 Противоточная экстракция	В = 69.0 мас. %, S 0.660 мас. %, N 355 ppm, содержание аренов, мас. %: моно – 16.2, би – 4.50, три+ – 0.27	

Таблица 6. (*продолжение*)

Параметры экстракции	Характеристика рафината	Лит. ист.
Сырье: фр. 142–350°C (кривая ИТК), S 0.733 мас. %, N 1912 ppm, содержание аренов, мас. %: моно – 19.4, би – 13.7, три+ – 5.0, n_D^{20} 1,4920, ρ_4^{20} = 0.8613, ЦИ = 41.6		
Экстрагент: N,N-диметилформамид		
(а) *S*/*F* = 0.3 : 1 мас. *T* = 40°C, *N* = 1	В = 85.5 мас. %, S 0.605 мас. %, N 819 ppm, содержание аренов, мас. %: моно – 18.5, би – 11.4, три+ – 4.0, n_D^{20} 1.4860, ρ_4^{20} = 0.8605, ЦИ = 41.9	[63]
(б) *S*/*F* = 0.4 : 1 мас. *T* = 40°C, *N* = 1	В = 71.8 мас. %, S 0.559 мас. %, N 697 ppm, содержание аренов, мас. %: моно – 18.9, би – 10.5, три+ – 2.8, n_D^{20} 1.4810, ρ_4^{20} = 0.8542, ЦИ = 43.8	
(в) *S*/*F* = 0.5 : 1 мас. *T* = 40°C, *N* = 1	В = 64.9 мас. %, S 0.521 мас. %, содержание аренов, мас. %: моно – 17.7, би – 9.8, три+ – 2.86, n_D^{20} 1.4785, ρ_4^{20} = 0.8421, ЦИ = 47.8	
(г) *S*/*F* = 0.4 : 1 мас. *T* = 40°C, *N* = 4 Экстракция в перекрестном токе	В = 75.1 мас. %, S 0.452 мас. %, N 305 ppm, содержание аренов, мас. %: моно – 17.6, би – 8.9, три+ – 2.16, n_D^{20} 1.4745, ρ_4^{20} = 0.8256, ЦИ = 53.5	
Сырье: фр. 196–348°C, S 0.23 мас. %, сульфирующихся соединений – 25.5 мас. %, ρ_4^{20} = 0.8421, ЦИ = 41		
Экстрагент: ацетонитрил–пентан (1 : 0.8 мас.)		
(а) *S*/*F* = 0.5 : 1 мас. *T* = 25°C, *N* = 4	В = 76.5 мас. %, S 0.075 мас. %, сульфирующихся соединений – 11 мас. %, ρ_4^{20} = 0.820	[64]
(б) *S*/*F* = 0.6 : 1 мас. *T* = 25°C, *N* = 4	В = 78.0 мас. %, S 0.08 мас. %, сульфирующихся соединений – 12 мас. %, ρ_4^{20} = 0.822	
(в) *S*/*F* = 0.8 : 1 мас. *T* = 25°C, *N* = 4	В = 79.2 мас. %, S 0.09 мас. %, сульфирующихся соединений – 14 мас. % , ρ_4^{20} = 0.823	
(г) *S*/*F* = 1.0 : 1 мас. *T* = 25°C, *N* = 4	В = 80.0 мас. %, S 0.09 мас. %, сульфирующихся соединений – 16.2 мас. %, ρ_4^{20} = 0.824	
(д) *S*/*F* = 0.5 : 1 мас. *T* = 25°C, *N* = 3	В = 77.1 мас. % , S 0.06 мас. %, сульфирующихся соединений – 10.2 мас. % , ρ_4^{20} = 0.821	
(е) *S*/*F* = 0.9 : 1 мас. *T* = 25°C, *N* = 3	В = 77.8 мас. %, S 0.08 мас. %, сульфирующихся соединений – 13.5 мас. %, ρ_4^{20} = 0.823	
(ж) *S*/*F* = 1.5 : 1 мас. *T* = 25°C, *N* = 3	В = 78.5 мас. %, S 0.10 мас. %, сульфирующихся соединений – 15.0 мас. %, ρ_4^{20} = 0.823	

длительной выдержке в коксовой камере крекируются в основном те компоненты сырья, которые сравнительно трудно экстрагируются – насыщенные сераорганические соединения. Энергия разрыва связи C–S, равная 213–222 кДж/моль [65], значительно ниже энергии связей атомов серы и азота с ароматическими атомами углерода. Легко крекируются и алкильные заместители в молекулах аренов и гетероциклических соединений ароматического характера: энергия разрыва β-связи C–C составляет 240–263 кДж/моль [65]. Так, в результате крекинга высокосернистых природных битумов значительно снижается содержание гомологов бензотиофена с C_3–C_5 алкильными группами и повышается содержание метил- и диметилпроизводных бензотиофена [66]. Фактор ароматичности при термолизе смол при 500°C увеличивается в два раза и резко снижается количество насыщенных колец в средней молекуле, менее термически стабильных [67].

В работе [62] исследована экстракционная очистка легкого газойля замедленного коксования, полученного на лабораторной установке из гудрона ООО «ПО Киришинефтеоргсинтез», с исполь-

зованием N,N-диметилформамида. Недостаточно высокая сероочистка даже при двухступенчатой экстракции в перекрестном токе может быть объяснена малой продолжительностью процесса коксования (2 ч) по сравнению с промышленными установками и чрезмерно широкими пределами кипения фракции.

В работе [63] в качестве сырья служил легкий газойль замедленного коксования промышленной установки ООО «ПО Газпромнефть Омский НПЗ», на котором перерабатывается малосернистая нефть с средним содержанием серы 0.49 мас. % [68]. Однако в нем содержание серы почти в полтора раза выше допустимого в судовых топливах при высокой концентрации азотистых компонентов. Судя по результатам экстракционной очистки газойля N,N-диметилформамидом, для снижения содержания серы до 0.5 мас. %. при одноступенчатой экстракции достаточно соотношение экстрагента к сырью около 0.6:1 мас., а при четырехступенчатой противоточной экстракции – менее 0.4:1 мас.

Нефти с еще меньшим содержанием серы перерабатываются в Азербайджане. В работе [64] экстракционной системой ацетонитрил–пентан, предложенной ранее для получения экологически чистого дизельного топлива [69], проведена экстракционная очистка легкого газойля коксования. В результате трех- четырехступенчатой экстракции получены рафинаты, удовлетворяющие требованиям к судовым топливам для районов с жестким контролем состава отработавших газов.

ЭКСТРАКЦИОННАЯ ОЧИСТКА ТЯЖЕЛОГО ГАЗОЙЛЯ ЗАМЕДЛЕННОГО КОКСОВАНИЯ

Квалифицированное использование тяжелого газойля замедленного коксования, характеризующегося наличием значительного количества полиароматических и непредельных углеводородов, гетероциклических азот- и сераорганических соединений ароматического характера, – сложная проблема [70]. Содержание аренов в них составляет 40–60 мас. %, причем до 70 мас. % из них приходится на ди- и три+ – ароматические углеводороды [71]. Гидрирование непредельных и полиароматических углеводородов протекает с экзотермическим эффектом, что является причиной ускоренного закоксовывания катализаторов гидрогенизационных процессов, снижения их активности и сокращения межрегенерационного периода до 6 месяцев и менее. Содержание углерода на катализаторе по истечении этого срока составляет 15–20% [72].

Тяжелый газойль замедленного коксования Омского НПЗ, на котором перерабатывается малосернистая нефть, тем не менее, характеризуется содержанием серы, превышающим допустимый уровень в судовых топливах почти в два раза, высоким содержанием азота и полиароматических углеводородов (36.7 мас. %), что приводит к низкому цетановому индексу (табл. 7) [73]. Одноступенчатая экстракционная очистка этого сырья N-метилпирролидоном при массовом отношении 0.5:1 приводит к следующей степени извлечения экстрагируемых компонентов, мас. %: непредельных углеводородов – 63.0, сернистых соединений – 67.5, диароматических углеводородов – 70.0, три+ – ароматических – 75.2, азотистых соединений – 79.7. Однако из-за высокой степени извлечения экстрагируемых компонентов выход рафината составил лишь 46.9 мас. %. Повышение выхода рафината возможно при содержании воды в N-метилпирролидоне 2 мас. % при том же содержании серы и в еще большей степени – до 55.8 мас. % при использовании экстракционной системы N-метилпирролидон–гептан. Однако в последнем случае снижается качество рафината.

При трехступенчатой экстракции N,N-диметилформамидом в перекрестном токе [74] (опыт (в)) или четырехступенчатой противоточной экстракции N-метилпирролидоном с 2 мас. % воды [75] (опыт (б) при массовом соотношении экстрагента к сырью 0.4:1 содержание серы снижается до уровня менее 0.5 мас. %. Повысить выход рафината при противоточной экстракции можно, снизив соотношение экстрагента к сырью [75], так как содержание серы в рафинате (опыт (б) значительно ниже 0.5 мас. %).

Более высокий выход рафината достигается при экстракционной очистке того же образца тяжелого газойля замедленного коксования N,N-диметилформамидом, но содержание серы при массовом соотношении к сырью 0.5:1 снижается лишь до 0.598 мас. % в результате одноступенчатой экстракции.

Тяжелый газойль замедленного коксования, полученный на лабораторной установке из гудрона

Таблица 7. Результаты экстракционной очистки тяжелого газойля замедленного коксования

Параметры экстракции	Характеристика рафината	Лит. ист.
Сырье: фр. 267.5–418.4°C (кривая ИТК), S 0.926 мас. %, N 3420 ppm, содержание аренов, мас. %: моно – 10.0, би – 24.2, три+ – 12.5, n_D^{20} 1.5565, ρ_4^{20} = 0.9516, ЦИ = 33.7		
Экстрагент: N-метилпирролидон		
(а) *S*/*F* = 0.3 : 1 мас. *T* = 40°C, *N* = 1	В = 58.9 мас. %, S 0.764 мас. %, N 1794 ppm, содержание аренов, мас. %: моно – 10.8, ди – 19.0, три+ – 7.6, n_D^{20} 1.5320, ρ_4^{20} = 0.9110, ЦИ = 41.3	
(б) *S*/*F* = 0.5 : 1 мас. *T* = 40°C, *N* = 1	В = 46.9 мас. %, S 0.642 мас. %, N 1484 ppm, содержание аренов, мас. %: моно – 10.5, ди – 15.5, три+ – 6.6, n_D^{20} 1.5190, ρ_4^{20} = 0.9043, ЦИ = 42.8	
Экстрагент: N-метилпирролидон–вода (98/2 мас. %)		[73]
(а) *S*/*F* = 0.5 : 1 мас. *T* = 40°C, *N* = 1	В = 52.7 мас. %, S 0.642 мас. %, N 1084 ppm, содержание аренов, мас. %: моно – 11.2, ди – 15.1, три+ – 5.4, n_D^{20} 1.5165, ρ_4^{20} = 0.8921, ЦИ = 45.7	
(б) *S*/*F* = 0.3 : 1 мас. *T* = 40°C, *N* = 3 Противоточная экстракция	В = 36.7 мас. %, S 0.332 мас. %, N 327 ppm, содержание аренов, мас. %: моно – 7.0, ди – 7.8, три+ – 1.4, n_D^{20} 1.4865, ρ_4^{20} = 0.8646, ЦИ = 53.0	
Экстрагент: N-метилпирролидон–гептан		
N-Метилпирролидон/*F* = 0.5 : 1 мас. Гептан/*F* = 0.2 : 1 мас. *T* = 40°C, *N* = 1	В = 55.8 мас. %, S 0.739 мас. %, N 1784 ppm, содержание аренов, мас. %: моно – 10.6, ди – 18.0, три+ – 7.3, n_D^{20} 1.5255, ρ_4^{20} = 0.8979, ЦИ = 44.2	
Экстрагент: N,N-диметилформамид		
(а) *S*/*F* = 0.3 : 1 мас. *T* = 40°C, *N* = 1	В = 59.0 мас. %, S 0.712 мас. %, N 1765 ppm, содержание аренов, мас. %: моно – 11.1, ди – 21.0, три+ – 5.3, n_D^{20} 1.5270, ЦИ = 40.5 ρ_4^{20} = 0.9145	
(б) *S*/*F* = 0.5 : 1 мас. *T* = 40°C, *N* = 1	В = 54.8 мас. %, S 0.598 мас. %, N 1189 ppm, содержание аренов, мас. %: моно – 11.3, ди – 16.8, три+ – 3.8, n_D^{20} 1.5125, ρ_4^{20} = 0.8957, ЦИ = 45.6	[74]
(в) *S*/*F* = 0.3 : 1 мас. *T* = 40°C, *N* = 3 Противоточная экстракция	В = 45.7 мас. %, S 0.428 мас. %, N 510 ppm, содержание аренов, мас. %: моно – 13.3, ди – 11.0, три+ – 1.9, n_D^{20} 1.4955, ρ_4^{20} = 0.8768, ЦИ = 49.6	
Сырье: фр. 216 – 478°C, S 0.987 мас. %, N 2269 ppm, содержание аренов, мас. %: моно – 14.5, би – 13.4, три+ – 18.7, n_D^{20} 1.5600, ρ_4^{20} = 0.9598, ЦИ = 30.7		
Экстрагент: N-метилпирролидон		
S/*F* = 0.5 : 1 мас. *T* = 40°C *N* = 1	В = 41.4 мас. %, S 0.657 мас. %, N 1608 ppm, содержание аренов, мас. %: моно – 16.6, ди – 12.5, три+ – 9.18, n_D^{20} 1.5215, ρ_4^{20} = 0.9084, ЦИ = 39.2	
Экстрагент: N-метилпирролидон–вода (98/2 мас. %)		[75]
(а) *S*/*F* = 0.5 : 1 мас. *T* = 40°C, *N* = 1	В = 54.6 мас. %, S 0.670 мас. %, N 1270 ppm, содержание аренов, мас. %: моно – 16.3, ди – 10.8, три+ – 7.53, n_D^{20} 1.5215, ρ_4^{20} = 0.9088, ЦИ = 39.1	
(б) *S*/*F* = 0.4 : 1 мас. *T* = 40°C, *N* = 4 Противоточная экстракция	В = 38.2 мас. %, S 0.352 мас. %, N 230 ppm, содержание аренов, мас. %: моно – 13.1, ди – 7.7, три+ – 1.6, n_D^{20} 1.4905, ρ_4^{25} = 0.8512, ЦИ = 53.2	

Таблица 7. (*продолжение*)

Параметры экстракции	Характеристика рафината	Лит. ист.
Сырье: фр. 219–485°C, S 1.429 мас. %, содержание аренов, мас. %: моно – 17.4, би – – 15.6, три+ – 4.7, n_D^{50} 1.5050, ρ_4^{50} = 0.8990, ЦИ = 40.7		
Экстрагент: N-метилпирролидон		
(а) *S*/*F* = 0.4 : 1 мас. *T* = 40°C, *N* = 1	В = 66.9 мас. %, S 1.056 мас. %, содержание аренов, мас. %: моно – 17.5, ди – 12.5, три+ – 3.0, n_D^{50} 1.4970, ρ_4^{50} = 0.8678, ЦИ = 48.1	[76]
(б) *S*/*F* = 0.5 : 1 мас. *T* = 40°C, *N* = 1	В = 61.6 мас. %, S 0.889 мас. %, содержание аренов, мас. %: моно – 18.4, ди – 11.6, три+ – 2.7, n_D^{50} 1.4915, ρ_4^{50} = 0.8607, ЦИ = 49.7	
(в) *S*/*F* = 0.75 : 1 мас. *T* = 40°C, *N* = 1	В = 56.8 мас. %, S 0.855 мас. %, содержание аренов, мас. %: моно – 17.8, ди – 10.8, три+ – 2.5, n_D^{50} 1.4900, ρ_4^{50} = 0.8583, ЦИ = 50.4	
(г) *S*/*F* = 0.7 : 1 мас. *T* = 40°C, *N* = 4 Противоточная экстракция	В = 60.0 мас. %, S 0.244 мас. %, N 465 ppm, содержание аренов, мас. %: моно – 13.7, ди – 3.4, три+ – 0.4, n_D^{50} 1.4680, ρ_4^{50} = 0.8364, ЦИ = 56.4	
Сырье: фр. 138 – 511°C (кривая ИТК), S 1.582 мас. %, содержание аренов, мас. %: моно – 20.6, би – 15.9, три+ – 3.21, n_D^{20} 1.5130, ρ_4^{20} = 0.8950, ЦИ = 43.6		
Экстрагент: N-метилпирролидон		
(а) *S*/*F* = 0.3 : 1 мас. *T* = 40°C, *N* = 1	В = 86.5 мас. %, S 1.381 мас. %, содержание аренов, мас. %:моно – 19.7, ди – 14.5, три+ – 2.64, n_D^{20} 1.5045, ρ_4^{15} = 0.8849, ЦИ = 46.2	[77]
(б) *S*/*F* = 0.4 : 1 мас. *T* = 40°C, *N* = 1	В = 77.7 мас. %, S 1.368 мас. %, содержание аренов, мас. %: моно – 19.6, ди – 13.1, три+ – 2.2, n_D^{20} 1.5040, ρ_4^{15} = 0.8840, ЦИ = 46.5	
(в) *S*/*F* = 0.5 : 1 мас. *T* = 40°C, *N* = 1	В = 74.0 мас. %, S 1.266 мас. %, содержание аренов, мас. %: моно – 19.0, ди – 12,7, три+ – 2,12, n_D^{20} 1.5028, ρ_4^{15} = 0.8785, ЦИ = 47.5	
(г) *S*/*F* = 0.6 : 1 мас. *T* = 40°C, *N* = 1	В = 73.0 мас. %, S 1.178 мас. %, содержание аренов, мас. %: моно – 19.3, ди – 11.3, три+ – 1.83, n_D^{20} 1.4990, ρ_4^{15} = 0.8759, ЦИ = 49.6	
(е) *S*/*F* = 0.3 : 1 мас. *T* = 40°C, *N* = 2 Противоточная экстракция	В = 71.1 мас. %, S 1.238 мас. %, содержание аренов, мас. %: моно – 20.5, ди – 12,8, три+ – 2,08, n_D^{20} 1.5000, ρ_4^{15} = 0.8775, ЦИ = 48.2	

Киришского НПЗ, содержит значительно больше сераорганических соединений, чем производящийся на Омском НПЗ [76, 77]. Одноступенчатыми экстракциями из фракции газойля с широкими пределами кипения 138–511°C N-метилпирролидоном при массовом соотношении к сырью до 0,6:1 и двухступенчатой экстракцией в перекрестном токе при соотношении 0.3:1 не удается снизить содержание серы в рафинате даже до 1 мас. % [77].

При экстракционной очистке более узкокипящей фракции 219–485°C четырехступенчатой противоточной экстракцией N-метилпирролидоном при массовом соотношении к сырью 0.7:1 получен рафинат с выходом 60 мас. % с содержанием серы 0.244 мас. %. Благодаря селективному удалению полиароматических углеводородов и гетероциклических соединений ароматического характера цетановый индекс рафината повысился на 15 пунктов [76].

Представляет интерес сопоставление степени извлечения сернистых соединений при одноступенчатой экстракционной очистке N-метилпирролидоном тяжелого газойля замедленного коксования (ТГЗК) и прямогонного тяжелого вакуумного газойля (ТВГ) (табл. 8).

Как следует из экспериментальных данных, приведенных в табл. 8, одинаковая степень извлечения сернистых соединений при экстракционной

Таблица 8. Степень извлечения сернистых соединений при одноступенчатой экстракции N-метилпирролидоном

Массовое отношение N-метилпирролидон/сырье	Степень извлечения α, мас. %	
	ТГЗК [73]	ТВГ [44]
0.3:1	51.4	–
0.5:1	67.5	–
1.0:1	–	31.3
1.5:1	–	44.5
2.0:1	–	52.0
3.0:1	–	66.1

очистке тяжелого газойля замедленного коксования обеспечивается при соотношении экстрагента к сырью в 6–7 раз меньшем, чем при экстракции ТВГ. Высокая эффективность экстракционной очистки тяжелого газойля замедленного коксования обусловлена деструкцией при длительном высокотемпературном процессе менее термически стабильных насыщенных сераорганических соединений и крекингом алкильных заместителей молекул полиароматических углеводородов и гомологов сера – и азоторганических гетероциклических компонентов ароматического характера. Термически стабильные бензологи тиофена и другие голоядерные или с метильными группами ароматические компоненты легко экстрагируются, как отмечено в работах [19–21].

Более эффективна и экстракционная очистка газойля висбрекинга, чем тяжелого вакуумного газойля. Как отмечено выше, степень извлечения сернистых соединений из газойля висбрекинга при массовом соотношении N,N-диметилформамида 1:1 составила 46.3 мас. % [51], что выше, чем при экстракции тяжелого газойля замедленного коксования, но экстракционная очистка газойлей замедленного коксования еще более эффективна. Полученные результаты можно объяснить меньшими температурой и продолжительностью термического воздействия на сырье установки висбрекинга.

Экстракционные методы очистки моторных топлив, получаемых из очень низкосернистых азербайджанских нефтей, рассмотрены в обзоре [78]. В последние годы опубликован еще ряд обзоров, в которых рассмотрены результаты экстракционной очистки различных нефтяных фракций, в основном реактивных и дизельных топлив, и экстракционного разделения модельных систем [79–81].

В данной статье не рассмотрены результаты обессеривания и облагораживания топлив окислительными методами с последующим извлечением образующихся сульфоксидов и сульфонов экстракцией или адсорбцией, так как этим вопросам посвящен ряд больших обзоров [82–85].

Направления возможного использования ароматических экстрактов керосино – газойлевых и масляных фракций рассмотрены в справочнике [86]: получение пластификаторов резиновых смесей и полимерных композиций, битумов и битумных композиций, флотореагентов, технического углерода.

Таким образом, многоступенчатой экстракционной очисткой легкого и тяжелого газойлей замедленного коксования N,N-диметилформамидом или N-метилпирролидоном можно снизить содержание серы в 3–5 раз до уровня 0.5 мас. %, требующегося для судового топлива при массовом отношении экстрагент : сырье 0.5-0.7 : 1 – меньшем, чем при экстракционной очистке вакуумных газойлей и газойля висбрекинга.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экстракционной очисткой вакуумных газойлей N,N-диметилформамидом или N-метилпирролидоном могут быть получены компоненты судовых топлив с содержанием серы 0.5 мас. % при массовом отношении экстрагент: сырье 2.5–3:1. Более эффективна экстракционная очистка газойлей висбрекинга, легкого и тяжелого газойлей замедленного коксования. Одинаковая степень извлечения сераорганических компонентов при экстракционной очистке тяжелого газойля замедленного коксования N-метилпирролидоном достигается при его соотношении к сырью в 6–7 раз меньшем, чем при экстракции тяжелого вакуумного газойля. Еще больше степень извлечения азоторганических соединений и полиароматических углеводородов при экстракционной очистке вакуумных газойлей и газойлей термических процессов нефтепереработки.

Повышенная эффективность по сернистым компонентам до 0.5 мас. % экстракционной очистки газойлей висбрекинга и в особенности газойлей за-

медленного коксования по сравнению с вакуумными газойлями обусловлена тем, что при высокотемпературных процессах (450–500°C) подвергаются крекингу прежде всего насыщенные сернистые компоненты и длинные алкильные заместители. Более термически стабильные гетероциклические сераорганические соединения ароматического характера и полициклоарены с короткими алкильными группами образуют стабильные π-комплексы с апротонными селективными растворителями, а протонодонорные азотсодержащие гетероциклические компоненты (производные индола, карбазола) – еще и водородные связи и легко экстрагируются, в отличие от насыщенных сераорганических соединений, концентрация которых при термических процессах снижается.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Гайле Александр Александрович, д-р хим. наук, проф. ORCID – https://orcid.org/0000-0002-1897-8053

Клементьев Василий Николаевич, к. х. н., доцент. ORCID –https://orcid.org/0000-0001-9246-298X; http://www.researcherid.com/rid/I-1610-2016; SPIN-код: 4761–5087

Камешков Алексей Викторович, к. техн. н., директор технический, ООО «ПО «Киришинефтеоргсинтез». ORCID – https://orcid.org/0000-0001-6542-2798

Верещагин Андрей Витальевич, канд. техн. наук, зам. директора технического, ООО «ПО «Киришинефтеоргсинтез». ORCID – https://orcid.org/0000-0001-7666-8013

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Яшник С.А.* Каталитические системы нейтрализации выбросов автомобилей с дизельным двигателем: современные задачи и технологические решения по улучшению окислительного катализатора // Катализ в промышленности. 2022. Т. 22. № 2. С. 25–41. [*Yashnik S.A.* Catalytic diesel exhaust systems: modern problems and technological solutions for modernization of the oxidation catalyst // Catal. Ind. 2022. V. 14. P. 283–297. https://doi.org/10.1134/S2070050422030060].
2. *Виппер А.Б.* Влияние качества топлива и масла на работу устройств по очистке выхлопных газов автомобильных двигателей // Нефтепереработка и нефтехимия. 2005. № 3. С. 33–34.
3. *Stanislaus A., Marafi A., Rana M.S.* Recent advances in the science and technology of ultra-low sulfur diesel (ULSD) production // Catal. Today. 2010. V. 153. № 1. P. 1–68.
4. *Махмудова Л.Ш., Ахмадова Х.Х., Хадисова Ж.Т.* Производство низкозастывающих дизельных топлив на российских НПЗ: состояние и перспективы // Рос. хим. журн. 2017. Т. 61. № 2. С. 75–97.
5. *Куликов Л.А., Бороноев М.П., Кардашева Ю.С., Теренина М.В.* Гидрооблагораживание средних фракций различного состава с использованием катализаторов, иммобилизированных в порах ароматических каркасов // Нефтехимия. 2020. Т. 60. № 3. С. 338–340. [*Kulikov L.A., Boronoev M.P., Kardasheva Y.S. , Terenina M.V.* Hydrotreating of middle petroleum fractions of various compositions in the presence of catalysts immobilized in pores of aromatic frameworks // Petrol. Chemistry. 2020. V. 60. P. 307–309. https://doi.org/10.1134/S0965544120030123].
6. *Будуква С.В., Увархина Д.Д., Климов О.В., Носков А.С.* Дезактивация катализаторов гидроочистки (обзор) // Катализ в промышленности. 2022. № 3. С. 38–65.
7. *Будуква С.В., Елецкий П.М., Заикина О.О.* Средние дистилляты вторичного происхождения и их переработка (обзор) // Нефтехимия. 2019. №5. С. 485–501. [*Budukva S.V., Eletskii, P.M., Zaikina, O.O.* Secondary middle distillates and their processing (review) // Petrol. Chemistry. 2019. V. 59. P. 941–955. https://doi.org/10.1134/S0965544119090044].
8. Облагораживание дизельного топлива жидкостной экстракцией // Нефтегазовые технологии. 2002. № 1. С. 100.
9. *Gmehling J., Menke J., Schiller M.* Activity coefficients at infinite dilution. V. 9. Pt. 3, 4. Frankfurt/Main: DECHEMA chemistry data series, 1994. 1844 p.
10. *Gmehling J., Menke J.* Activity coefficients at infinite dilution: C1–C16. V. 9. Pt. 5. Oldenburg: Published by DECHEMA, 2007. 2447 p.
11. *Dolezal B., Holub R.* Activity coefficients of nonelectrolytes at infinite dilution determined by retention time method in gas liquid chromatography

(data collection) // Sbornik Vysoke skoly chemicko-technologicke v Praze. №5. Fysikalni chemie. Praha: Statni pedagogicke nakladatelstvi, 1984. 268 p. (in Russ.).

12. *Адлард Э., Кан М., Уитхем Б.* Определение и использование удельных объемов удерживания бензола и циклогексана в динонилфталате // Газовая хроматография. Тр. III междунар. симп. по газовой хроматографии в Эдинбурге. М.: Мир, 1964. С. 334–361.
13. Предельные коэффициенты активности углеводородов в селективных растворителях: Справочник/А.А. Гайле, В.А. Проскуряков, Л.В. Семенов, М.Н. Пульцин, Н.В. Парижева, А.П. Захаров, Ю.М. Аптер, Н.И. Солодова/Под ред. А.А. Гайле. СПб.: Изд-во С.-Петерб. ун-та, 2002. 128 с.
14. *Гайле А.А., Сомов В.Е., Камешков А.В.* Селективные растворители. Разделение и очистка углеводородсодержащего сырья. СПб.: Химиздат, 2019. 896 с.
15. *Гайле А.А., Верещагин А.В., Клементьев В.Н.* Облагораживание дизельных и судовых топлив экстракционными и комбинированными методами. Часть 1. Использование ионных жидкостей в качестве экстрагентов (обзор) // Журн. прикл.химии. 2019. Т. 92. № 4. С. 411–435. [*Gaile A.A., Vereshchagin A.V., Klement'ev V.N.* Refining of diesel and ship fuels by extraction and combined methods. Part 1. use of ionic liquids as extractants // Russ. J. Appl Chem. 2019. V. 92. P. 453–475. https://doi.org/10.1134/S1070427219040013].
16. *Феттер Г., Костерс В.К.* О критериях эффективности экстрагентов // Труды VI. Междунар. нефтяного конгресса. Вып. 2–4.: ИНИИТЭнефтегаз, 1965. С. 223.
17. *Блохин А.И., Зарецкий М.И., Стельмах Г.П., Эйвазов Т.С.* Новые технологии переработки высокосернистых сланцев. М.: Светлый СТАН, 2001. 192 с.
18. *Гайле А.А., Верещагин А.В., Клементьев В.Н.* Облагораживание дизельных и судовых топлив экстракционными и комбинированными методами. Ч. 2. Использование органических растворителей в качестве экстрагентов (обзор) // Журн. прикл. химии. 2019. Т. 92. № 5. С. 547–559. [*Gaile A.A., Vereshchagin A.V., Klement'ev V.N.* Refining of diesel and ship fuels by extraction and combined methods. Part 2. Use of organic solvents as extractants // Russ J Appl Chem. 2019. V. 92. P. 583–595. https://doi.org/10.1134/S107042721905001X].
19. *Верещагин А.В., Гайле А.А., Клементьев В.Н., Землянский О.В., Бедда Кахино.* Фазовое равновесие жидкость–жидкость в трехкомпонентных системах *н*-ундекан–арен (или гетероциклическое соединение)–N,N-диметилформамид // Нефтепереработка и нефтехимия. 2017. № 10. С. 29–37.
20. *Верещагин А.В., Гайле А.А., Клементьев В.Н., Фатун Д.А.* Фазовое равновесие жидкость–жидкость в трехкомпонентных системах *н*-ундекан–арен (или гетероциклическое соединение)–N-метилпирролидон // Нефтепереработка и нефтехимия. 2017. № 11. С. 1.
21. *Верещагин А.В., Гайле А.А., Клементьев В.Н., Долгов С.А., Землянский О.В.* Фазовое равновесие жидкость–жидкость в трехкомпонентных системах *н*-ундекан-арен (или гетероциклическое соединение)–ацетонитрил // Нефтепереработка и нефтехимия. 2017. № 12. С. 18–23.
22. *Гайле А.А., Семенов Л.В.* Селективность экстрагентов в процессах разделения и очистки углеводородсодержащего сырья // Wissenschaftliche Zeitschrift TH Leuna-Merseburg. 1990. Bd. 32. № 4. S. 517–528.
23. *Савонина Е.Ю., Катасонова О.Н., Марютина Т.А.* Изучение селективности экстрагентов для извлечения сераорганических соединений из модельных растворов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2020. Т. 86. № 3. С. 5–10. https://doi.org/10.26896/1028-6861-2020-86-3-5-10
24. *Бурмистрова Д.А., Кузьмин В.В., Смолянинов И.В., Берберова Н.Т.* N-метилпирролидон – селективный растворитель окислительной сероочистки лтгких бензиновых фракций // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2019. Т. 62. № 12. С. 57–64. https://doi.org/10.6060/ivkkt.20196212.6027
25. *Бондаренко М.Ф., Абрамович З.И., Паис М.А., Круглов Э.А.* Избирательность органических растворителей при разделении 2-метилтиофена и углеводородов // Журн. прикл. химии. 1972. Т. 45. № 6. С. 1399–1400.
26. *Бондаренко М.Ф., Абрамович З.И., Паис М.А., Круглов Э.А.* Избирательность растворителей при разделении органических сульфидов и углеводородов // Журн. прикл. химии. 1973. Т. 46. № 5. С. 1163–1165.
27. *Abramovich Z., Bondarenko M.F., Kruglov E.A., Mastagutov R.M., Pais M.A., Masagutov R.M., Pais M.A.* The use of gas – liquid chromatography for selecting extractive solvents for liquid extraction processes // J. of chromatography. 1973. V. 77. № 1. P. 37–40.
28. *Бондаренко М.Ф., Абрамович З.И., Паис М.А.* Относительная избирательность растворителей при разделении соединений некоторых классов // Журн. прикл.химии 1974. Т 47. № 8. С. 1819–1822.
29. *Паис М.А., Бондаренко М.Ф., Абрамович З.И., Круглов Э.А.* Коэффициенты активности сернистых соединений в различных экстрагентах // Нефтехимия. 1975. Т 15. № 4. С. 626–629. [*Pais M.A., Bondarenko M.F., Abramovich Z.I., Kruglov E.A.* Sulfur activity

coefficients compounds in various extractants // Neftekhimiya. 1975. T 15. № 4. P. 626–629].

30. *Zhang Q., De Oliveira V. K., Royer S., Jerome F.* Deep eutectic solvents: syntheses, properties and applications // Chem. Soc. Rev. 2012. V. 41. P. 7108–7146.
31. *Плетнев И.В., Смирнова С.В., Шаров А.В., Золотов Ю.А.* Экстракционные растворители нового поколения: от ионных жидкостей и двухфазных водных систем к легкоплавким комбинированным растворителям // Успехи химии. 2021. Т 90. № 9. С. 1109–1141. https://doi.org/10.1070/RCR5007
32. *Liu L., Xie W., Liu X., Fang H., Wen Y., Shu C.*. Экстрактивное выделение основных и нейтральных соединений азота из нафты и керосина глубокими эвтектическими растворителями на основе триэтиламина и ароматических кислот // Нефтехимия. 2021. Т 61. № 5. С. 681–691. https://doi.org/10.31857/S0028242121050117 [*Liu L., Xie W., Liu X., Fang H., Wen Y., Shu C*. Extractive removal of basic and neutral nitrogen compounds from naphtha and kerosene by deep eutectic solvents based on triethylamine and aromatic acids // Petrol. Chemistry. 2021. V. 61. P. 1052–1060. https://doi.org/10.1134/S0965544121090139].
33. *Smith E.L., Abbott A.P., Ryder K.S.* Deep eutectic solvents (DESs) and their applications // Chem. Rev. 2014. V. 114. P. 11060–11082.
34. *Chandran D., Khalid M., Walvekar R., Mubarak N.M., Dharaskar S., Wong W.Y., Gupta T.C.S.M.* Deep eutectic solvents for extraction – desulphurization. A review // J. Mol. Liq. 2019. Vol. 275. P. 312–322.
35. *Ali M.C., Yang Q., Fine A.A., Jin W., Zhang Z., Xing H., Ren Q.* Efficient removal of both basic and non – basic nitrogen compounds from fuels by deep eutectic solvents // Green Chemisrty. 2016. V. 18. P. 157–164. https://doi.org/10. 1039/C 5G C 01823 D
36. *Гайле А.А., Соколов Б.Г., Новацкий Г.Н.* Антрацен: Физико-химические свойства и выделение из каменноугольной смолы. СПб: СПбГТИ(ТУ), 2010. 155 с.
37. *Warrag S.E.E., Darwish A.S., Abuhatab F.O.S., Adeyeini I.A., Kroon M.C., Alnashef I.M.* Combined extractive dearomatization, desulfurization and denitrogenation of oil fuels using deep eutectic solvents: A parametric study // Jnd. Eng. Chem. Res. 2020. № 6. P. 1–28.
38. *Верещагин А.В., Гайле А.А., Клементьев В.Н., Лазуненко Ф.А.* Экстракционная очистка легкого вакуумного газойля установки АВТ – 2 ООО “ПО Киришинефтеоргсинтез” N-метилпирролидоном // Изв. СПбГТИ (ТУ) 2017. № 40. С. 69–76.
39. *Верещагин А.В., Гайле А.А., Клементьев В.Н., Долгов С.А.* Экстракционная очистка легкого вакуумного газойля установки АВТ–6 ООО « ПО Киришинефтеоргсинтез» ацетонитрилом // Изв. СПбГТИ (ТУ) 2018. № 45. С. 37–42.
40. *Верещагин А.В., Гайле А.А., Клементьев В.Н., Лазуненко Ф.А., Воробьева А.Р.* Получение судовых топлив экстракционной очисткой вакуумных газойлей с использованием роторно – дискового экстрактора // Изв. СПбГТИ (ТУ). 2019. № 49. С. 32–35.
41. *Гайле А.А., Семенов Л.В., Варшавский О.М., Ерженков А.С., Колдобская Л.Л., Кайфаджян Е.А.* Экстракционная очистка легкого вакуумного газойля // Журн. прикл.химии. 2001. Т. 74. № 2. С. 320–324. [*Gaile A.A., Semenov L.V., Varshavskij O.M., Erzhenkov A.S., Koldobskaya L.L., Kajfadzhyan E.A*. Extraction refining of heavy vacuum gas oil // Russ. J. of Applied Chemistry. 2001. V. 74. № 2. P. 330–332. https://doi.org/10.1023/A:1012707108718].
42. *Гайле А.А., Сомов В.Е., Камешков А.В.* Процессы разделения и очистки продуктов переработки нефти и газа. СПб.: Химиздат, 2018. 436 с.
43. *Bedda K., Hamada B., Semikin K.V., Kuzichkin N.V.* Desulfurization of light cycle oil by extraction with polar organic solvents // Petroleum Coal. 2019. V. 61. № 6. P. 1352–1360.
44. *Верещагин А.В., Гайле А.А., Клементьев В.Н., Лазуненко Ф.А.* Экстракционная очистка тяжтлого вакуумного газойля установки АВТ-2 ООО «ПО Киришинефтеоргсинтез» N-метилпирролидоном и экстракционной системой N-метилпирролидон–ундекановая фракция // Нефтепереработка и нефтехимия. 2018. № 9. С. 10 – 15.
45. *Гайле А.А., Варшавский О.М., Семенов Л.В., Ерженков А.С., Колдобская Л.Л., Кайфаджян Е.А.* Экстракционная очистка тяжелого вакуумного газойля // Журн. прикл.химии. 2001. Т. 74. № 2. С. 324–327 [*Gaile A.A., Varshavskij O.M., Semenov L.V., Erzhenkov A S., Koldobskaya L.L., Kajfadzhyan E.A*. Extraction refining of light vacuum gas oil // Russ. J. of Applied Chemistry. 2001. № 74 P. 325–329. https://doi.org/10.1023/A:1012755024647].
46. *Гайле А. А., Залищевский Г. Д., Варшавский О. М., Федянин Н. П., Семенов Л. В., Колдобская Л.Л.* Экстракционная очистка вакуумного газойля кислосодержащими полярными экстрагентами в присутствии неполярного растворителя // Нефтепереработка и нефтехимия. 2004. № 6. С. 16–20.
47. *Гайле А.А., Костенко А.В., Залищевский Г.Д., Семенов Л.В., Кайфаджян Е.А.* Повышение качества топочных мазутов // Химия и технология топлив и масел. 2005. № 4. С. 3–9. [*Gaile A.A., Kostenko, A.V., Zalischevskii, G.D., Semenov L.V., Koldobskaya L.L.*

Increasing the quality of furnace residual fuel oils. extraction treatment with N-methylpyrrolidone // Chem. Technol. Fuels Oils. 2005. V. 41, P. 249–259. https://doi.org/10.1007/s10553-005-0059-7].

48. *Alders L.* Liquid-liquid extraction: theory and laboratory practice. Elsevier Publishing Company, 1959. 209 p.
49. *Солодова Н.Л., Емельянычева Е.А.* Висбрекинг. Казань : Изд-во КНИТУ, 2014. 136 с.
50. *Seki H., Kumata F.* Structural change of petroleum asphaltenes and resins by hydrodemetallization // Energy and Fuels. 2000. V. 14. № 5. P. 980–985.
51. *Камешков А.В., Гайле А.А., Ахмад М., Клементьев В.Н., Воробьёва А.Р., Башмаков П.Ю.* Экстракционная очистка газойля висбрекинга ООО «ПО»Киришинефтеоргсинтез» N,N-диметилформамидом // Нефтепереработка и нефтехимия. 2021. № 2. С. 9–13.
52. *Камешков А.В., Гайле А.А., Ахмад М., Воробьёва А.Р., Башмаков П.Ю.* Многоступенчатая экстракционная очистка газойля висбрекинга N,N-диметилформамидом // Журн. прикл.химии. 2021. Т. 94. № 8. С. 1079–1085. [*Kameshkov A.V., Gaile A.A., Ahmad M. et al.* Extractive purification of visbreaking gas oil with N,N-dimethylformamide // Russ. J. of Applied Chemistry 2021. V. 94. P. 1168–1174. https://doi.org/10.1134/S107042722108019X].
53. *Гайле А.А., Чистяков В.Н., Колдобская Л.Л., Колесов В.В.* Экстракционная очистка легких газойлей вторичных процессов переработки нефти // Химия и технология топлив и масел. 2012. № 3. С. 15–19. [*Gaile A.A., Chistyakov V.N., Koldobskaya L.L., Kolesov V.V.* Extraction purification of light gas oils of secondary oil refining processes // Chem. Technol. Fuels Oils. 2012. № 3. P. 187–194. https://doi.org/10.1007/s10553-012-0357-9].
54. *Камешков А.В., Гайле А.А., Кузичкин Н.В., Спецов Е.А.* Экстракционная очистка смеси атмосферного газойля и лтгкого газойля висбрекинга диметилформамидом // Изв. СПбГТИ(ТУ). 2015. № 31. С. 72–74.
55. *Шишкин С.Н., Гайле А.А., Бакаушина Д.А., Кузичкин Н.В.* Экстракционная очистка лёгкого газойля висбрекинга // Журн. прикл.химии. 2013. Т. 86. № 5. С. 707–710. [*Shishkin S.N., Gaile A.A., Bakaushina D.A., Kuzichkin N.V.* Extractive purification of light visbreaker gasoil // Russ. J. of Applied Chemistry. 2013. V. 86. P. 654–657. https://doi.org/10.1134/S1070427213050078].
56. *Жданеев О.В., Коренёв В.В., Рубцов А.С.* О приоритетных направлениях и развитии технологий переработки нефти в России (обзор) // Журн. прикл. химии. 2020. Т. 93. № 9. С. 1263–1274. https://doi.org/10.31857/S0044461820090029 [*Zhdanee O.V., Korenev V.V. Rubtsov A.S.* Key technology development priorities for the oil refinery sector in Russia // Russ. J. of Applied Chemistry. 2020. V. 93. P. 1314–1325. https://doi.org/10.1134/S1070427220090025].
57. *Капустин В.М., Рудин М.Г.* Химия и технология переработки нефти. М.: Химия, 2013. 496 с.
58. *Добровольский И.В., Пашкин С.Н., Чубаров Г.Б.* Стратегия перспективного развития ПАО «Славнефть – ЯНОС» // Химия и технология топлив и масел. 2021. № 4. С. 3–8.
59. *Serban M., Kocal J., Kokayeff P.* Десульфуризация дизельного топлива для получения ULSD // Нефтегаз. технологии. 2012. № 5. С. 78–82.
60. *Гайле А.А., Чистяков В.Н., Колдобская Л.Л., Колесов В.В.* Получение компонента дизельного топлива экстракционной очисткой лтгкого газойля замедленного коксования // Химия и технология топлив и масел. 2011. № 3. С. 7–10. https://doi.org/10.1007/s10553-011-0277-0
61. *Гайле А.А., Чистяков В.Н., Колдобская Л.Л., Колесов В.В.* Получение компонента дизельного топлива многоступенчатой экстракционной очисткой легкого газойля замедленного коксования // Химия и технология топлив и масел. 2011. № 5. С. 39–43 [*Gaile A.A., Chistyakov V.N., Koldobskaya L.L., Kolesov V.V.* Obtaining a diesel fuel component by multistep extraction purification of delayed coking light gasoil // Chem. Technol. Fuels Oils. 2022. V. 47. P. 388–394. https://doi.org/10.1007/s10553-011-0312-1].
62. *Камешков А.В., Гайле А.А., Кузичкин Н.В., Сладковский Д.А., Семикин К.В., Воробьёва А.Р.* Экстракционное облагораживание лтгкого и тяжтлого газойлей замедленного коксования // Технологии нефти и газа. 2022. № 2. С. 3–9.
63. *Камешков А.В., Гайле А.А., Башмаков П.Ю., Петрова А.Э.* Одноступенчатая и многоступенчатая экстракционная очистка легкого газойля установки замедленного коксования ПАО «Газпромнефть–Омский НПЗ» N,N-диметилформамидом // Изв. СПбГТИ(ТУ). 2022. № 60. С. 7–10.
64. *Yusif-Zadeh A.A., Gurbanov A.Sh.* Multistage extraction of coking gas oil to produce a component of diesel fuel // ISJ Theoretical and Applied Science. 2018. V. 68. № 12. P. 49–52.
65. *Хайрудинов Р.И., Доломатов М.Ю., Сажина Т.И., Хайрудинов И.Р.* Особенности газообразования при термолизе высокосернистого нефтяного сырья // Мир нефтепродуктов. 2017. №1 1. С. 4–7.
66. *Кривцов Е.Б., Свириденко Н.Н.* Расчет кинетических параметров реакций образования и деструкции производных тиофена в процессе крекинга высокосер-

нистых природных битумов // Нефтехимия. 2021. Т. 61. № 6. С. 926–934 [*Krivtsov E.B., Sviridenko N.N.* Calculation of the kinetic parameters for the reactions of formation and decomposition of thiophene derivatives in the process of high-suifur natural bitumens cracking // Petrol. Chemistry. 2021. V. 61. P. 1319–1325. https://doi.org/10.1134/S0965544121110049].

67. *Гончаров А.В., Кривцов Е.Б.* Расчет кинетических параметров реакций образования и деструкции производных тиофена в процессе крекинга высокосернистого гудрона // Химия в интересах устойчивого развития. 2021. Т. 29. № 6. С. 717–723. https://doi.org/10.15372/CSD2021351

68. *Давыдов Б. Н.* Ассортимент, структура и качество нефтей, поставляемых на НПЗ России // Мир нефтепродуктов. 2016. №7. С. 4–11.

69. *Сомов В.Е., Залищевский Г.Д., Гайле А.А., Семенов Л.В., Варшавский О.М., Колдобская Л.Л.* Способ получения экологически чистого дизельного топлива // Патент РФ № 2148070. 2000. Заявка 15.09.2000 (Patent RU 2148070 Method for production of environmentally diesel fuel).

70. *Митусова Т.Н., Энглин Б.А., Пережигина И.Я.* Оптимизация качества нефтяного топлива с целью расширения его ресурсов. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1988. Вып. 2. 75 с.

71. *Каминский Э.Ф., Хавкин В.А., Курганов В.М.* Получение экологически чистых дизельных топлив // Химия и технология топлив и масел. 1996. № 2. С. 14–15.

72. *Смирнов В.К., Теляшев Э.Г., Ирисова К.Н.* Гидрооблагораживание дистиллятов вторичного происхождения // Нефтегазопереработка – 2009: Международная научно-практическая конференция (Уфа, 27 мая 2009 г.): Материалы конференции. Уфа : Изд-во ГУП ИНХП РБ, 2009. С. 124–125.

73. *Камешков А.В., Гайле А.А., Ахмад М., Воробьёва А.Р.* Экстракционная очистка тяжёлого газойля установки замедленного коксования N-метилпирролидоном // Журн. прикл.химии. 2021. Т. 94. № 12. С. 1383–1389. [*Kameshkov A.V., Gaile A.A., Ahmad M., Vorob'eva A.R.* Extraction treatment of delayed coker heavy gas oil with N-methylpyrrolidone // Russ. J. of Applied Chemistry. 2021. V. 94. P. 1635–1640. https://doi.org/10.1134/S1070427221120090].

74. *Камешков А.В., Гайле А.А., Ахмад М., Воробьёва А.Р., Газзаева А.В.* Экстракционная очистка тяжелого газойля установки замедленного коксования диметилформамидом // Нефтепереработка и нефтехимия. 2021. № 10. С. 3–7. https://doi.org/10.31857/S0044461821120045

75. *Камешков А.В., Гайле А.А., Воробьва А.Р., Сладковский Д.А.* Экстракционная очистка тяжёлой фракции газойля замедленного коксования ОАО «Газпромнефть – Омский НПЗ» N-метилпирролидоном // Нефтепереработка и нефтехимия. 2021. № 12. С. 18–21.

76. *Камешков А.В., Гайле А.А., Башмаков П.Ю., Петрова А.Э.* Многоступенчатая экстракционная очистка тяжёлого газойля замедленного коксования N-метилпирролидоном // Нефтепереработка и нефтехимия. 2022. № 5. С. 17–20.

77. *Камешков А.В., Гайле А.А., Ахмад М., Воробьва А.Р., Петрова А.Э., Утёмов А.В.* Экстракционная очистка тяжtлого газойля замедленного коксования N-метилпирролидоном // Нефтепереработка и нефтехимия. 2021. № 6. С. 33–36.

78. *Сеидова С.А.* Экстракционные методы очистки моторного топлива // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2019. Т. 62. № 10. С. 30–39. https://doi.org/10.6060/ivkkt.20196210.5941

79. *Kumar S., Srivastava V.C., Nanoti S.M.* Extractive desulfurization of gas oils: a perspective review for use in petroleum refineries // Separation and Purification Reviews. 2017. V. 46. P. 1–49.

80. *Петрухина Н.Н., Максимов А.А.* Физико-химические и эксплуатационные свойства нафтеноароматических реактивных и дизельных топлив, получаемых гидрогенизационной переработкой высокоароматических фракций (Обзор) // Нефтехимия. 2018. Т. 58. № 3. С. 241–270. https://doi.org/10.7868/S0028242118030012 [*Petrukhina N.N., Maksimov A.A.* Physicochemical properties and performance characteristics of naphthenoaromatic jet and diesel fuels obtained by hydrotreating of highly aromatic fractions // Petrol. Chemistry. 2018. V. 58. P. 347–374. https://doi.org/10.1134/S0965544118050146].

81. *Катасонова О.Н., Савонина Е.Ю., Марютина Т.А.* Экстракционные методы выделения серы и её соединений из нефти и нефтепродуктов (обзор) // Журн. прикл.химии. 2021. Т. 94. № 4. С. 411–439. https://doi.org/10.31857/S0044461821040010 [*Katasonova O.N., Savonina E.Y, Maryutina T.A.* Extraction methods for removing sulfur and its compounds from crude oil and petroleum products // Russ. J. of Applied Chemistry. 2021. V. 94. P. 411–436. https://doi.org/10.1134/S1070427221040017].

82. *Ismagilov Z., Yashnik S., Kerzhentsev M., Parmon V., Bourane A.A, Shahrani F.M., Hajji A.A., Koseoglu O.R.* Oxidative desulfurization of hydrocarbon fuels // Catal. Rev.: Sci. Eng. 2011. V. 53. № 3. P. 199–255. https://doi.org/10.1080/01614940.2011.596426

83. *Акопян А.В., Федоров Р.А., Андреев Б.В., Тараканова А.В., Анисимов А.В., Караханов Э.А.* Окислительное обессеривание углеводородного сырья (обзор) // Журн. прикл.химии. 2018. Т. 91. № 4. С. 457–471. [*Akopyan A.V., Fedorov R.A., Andreev B.V., Tarakanova A.V., Anisimov A.V., Karakhanov E.A.* Oxidative desulfurization of hydrocarbon feedstock // Russ. J. of Applied Chemistry. 2018. V. 91. № 4. P. 529–542 https://doi.org/10.1134/S1070427218040018].

84. *Есева Е.А., Акопян А.В., Анисимов А.В., Максимов А.Л.* Окислительное обессеривание углеводородного сырья с использованием кислорода как окислителя (обзор) // Нефтехимия. 2020. Т. 60. № 5. С. 586–599. https://doi.org/10.31857/S0028242120050093 [*Eseva, E.A., Akopyan, A.V., Anisimov, A.V., Maksimov A.L.* Oxidative desulfurization of hydrocarbon feedstock using oxygen as oxidizing agent (a Review) // Petrol. Chemistry. 2020 V. 60. P. 979–990. https://doi.org/10.1134/S0965544120090091].

85. *Артемьева Ж.Н., Дьячкова С.Г., Гершпигель Т.Н., Прудникова Е.В.* Сравнение процессов гидрирования и окисления как методов улучшения эксплуатационных свойств топлива маловязкого судового // Теор. основы хим. технологии. 2022. Т. 56. № 3. С. 358–368.

86. *Гайле А.А., Сомов В.Е., Варшавский О.М.* Ароматические углеводороды: Выделение, применение, рынок: Справочник. СПб.: Химиздат, 2000. 544 с.

НЕФТЕХИМИЯ, 2023, том 63, № 3, с. 305–313

УДК: 665.656.2

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОБЛАГОРАЖИВАНИЯ МЕКСИКАНСКОЙ ТЯЖЕЛОЙ НЕФТИ

Persi Schacht-Hernández[1], Patricia Pérez Romo[1], Georgina C. Laredo[1,*]

[1] *Instituto Mexicano del Petróleo, Eje Central Lázaro Cárdenas No 152, México D.F. 07730 México*
[*] *E-mail: glaredo@imp.mx*

Поступила в редакцию 8 октября 2021 г.
После доработки 26 марта 2022 г.
Принята к публикации 30 июня 2022 г.

В качестве катализаторов гидроочистки мексиканской тяжелой нефти Ku-Ma-Loob Zaap исследованы три различные композиции переходных металлов: кобальт-молибден (CoMo), никель-молибден (NiMo) и никель-кобальт-молибден (NiCoMo) с фосфором, нанесенные на подложку из гамма-оксида алюминия (γ-Al_2O_3) путем пропитки по влагоемкости. Среди исследованных катализаторов смесь NiCoMoP/γ-Al_2O_3 показала наибольшую активность в реакции каталитического облагораживания тяжелой нефти. Повышение активности, в большей степени, связано со способностью металлов к химическому восстановлению и, в меньшей – с содержанием металлов. Площадь поверхности и объем пор не менялись с изменением количества металлов. Влияние фосфора не рассматривалось, так как во всех трех образцах было использовано примерно одинаковое количество данного вещества. Однако введение фосфора повышало активность катализатора гидроочистки за счет повышения его кислотности. При этом содержание асфальтенов, серо- и азотсодержащих соединений в составе переработанной нефти резко уменьшалось.

Ключевые слова: тяжелая нефть, нанесенный катализатор, облагораживание нефти, вязкость, способность к химическому восстановлению

DOI: 10.31857/S0028242123030024, **EDN:** JAFVDD

Растущий спрос на сырую нефть в сочетании с истощением традиционных нефтяных месторождений привлекает внимание к переработке более тяжелых сырых нефтей [1]. Производство тяжелой или сверхтяжелой нефти сопряжено с рядом проблем, начиная с транспортировки в резервуары для хранения и заканчивая переработкой [2]. Эти факторы влияют на разработку технологических процессов и размеры труб. Из-за присутствия полиароматических структур, содержащих гетероатомы, – серу, азот и металлы (ванадий, железо и никель), нефть такого типа не так легко транспортируется по трубопроводам по сравнению с легкой нефтью [3]. Часто тяжелую нефть характеризуют четырьмя основными семействами углеводородов: насыщенные, ароматические, смолы и асфальтены (SARA), причем, как правило, такая нефть имеет высокие значения вязкости [4].

Некоторые из изученных направлений, связанных с гидроочисткой тяжелой нефти – присутствие асфальтенов в продуктах конверсии, производство кокса [5, 6] и влияние основных и кислотных свойств катализаторов на диффузионно-адсорбционные процессы [7, 8].

Для улучшения качества тяжелой нефти путем снижения средней молекулярной массы в процессе реакций гидрирования и гидрокрекинга часто используют катализаторы на основе оксидов металлов [9]. Авторы работы [4] изучали влияние структуры пор катализатора, его кислотности и металлоемкости на гидроочистку тяжелой нефти.

Сложная переработка тяжелой и сверхтяжелой нефти стала источником новых технологий и катализаторов. Применяемые в промышленности катализаторы обычно состоят из металлов, нанесенных на оксид алюминия, и имеют различные ха-

Таблица 1. Химический состав катализаторов

Содержание металла, мас. %	NiMoP/γ-Al_2O_3	CoMoP/γ-Al_2O_3	NiCoMoP/γ-Al_2O_3
Ni	3.2		2.0
Co		3.5	2.4
Mo	11.5	12.3	12.4
Всего	**14.7**	**15.8**	**16.8**
Содержание P, мас. %	2.1	1.7	2.0

рактеристики поверхности, зависящие от методов приготовления. Облагораживание тяжелой нефти предполагает устранение загрязняющих примесей и снижение вязкости, поэтому исследования должны быть направлены на поиск более эффективных катализаторов [9].

Использование триметаллического катализатора, содержащего никель, кобальт и молибден, нанесенные на носитель гамма-глинозем (NiCoMo/γ-Al_2O_3) в процессе гидроочистки всех видов сырья изучали многие ученые [10–18]. Исследования процесса гидрообессеривания (HDS) проводили с использованием модельных молекул [10–13] и реального сырья, такого как атмосферная остаточная нефть [14], смазочное масло [15], вакуумный [16] и тяжелый газойль [17, 18]. Было отмечено, что введение фосфора (P) в катализатор и повышение его концентрации приводит к увеличению количества активных центров на поверхности сульфидов NiMoWP/γ-Al_2O_3, достигая максимума при 1.6 мас. % фосфора [19]. Кроме того, те же авторы показали, что при проведении процессов гидрообессеривания (HDS) и гидроденитрификации (HDN) коксующегося легкого газойля, полученного из битума Атабаски (Athabasca), в промышленном реакторе с орошаемым слоем, введение добавок фосфора в катализатор оказывает более сильное каталитическое воздействие на процесс HDN, чем на HDS, и это повышение активности в HDN связано с действием кислотности, а не с улучшением дисперсии. Триметаллический катализатор NiMoWP/γ-Al_2O_3, содержащий добавку 1.6 мас. % фосфора, показал более высокую активность при гидроочистке, чем биметаллические катализаторы NiMoP/γ-Al_2O_3 и NiWP/γ-Al_2O_3. Объяснения этим различиям не приводится [19]. Насколько известно, для прямой гидроочистки тяжелой нефти такого рода исследования еще не проводились.

Таким образом, основными целями данной работы были приготовление и оценка эффективности трех различных катализаторов: NiMoP/γ-Al_2O_3, CoMoP/γ-Al_2O_3 и NiCoMoP/γ-Al_2O_3 для гидроочистки нефти с целью удаления примесей серы и азота и снижения вязкости нефти для облегчения ее транспортировки. Эти катализаторы были выбраны из-за их бифункциональных свойств для гидрирования и гидрокрекинга, а также устойчивости к высоким уровням загрязняющих примесей, таких как сера и азот [19].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез катализаторов. Катализаторы готовили с использованием коммерческого носителя γ-Al_2O_3 (S_{BET} = 225 $м^2$/г, объем пор = 0.40 $см^3$/г, диаметр пор = 90 Å). Подложку пропитывали одновременно растворами соли металла и фосфорной кислоты методом пропитки по влагоемкости в течение 2 ч. Для приготовления растворов использовали следующие соединения: 98 мас. % $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ («Aldrich»), 99 мас. % $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ («Aldrich»), 98 мас. % $Co(NO_3)_2$ («Aldrich») и 86 мас. % H_3PO_4 («Baker»). Для получения катализаторов с эквивалентным содержанием металлов и их сравнения пропитывающие растворы готовили до приблизительных концентраций (табл. 1). После пропитки катализаторы сушили при температуре 110°C в течение 12 ч и прокаливали на воздухе при температуре 450°C (скорость прокаливания 20°C/ч) в течение 4 ч. После прокаливания получали катализатор в оксидной форме. Для получения сульфидной формы катализатора оксидную форму обрабатывали смесью H_2S/H_2 (5/10 (объем/объем)) со скоростью 60 мл/мин в течение 4 ч при 3 MPa и 270°C.

Характеристика катализаторов. Содержание металлов в катализаторах определяли методом элементного анализа с использованием атомно-аб-

сорбционного спектрофотометра Perkin-Elmer Model 3100. Фосфор также определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии с использованием трубки с полым фосфорным катодом. Площадь поверхности и распределение пор по размерам определяли методом физической адсорбции азота при –195.8°C с использованием прибора Micromeritics ASAP 2010. Образцы сушили при 178°C и вакуумировали при 350°C (примерно 2–5 ч). Для расчета удельной площади поверхности (S_{BET}) данные обрабатывали стандартным методом Брунауэра—Эммета—Теллера (BET). Общий объем пор (V_p) рассчитывали по количеству адсорбированного азота N_2 [P/P_0 = 0.98]. Температурно-программируемое восстановление (TPR) проводили на установке AMI-200 Zeton-Altamira с использованием смеси водорода с аргоном (10 об. % H_2/Ar, TPR-H_2) при температурах от 30 до 850°C со скоростью нагрева 10°C/мин. Исследование восстановления проводили как на оксидных, так и на сульфидных образцах катализатора. Расход водорода измеряли с помощью детектора теплопроводности (TCD).

Характеристика тяжелой нефти (HCO) и продуктов реакции. Образец тяжелой сырой нефти (HCO) Ku-Ma-Loob Zaap был предоставлен компанией PEMEX. Физико-химические свойства сырья и продуктов устанавливали следующими методами. Плотность в градусах API измеряли методом ASTM-D287 (стандартный метод определения плотности нефти и нефтепродуктов в градусах API или метод ареометра). Кинематическую вязкость ASTM-D445 (стандартный метод определения кинематической вязкости прозрачных и непрозрачных жидкостей и расчет динамической вязкости) определяли с использованием ротационного вискозиметра. Содержание SARA (насыщенные соединения, ароматические соединения, смолы и асфальтены) определяли по методу ASTM-D4124 (стандартный метод испытаний для разделения битума на четыре фракции). Содержание серы измеряли методом ASTM-D4294 (стандартный метод определения содержания серы в нефти и нефтепродуктах с помощью энергодисперсионной рентгеновской флуоресцентной спектрометрии). Содержание азота определяли по методу ASTM D4629-08 (стандартный метод определения остаточных количеств азота в жидких углеводородах путем окислительного сжигания в шприце/на входе и определения хемилюминесценции). Испытания на коксовый остаток по методу Рамсботтома (Ramsbottom) были проведены с помощью метода ASTM-D524 (стандартный метод определения коксового остатка в нефтепродуктах). Кривые дистилляции и фракции тяжелой нефти были получены методом ASTM-D7169 (стандартный метод определения фракционного состава по распределению температур кипения с помощью высокотемпературной газовой хроматографии таких образцов, как сырая нефть, атмосферные и вакуумные остатки). Фракции перегонки были следующими: бензин (от начальной температуры кипения (IBP) до 220°C), легкий газойль (от 220 до 380°C), тяжелый газойль (от 380 до 530°C) и остаток (от 530°C до конечной температуры кипения (FBP)).

Определение активности катализатора. Эксперименты проводились в реакторе периодического действия Парра с использованием 200 г тяжелой нефти (Ku-Ma-Loob Zaap), смешанной с 5 г катализатора. Перед каждым экспериментальным испытанием реактор продували азотом и стабилизировали при требуемых значениях давления, температуры и скорости перемешивания. Давление водорода повышали до 10.8 МПа, нагревали реактор до температуры 380°C при скорости перемешивания 1000 об/мин, в течение 1 ч, после чего извлекали продукты реакции. Физические и химические свойства продуктов и сырья были охарактеризованы в соответствии с методами ASTM, описанными в предыдущем разделе.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Физико-химическая характеристика катализаторов. Химический состав синтезированных катализаторов анализировали и подтверждали атомно-абсорбционным методом [20]. Как показано в табл. 1, общее содержание металлов в образцах NiMoP, CoMoP и NiCoMoP составляло 14.7, 15.8 и 16.8 мас. % соответственно, различие в содержании никеля, кобальта и молибдена, по-видимому, связанно с методом пропитки. Содержание фосфора поддерживалось на уровне около 2 мас. % во всех трех образцах, поэтому влияние присутствия фосфора не изучалось. Однако было доказано, что присутствие фосфора увеличивает активность ги-

Таблица 2. Поверхностные характеристики катализатора и носителя

Характеристики	γ-Al_2O_3	NiMoP/γ-Al_2O_3	CoMoP/γ-Al_2O_3	NiCoMoP/γ-Al_2O_3
Площадь поверхности, $м^2/г$	225	178	171	165
Объем пор, $см^3/г$	0.4	0.36	0.355	0.35

дроочистки вследствие повышения кислотности катализатора. Активность гидроочистки достигала максимума при 1.6 мас. % фосфора, а дальнейшее повышение его содержания приводило к снижению этой активности [19]. Триметаллический катализатор NiMoWP(γ-Al_2O_3) показал более высокую активность в реакции гидроочистки по сравнению с биметаллическими катализаторами NiMoP/γ-Al_2O_3 и NiWP/γ-Al_2O_3, при одинаковом содержании фосфора (1.6 мас. %) [19].

Было замечено (табл. 2), что площадь поверхности катализаторов на носителе с увеличением содержания металла существенно не уменьшалась. Однако, если сравнить площадь поверхности исходного оксида алюминия с площадью поверхности катализатора на носителе, ее усредненное для трех образцов уменьшение составило примерно 24%. Та же тенденция наблюдалась и по объему пор, в данном случае в среднем на 11% [21]. Связи между этими свойствами и активностью катализатора не обнаружено.

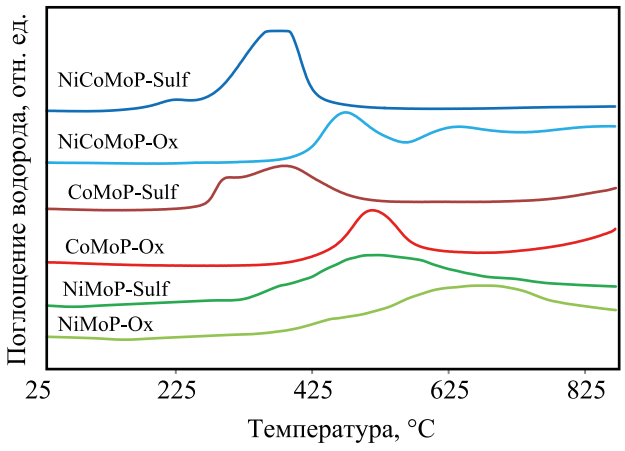

Рис. 1. Температурно-программируемое восстановление (TPR) оксидной (Ox) и сульфидной (Sulf) форм катализаторов NiMoP, CoMoP и NiCoMoP.

Метод TPR полезен для изучения способности катализаторов гидроочистки к химическому восстановлению. В целом ожидается, что непосредственный контакт между двумя металлами, подобный тому, что возникает между атомами Co и Mo в сульфидном катализаторе, приведет к существенному повышению уровня активности [22, 23].

Для получения информации о влиянии различных металлов и пропиточной нагрузки на каталитическую активность при облагораживании тяжелой сырой нефти методом TPR были исследованы три катализатора – NiMoP, CoMoP и NiCoMoP в оксидной (Ox) и сульфидной (Sulf) формах. Профили катализаторов представлены на одном рисунке для сравнения (рис. 1). Приведены только сигналы детектора теплопроводности (TCD), поскольку при изучении этих образцов образование метана не наблюдалось. Общий расход водорода для исследованных образцов соответствовал полному восстановлению металлов.

Согласно рис. 1, восстановление оксидной формы CoMoP характеризуется практически одним асимметричным пиком в диапазоне 400–620°C; восстановление сульфидной формы CoMoP происходило легче, начинаясь при 240°C и заканчиваясь при 510°C, с видимым плечом при 295°C. Оксидная форма биметаллического катализатора NiMoP характеризуется плечом с очень широкой полосой, появляющейся в температурном диапазоне 400–870°C; при этом аналогичный профиль TPR сульфидной формы начинается с более низкой температуры (325°C). Обе полосы свидетельствуют о том, что оксидный и сульфидный NiMoP, возможно, до конца эксперимента не восстановились полностью. Согласно выводам, сделанным в работе Al-Dalama и Stanislaus [24], восстановление никеля начинается при температуре около 330°C, в то время как восстановление различных полимолибдатов происходит в диапазоне 400–520°C, а высокотемпературный пик объясняется восстановлением частиц

Таблица 3. Характеристика сырья и продуктов

Свойства	НСО*	Продукты		
		$NiMoP/\gamma\text{-}Al_2O_3$	$CoMoP/\gamma\text{-}Al_2O_3$	$NiCoMoP/\gamma\text{-}Al_2O_3$
Плотность, °API	12.6	21.5	21.2	24.5
Вязкость, сСт, при температуре, °С				
16	15416	197	117	78
25	9896	103	61	45
38	5635	52	27	25
Коксовый остаток по Рамсботтому, мас. %	17.2	11.5	9.1	8.5
Сера, мас. %	5.1	2.4	1.9	1.5
Азот, мас. %	0.78	0.51	0.49	0.41

* НСО – тяжелая сырая нефть.

Mo^{4+} тетраэдрической формы, прочно связанных с носителем. В работе Arnoldy и др. [25] отмечается, что восстановление CoMoP начинается примерно при 320°С и зависит от температуры прокаливания и взаимодействия металлов. Широкую полосу NiMoP можно интерпретировать как перекрытие сигналов разных частиц, взаимодействующих между собой и с носителем.

Кроме того, восстановление оксидной формы триметаллического катализатора начинается при температуре выше 370°С и характеризуется серией пиков примерно до 870°С, когда цикл заканчивается. Были обнаружены два хорошо выраженных пика (350–563°С и 563–730°С) и предположено, что имеется третий, незаконченный пик, наблюдаемый при температуре выше 730°С. При восстановлении триметаллических сульфидных катализаторов видны плечо и большой пик, начиная с 145°С и заканчивая 475°С. Очевидно, что восстановление триметаллического катализатора происходило легче, чем биметаллического, причем этот эффект усиливался в случае сульфидных каталитических образцов.

Таким образом, результаты, полученные в ходе реакций гидроочистки, можно `в основном объяснить способностью катализатора к химическому восстановлению, т. е. чем легче восстановление, тем активнее катализатор. Ранее сообщалось [26, 27], что способность оксида металла к химическому восстановлению в целом снижается с увеличением прочности связи металл—кислород. Следовательно, если способность к химическому восстановлению у триметаллического образца оказывается выше, чем у биметаллического, синергетический эффект металлов уменьшается, а их сульфидирование усиливается из-за уменьшения взаимодействия между ними. Ожидается, что каталитическая активность такого катализатора будет выше.

Тем не менее, важно иметь в виду, что существует корреляция между количеством активных центров, соответствующем сигналам детектора, и количеством вступающего в реакцию водорода, и это может зависеть от общего содержания металлов [28].

Действие катализатора при гидроочистке тяжелых нефтей. Нефтяное сырье (НСО), использованное в настоящем исследовании, имело физико-химические свойства, характерные для тяжелых нефтей с низкой плотностью в градусах API и высоким содержанием серы, азота, смол и асфальтенов (табл. 3) [29]. Перед реакцией были сульфидированы три катализатора, поскольку сульфидированная форма является активной для гидроочистки нефти [30]. Во всех случаях после реакции свойства продуктов улучшались за счет снижения вязкости и содержания коксового остатка Рамсботтома, а также увеличения плотности по API (табл. 3). В частности, что касается плотности API, то при использовании биметаллических катализаторов после реакции наблюдалось увеличение этого параметра на 68–71%, в то время как при использовании триметаллического катализатора было достигнуто его увеличение на 94%. Увеличение плотности по API напрямую связано со значитель-

Таблица 4. Химический состав (мас. %) исходного сырья и продуктов каталитического обогащения в соответствии с SARA-анализом

SARA	HCO	Продукты		
		$NiMoP/\gamma\text{-}Al_2O_3$	$CoMoP/\gamma\text{-}Al_2O_3$	$NiCoMoP/\gamma\text{-}Al_2O_3$
Насыщенные	17.5	22.3	32.2	31.2
Ароматические продукты	21.8	46.5	47.3	51.5
Смолы	34.1	15.4	12.3	11.2
Асфальтены	26.6	15.8	8.2	6.1

ным снижением вязкости [31]. Вязкость при 16°C снижалась с 15416 до 197 сСт при использовании NiMoP, до 117 сСт при использовании CoMoP и до 78 сСт при использовании триметаллического катализатора. Эти результаты ясно показали, что, несмотря на высокую активность биметаллических катализаторов, применение триметаллического катализатора приводило к значительному повышению каталитической активности. При испытании по методу Рамсботтома важны измерения как исходной тяжелой нефти, так и продуктов реакции, поскольку полученные значения будут указывать на тенденцию к образованию коксовых отложений в условиях высоких температур [32]. Следовательно, в дополнение к уменьшению содержания загрязняющих веществ, таких как сера и азот, гидроочистка тяжелой нефти обеспечивает снижение содержания нежелательных продуктов, в том числе кокса. Использование триметаллического катализатора позволило уменьшить содержание коксового остатка по Рамсботтому на 51 мас. %, в то время как при использовании катализаторов CoMoP и NiMoP снижение составило 47 и 33 мас. % соответственно. На триметаллическом катализаторе получено самое большое снижение содержания серы и азота: с 5.13 и 0.78 мас. % в сырье до 1.5 и 0.41 мас. % в продукте соответственно. Все наблюдаемые изменения свойств были обусловлены реакциями гидрирования и гидрокрекинга [29, 30].

Состав исходной тяжелой нефти (HCO) определяли с помощью SARA-анализа (табл. 4). Результаты показали высокое содержание смол, за которыми следуют асфальтены, ароматические соединения и, в меньшей степени, соединения типа насыщенных углеводородов. При проведении реакций каталитического обогащения тяжелой нефти в присутствии различных катализаторов было замечено, что количество ароматических и насыщенных углеводородов увеличилось, а асфальтенов и смол уменьшилось. При использовании NiMoP, CoMoP и NiCoMoP конверсия смол и асфальтенов составила 49. 66 и 72%, присутствие насыщенных и ароматических соединений повышалось на 30, 40 и 46%, соответственно.

Наибольшее количество ароматических соединений (51.1 мас. %) было получено на триметаллическом катализаторе, а наименьшее – на катализаторе NiMoP (46.5 мас. %). Важно отметить, что количество металла не прямо пропорционально количеству продуктов переработки, однако, нельзя не учитывать связь между содержанием металла и каталитической активностью [28]. Кроме того, если учитывать цену металла, то стоимость катализатора вряд ли можно компенсировать содержанием ароматических соединений в продукте.

Сопоставляя каталитическую активность с определенной методом TPR способностью металлов в их оксидной и сульфидной форме к химическому восстановлению, было обнаружено, что в случае восстановления металлов при более низких температурах активность гидрообессеривания возрастает [32], а при снижении способности к химическому восстановлению взаимодействие между металлом и носителем снижается, что может способствовать более глубокому течению этого процесса [26, 27].

При помощи высокотемпературной имитированной дистилляции (метод ASTM-D7169), была проведена оценка качества продуктов, полученных в результате реакции с различными катализаторами (табл. 5). Наилучший выход по бензину и легкому газойлю был достигнут на триметаллическом катализаторе; наблюдалось увеличение с 7 и 22 об. % в

Таблица 5. Высокотемпературная имитированная дистилляция сырья и продуктов каталитического обогащения

Сырье	НСО	Селективность, об. %		
		$NiMoP/\gamma\text{-}Al_2O_3$	$CoMoP/\gamma\text{-}Al_2O_3$	$NiCoMoP/\gamma\text{-}Al_2O_3$
Бензин	7	10	11	16
Легкий газойль	22	30	35	39
Тяжелый газойль + остатки	71	60	54	45
Всего	100	100	100	100

исходном сырье до 16 и 39 об. % в продукте соответственно. При этом на катализаторе NiMoP была достигнута наименьшая активность: 10 и 30 об. % по бензину и легкому газойлю соответственно.

ВЫВОДЫ

Показана возможность использования трех катализаторов гидроочистки, содержащих различные металлы: $NiMoP/\gamma\text{-}Al_2O_3$, $CoMoP/\gamma\text{-}Al_2O_3$ и $NiCoMoP/\gamma\text{-}Al_2O_3$, для повышения качества тяжелой нефти. Методом TPR (способность к химическому восстановлению) установлено, что одновременное действие трех металлов, в сочетании с их высоким содержанием способствует наибольшему повышению активности в удалении соединений серы и азота, преобразованию асфальтенов и смол в ароматические и насыщенные соединения, снижению плотности в градусах API и вязкости. Среди биметаллических катализаторов, по сравнению с образцом CoMoP, несколько лучшие характеристики показал NiMoP. Присутствие фосфора не рассматривалось, поскольку все три катализатора содержали почти одинаковое количество этого вещества (2 мас. %). Несмотря на то, что фосфор повышает активность гидроочистки из-за повышенной кислотности катализатора, фосфорсодержащий триметаллический катализатор был более активным, чем фосфорсодержащие биметаллические. Повышенная активность зависела не только от присутствия фосфора. Лучшие характеристики триметаллического катализатора по сравнению с биметаллическими можно объяснить тем фактом, что способность металла к восстановлению играет ключевую роль в каталитической активности образцов; меньшая восстанавливаемость, меньшее взаимодействие металл-носитель и более высокая каталитическая активность также способствовали ожидаемому увеличению активности. Площадь поверхности и объем пор не оказывали никакого влияния из-за их незначительных различий в образцах.

Тем не менее, сопоставляя разницу в степени обогащения тяжелой нефти в зависимости от содержания металлов с ценой металлов, можно отметить, что использование биметаллического катализатора может оказаться более экономически выгодным. Применение катализаторов гидроочистки представляет собой интересную альтернативу для повышения качества тяжелой нефти.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы признательны Мексиканскому нефтяному институту (Mexican Petroleum Institute) за предоставленное разрешения на публикацию этой работы.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Авторы благодарны за финансовую поддержку Углеводородного фонда SENER, предоставленную Национальным научным фондом Мексики (CONACYT).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Persi Schacht-Hernández, ORCID: https://orcid.org/0000-0001-6180-5484

Patricia Pérez-Romo, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-2383-5735

Georgina C. Laredo, ORCID: https://orcid.org/0000-0003-1101-139X

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Owen N.A., Inderwildi O.R., King D.A.* The status of conventional world oil reserves – Hype or cause for concern? // Energy Policy. 2010. V. 38. P. 4743–4749. https://doi.org/10.1016/j.enpol.2010.02.026
2. *Hart A.* A review of technologies for transporting heavy crude oil and bitumen via pipelines // J. Petrol. Explor. Prod. Technol. 2014. V. 4. P. 327–336. https://doi.org/10.1007/s13202-013-0086-6
3. *Duyck C., Miekeley N., Porto da Silveira C.L., Aucélio R.Q., Campos R.C., Grinberg P., Brandão G.P.* The determination of trace elements in crude oil and its heavy fractions by atomic spectrometry // Spectroschim. Acta B. 2007. V. 62. P. 939–951. https://doi.org/10.1016/j.sab.2007.04.013
4. *Speight J.G.* Heavy and extra-heavy oil upgrading technologies. 1st ed. Gulf Professional Publishing, UK, 2013. ISBN:978-0-12-404570-5
5. *Gawel I., Bociarska D., Biskupski P.* Effect of asphaltenes on hydroprocessing of heavy oils and residua // Appl. Catal. A: Gen. 2005. V. 295. P. 89–94. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.08.001
6. *Mukhamatdinov I.I., Khaidarova A.R., Zaripova R.D., Mukhamatdinova R.E., Sitnov S.A., Vakhin A.V.* The composition and structure of ultra-dispersed mixed oxide(II, III) particles and their influence on in-situ conversion of heavy oil // Catalysts. 2020. V. 10. P. 114–120. https://doi.org/10.3390/catal10010114
7. *Leyva C., Rana M.S., Trejo F., Ancheyta J.* On the use of acid-base-supported catalysts for hydroprocessing of heavy petroleum // Ind. Eng. Chem. Res. 2007. V. 46. P. 7448–7466. https://doi.org/10.1021/ie070128q
8. *Leyva C., Rana M.S., Trejo F., Ancheyta J.* NiMo supported acidic catalysts for heavy oil hydroprocessing // Catal. Today. 2009. V. 141. P. 168–175. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2008.03.030
9. *Ancheyta-Juarez J., Bentacourt-Rivera G., Marroquin-Sánchez G., Pérez-Arellano A.M., Maity S.K., Córtez Ma.T., del Río-Soto R.* An exploratory study for obtaining synthetic crudes from heavy crude oils via hydrotreating // Energy Fuels. 2001. V. 15. P. 120–127. https://doi.org/10.1021/ef000141m
10. *Cáceres C., Fierro J.L.G., López Agudo A., Severino F., Laine J.* Relation between hydrodesulfurization activity and the state of promoters in precursor calcined Ni–Co–Mo/Al_2O_3 // J. Catal. 1986. V. 97. P. 219–227. https://doi.org/10.1016/0021-9517(86)90052-7
11. *López-Agudo A., Fierro J.L.G., Cáceres C., Laine J., Severino F.* Changes induced by calcination temperature of NiCo-Mo/Al_2O_3 hydrodesulfurization catalyst // Appl. Catal. 1987. V. 30. P. 185–188. https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)81024-6
12. *Homma T., Echard M., Leglise J.* Investigation of NiCoMo/Al_2O_3 catalysts: Relationship between H_2S adsorption and HDS activity // Catal. Today. 2005. V. 106. P. 238–242. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.07.187
13. *Ninh T.K.T., Laurenti D., Leclerc E., Vrinat M.* Support effect for CoMoS and CoNiMoS hydrodesulfurization catalysts prepared by controlled method // Appl. Catal. A: Gen. 2014. V. 487. P. 210–218. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.07.042
14. *Lee D.K., Lee I.C., Woo S.I.* Effects of transition metal addition to CoMo/γ-$A1_2O_3$ catalyst on the hydrotreating reactions of atmospheric residual oil // Appl. Catal. A: Gen. 1994. V. 109. P. 195–210. https://doi.org/10.1016/0926-860X(94)80118-5
15. *Mikhail S., Riad M.* Hydro-treatment of middle lubricating base oil on sulfided promoted molybdenum catalyst // Fuel Process. Technol. 2014. V. 128. P. 482–489. https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.07.044
16. *Klimov O.V., Nadeina K.A., Dik P.P., Koryakina G.I., Pereyma V.Yu, Kazakov M.O., Budukva S.V., Gerasimov E.Yu., Prosvirin I.P., Kochubey D.I., Noskov A.S.* CoNiMo/Al_2O_3 catalysts for deep hydrotreatment of vacuum gasoil // Catal. Today. 2016. V. 271. P. 56–63. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.11.004
17. *Badoga S., Ganesan A., Dalai A.K., Chand S.* Effect of synthesis technique on the activity of CoNiMo tri-metallic catalyst for hydrotreating of heavy gas oil // Catal. Today. 2017. V. 291. P. 160–171. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.01.005
18. *Mashayekhi M., Soltanali S., Mohadecy S.R.S., Rashidzadeh M.* Activity study of NiMoW, NiCoMo trimetallic catalysts for heavy gas oil hydrotreating // Pet. Chem. 2020. V. 60. P. 785–793. https://doi.org/10.1134/S0965544120070099
19. *Sigurdson S., Sundaramuthy V., Dalai A.K., Adjaye J.* Phosphorus promoted trimetallic NiMoW/γ-Al_2O_3 sulfide catalysts in gas oil hydrotreating // J. Mol. Catal. A: Chem. 2008. V. 291. P. 30–37. https://doi.org/10.1016/j.molcata.2008.05.011
20. *Ferreira S.L.C., Bezerra M.A., Santos A.S., dos Santos W.N.L., Novaes C.G., de Oliveira O.M.C., Oliveira M.L., García R.L.* Atomic absorption spectrometry – A multi element technique // Trends Anal. Chem. 2018. V. 100. P. 1–6. https://doi.org/10.1016/j.trac.2017.12.012
21. *Scholten J.J.F.* Metal surface area and metal dispersion in catalysts // Stud. Surf. Sci. Catal. 1979. V. 3. P. 685–714. https://doi.org/10.1016/S0167-2991(09)60244-5
22. *Topsøe H., Clausen B.S., Candia R., Wivel C., Mørup S. In situ* Mössbauer emission spectroscopy studies of unsupported and supported sulfided Co–Mo hydrodesulfurization catalysts: Evidence for and nature of a Co–Mo–S

phase // J. Catal. 1981. V. 68. P. 433–452. https://doi.org/10.1016/0021-9517(81)90114-7

23. *Nikulshin P.A., Tomina N.N., Pimerzin A.A., Stakheev A.Yu., Mashkovsky I.S., Kogan V.M.* Effect of the second metal of Anderson type heteropolycompounds on hydrogenation and hydrodesulphurization properties of $XMo_6(S)/Al_2O_3$ and $Ni_3–XMo_6(S)/Al_2O_3$ catalysts // Appl. Catal. A: Gen. 2011. V. 393. P. 146–152. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.11.033
24. *Al-Dalama K., Stanislaus* A. Temperature programmed reduction of $SiO_2–Al_2O_3$ supported Ni, Mo and NiMo catalysts prepared with EDTA // Thermochim. Acta. 2011. V. 520. P. 67–74. https://doi.org/10.1016/j.tca.2011.03.017
25. *Arnoldy P., Franken M.C., Scheffer B., Moulijn J.A.* Temperature-programmed reduction of $CoO–MoO_3Al_2O_3$ catalysts // J. Catal. 1985. V. 96. P. 381–395. https://doi.org/10.1016/0021-9517(85)90308-2
26. *Quincoces C.E., Perez de Vargas S.L., Gonzalez M.G., Diaz A., Montes M.* Morphological changes of Ca promoted Ni/SiO_2 catalysts and carbon deposition during CO_2 reforming of methane // Stud. Surf. Sci. Catal. 1998. V. 119. P. 837–842. https://doi.org/10.1016/S0167-2991(98)80536-3
27. *Misono M.* Chapter 2 – Chemistry and catalysis of mixed oxides // Stud. Surf. Sci. Catal. 2013. V. 176. P. 25–65. https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53833-8.00002-8
28. *Pirola C., Galli F., Patience G.S.* Experimental methods in chemical engineering: Temperature programmed reduction – TPR // Can. J. Chem. Eng. 2018. V. 93. P. 2317–2320. https://doi.org/10.1002/cjce.23317
29. *Speight J.G.* Chapter 4 – Properties. In: Enhanced recovery methods for heavy oil and tar sands. 2009. P. 95–132. https://doi.org/10.1016/C2013-0-15525-0; https://doi.org/10.1016/B978-1-933762-25-8.50009-2
30. *Robinson P.* Tutorial on hydroprocessing: hydroprocessing catalysts and processes. Conference: 2012 AIChE Spring National Meeting. https://www.researchgate.net/publication/267345317
31. *Sánchez-Minero F., Sánchez-Reyna G., Ancheyta J., Marroquin G.* Comparison of correlations based on API gravity for predicting viscosity of crude oils // Fuel. 2014. V. 138. P. 193–199. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.08.022
32. *Speight J.G.,* Chapter 8 – Upgrading heavy oil. In: Enhanced recovery methods for heavy oil and tar sands. 2009. P. 261–294. https://doi.org/10.1016/B978-1-933762-25-8.50013-4
33. *Scheffer B., Arnoldy P., Moulijn J.A.* Sulfidability and hydrodesulfurization activity of Mo catalysts supported on alumina, silica, and carbon // J. Catal. 1988. V. 112. P. 516–527. https://doi.org/10.1016/0021-9517(88)90167-4

НЕФТЕХИМИЯ, 2023, том 63, № 3, с. 314–328

УДК 665.775.4

ИССЛЕДОВАНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ БИТУМОВ К ПЛАСТИЧЕСКИМ ДЕФОРМАЦИЯМ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

© 2023 г. И. В. Гордеева[1,*], Т. В. Дударева[1], И. А. Красоткина[1], В. Н. Горбатова[1], В. Г. Никольский[1], У. Г. Зверева[2], А. Г. Обухов[2]

[1] Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семенова РАН, Москва, 119991 Россия
[2] ООО «ЛЛК-Интернешнл», Москва, 115035 Россия
[*]E-mail: ivgordeeva@bk.ru

Поступила в редакцию 1 декабря 2022 г.
После доработки 6 апреля 2023 г.
Принята к публикации 30 июня 2023 г.

В температурном диапазоне от 46 до 70°С выполнены реологические исследования российских битумов с диапазоном пенетрации от 60 до 120 × 0.1 мм с целью оценки их устойчивости к образованию колеи пластичности по осцилляционным и ротационным параметрам колееобразования. Исследована взаимосвязь структурных и реологических параметров, показано, что наилучшая корреляция наблюдалась при сопоставлении структурного параметра Gaestel Colloidal index (CI) с реологическими параметрами $R_{3.2}$ и tg δ. Показана обоснованность модификации битумов для использования при укладке дорожных покрытий с экстремальным («E») типом транспортной нагрузки в регионах РФ, где требуется вяжущее марки PG52 и выше.

Ключевые слова: битум, групповой химический состав, структурные и реологические параметры, колея пластичности

DOI: 10.31857/S0028242123030036, **EDN:** JAHPYM

Увеличение глубины переработки нефти при производстве дорожных битумов закономерно приводит к необходимости тщательного контроля соответствия выпускаемой продукции современным техническим требованиям и оценке влияния группового химического состава на основные параметры качества. Требования ГОСТ Р 58400.1 и ГОСТ Р 58400.2 к свойствам битумных вяжущих, выдвигаемые для образцов, прошедших различные процедуры старения, должны быть объектом постоянного и пристального внимания нефтепереработчиков, поскольку зачастую именно эти требования могут диктовать необходимость введения изменений в технологические процессы. Вместе с тем содержание в спецификациях излишних или научно необоснованных требований может создавать проблемы для производителей, вынуждая их на неоправданные экономические затраты при выпуске продукции для дорожной отрасли.

Одним из основных видов разрушений асфальтобетонных покрытий является образование колеи, проявляющейся в виде продольных углублений вдоль траектории движения колес при повторяющихся транспортных нагрузках [1]. К основным факторам, влияющим на образование колеи, относят остаточные деформации в грунте земляного полотна, в слоях основания, в слоях асфальтобетона и абразивный износ [2]. По данным международных исследований, вклад битумного вяжущего в образование колеи в результате постепенного накопления остаточной деформации в слоях асфальтобетона составляет около 40% [1, 3]. Это заключение согласуется с российской практикой расчета и прогнозирования остаточных деформаций в слоях асфальтобетона, согласно которой колея, образующаяся в летний период при высоких температурах окружающего воздуха, за 15 лет при отсутствии ремонтных мероприятий может составить от

13 до 43% от общей глубины колеи, в зависимости от конкретных условий эксплуатации дорожного покрытия [4]. Отличительная особенность такой колеи, называемой колеей пластичности, – наличие выпоров асфальта по краям. Их образование связано со снижением вязкости асфальтобетона при высоких температурах, которое, в свою очередь, происходит из-за снижения вязкости битума или вязкого сопротивления битума сдвигу [5]. Образованию колеи пластичности способствуют высокие климатические температуры в летний период, солнечная радиация, большие нагрузки на ось транспортного средства, медленное движение транспорта и высокая интенсивность движения [6].

В технических требованиях (ГОСТ 22245-90, ГОСТ 33133-2014) традиционно для оценки устойчивости битума к образованию колеи пластичности используют параметры: температура размягчения по кольцу и шару (ГОСТ 32054-2013) и глубина проникания иглы (пенетрация) – ГОСТ 33136-2014, отражающие склонность к течению при высокой температуре и жесткость, соответственно. Применяемые методики (ГОСТ 32054-2013, ГОСТ 33136-2014) не требуют использования сложного оборудования, но эмпиричны по своей природе и не предполагают возможности варьирования условий испытаний.

В современных спецификациях (AASHTO M 320, AASHTO M 332, ГОСТ Р 58400.1-2019, ГОСТ Р 58400.2-2019) для оценки устойчивости к пластическим деформациям битумов и модифицированных битумов, которые объединяют единым термином «битумные вяжущие» (БВ), используют параметры: $G^*/\sin\delta$ – параметр колееобразования (rutting parameter) – AASHTO T315-22, $J_{nr3.2}$ – остаточная податливость ползучести (unrecoverable creep compliance), J_{nrdiff}, или J (stress sensitivity) – чувствительность к изменению напряжения сдвига и $R_{3.2}$ – упругое восстановление (elastic recovery) – AASHTO T 350-19. Испытания, позволяющие определить указанные параметры, проводят на реометре динамического сдвига с геометрией плита–плита.

Параметр $G^*/\sin\delta$ (называемый также «Superpave parameter»), где G^* – комплексный модуль сдвига, а δ – фазовый угол, был предложен в США в рамках Стратегической программы исследований автомобильных дорог (SHRP) [7].

Параметр $G^*/\sin\delta$ был разработан на основе концепции рассеянной энергии [8, 9]. Процесс колееобразования, как основной вид разрушения дорожного покрытия при высокой температуре, рассматривался как явление, обусловленное напряжением и циклическими транспортными нагрузками. При каждом цикле нагрузки возникает работа внешней силы, которая приводит к деформации. Процесс этот может быть обратимым, и тогда происходит упругое восстановление, а может быть необратимым. Чтобы минимизировать остаточную деформацию (колееобразование), следует уменьшить величину работы, рассеиваемой при каждом цикле транспортной нагрузки. Работа, рассеиваемая (диссипируемая) за цикл нагрузки, была выражена формулой (1):

$$W_d = \pi\tau_0\gamma\sin\delta = \pi\tau_0\frac{\tau_0}{G^*}\sin\delta = \pi\tau_0^2\left(\frac{1}{\frac{G^*}{\sin\delta}}\right), \qquad (1)$$

где W_d – энергия, рассеиваемая (диссипируемая) за цикл нагрузки; τ_0 – напряжение сдвига; γ – деформация сдвига; δ – фазовый угол, G^* – комплексный модуль сдвига.

Видно, что вяжущее с более высоким значением $G^*/\sin\delta$ будет иметь меньшее W_d и будет демонстрировать высокую устойчивость к колееобразованию, и наоборот.

Несмотря на то, что параметр $G^*/\sin\delta$, как признано, не дает хорошей корреляции с реальным колееобразованием в дорожном покрытии [10] и не отражает устойчивости модифицированных битумов к образованию колеи [11], его продолжают использовать для PG (Performance Grade) маркировки битумного вяжущего по максимальной температуре эксплуатации (ГОСТ 33133-2014, ГОСТ 33136-2014). Параметр $G^*/\sin\delta$ определяется в соответствии с (AASHTO M 332, ГОСТ Р 58400.10-2019) для несостаренных битумных вяжущих ($G^*/\sin\delta_{Original}$) и БВ, подвергнутых процедуре технологического старения ($G^*/\sin\delta_{RTFO}$), которое в научно-технической литературе также называют кратковременным, окислительным или RTFO (Rolling Thin-Film Oven)-старением (ASHTO T 240, ГОСТ

33140-2014). Наименьшее из предварительных значений температур (Original и RTFO), принимается за максимальную температуру слоя дорожного покрытия, при которой может эксплуатироваться данное БВ. Решая вопрос о применимости БВ в конкретных климатических условиях, эту температуру соотносят с максимальной расчетной температурой эксплуатации. При этом под максимальной расчетной температурой эксплуатации понимается температура на глубине 2 см от поверхности покрытия, вычисляемая специальным образом с учетом климатических особенностей региона (ГОСТ Р 58400.3-2019). Следует отметить, что определение параметра $G^*/\sin\delta_{Original}$ является обязательным, но для маркировки БВ этот параметр используется ограничено (AASHTO M 320, ГОСТ Р 58400.1-2019].

Принимая во внимание недостатки параметра $G^*/\sin\delta$, различными исследователями были предложены иные параметры стойкости к колееобразованию, среди которых следует назвать:

– параметр $G^*/(1 - (1/\mathrm{tg}\,\delta\cdot\sin\delta))$ (параметр колееобразования Шеноя), который был выведен теоретически на основе фундаментальных концепций. Было показано, что он более чувствителен к изменениям фазового угла δ, чем параметр $G^*/\sin\delta$, и, таким образом, более точно описывает невосстановленную деформацию БВ [12], однако в спецификации на битумные вяжущие данный параметр не был включен;

– вязкость при нулевой скорости сдвига (zero shear viscosity – ZSV) [13];

– вязкость при низкой скорости сдвига (low shear viscosity – LSV) [14];

– невосстанавливаемая податливость ползучести (unrecoverable creep compliance – J_{nr}) [15] или, как принято в российской нормативной документации, – относительная необратимая деформация (ГОСТ Р 58400.6-2019).

Параметр колееобразования Шеноя был введен на основе рассуждений о том, что общая деформация вяжущего включает упругую (обратимую) и вязкую (необратимую) деформации. Общий процент деформации ($\%\gamma_{max}$) вяжущего, подвергнутого напряжению (σ_0, кПа) в течение времени (t, с), может быть оценен с помощью уравнения (2), процент восстанавливаемой деформации (γ_{rec}) – с помощью уравнения (3), а процент необратимой деформации (γ_{unr}) – с помощью уравнения (4) [12].

$$\gamma_{max} = \frac{100\sigma_0}{G^*}, \quad (2)$$

$$\gamma_{rec} = 100\sigma_0\left(\frac{G'}{G''^2}\right), \quad (3)$$

$$\gamma_{unr} = \gamma_{max} - \gamma_{rec} = \frac{100\sigma_0}{G^*}\left(1 - \frac{1}{\mathrm{tg}\,\delta\sin\delta}\right), \quad (4)$$

где модуль упругости $G' = G^*\cos\delta$, модуль потерь $G'' = G^*\sin\delta$ и G^* – комплексный модуль.

Таким образом, для минимизации необратимой деформации необходимо максимизировать параметр $G^*/(1 - (1/\mathrm{tg}\,\delta\cdot\sin\delta))$, который и был предложен Шеноем в качестве параметра колееобразования. Преимуществом параметра Шеноя может служить тот факт, что он достаточно точно отражает результаты полевых испытаний и имеет форму, легко адаптируемую к моделированию, т.е. в моделях для проектирования можно использовать выражение для этого параметра в наиболее общем виде.

Прогнозировать поведение битумных вяжущих в процессе эксплуатации наилучшим образом позволяет параметр J_{nr} [15], определяемый в испытании на устойчивость к воздействию множественных циклов ползучесть–восстановление (Multiple Stress Creep Recovery (MSCR) test) – AASHTO M 332. Полномасштабное тестирование уложенных участков дорожного покрытия с различной интенсивностью движения, проведенное в США и в Европе, показало хорошую корреляцию между глубиной колеи и параметром J_{nr}, как для битумов, так и для модифицированных битумных вяжущих [16–18]. Несмотря на достигнутые успехи, продолжаются исследования, направленные на совершенствование процедуры MSCR-теста, касающиеся числа циклов, продолжительности фаз ползучести и восстановления, значений и диапазона приложенного напряжения сдвига [19–22].

Еще одним важным параметром MSCR-теста является упругое восстановление ($R_{3.2}$), определяемое как среднее значение упругого восстановления за 10 циклов ползучести–восстановления при τ = 3.2 кПа (ГОСТ Р 58400.6-2019). В США в норма-

тивную документацию ряда штатов (Нью-Йорк, Мэн, Западная Виргиния, Коннектикут, Массачусетс и т.д.) введено следующее требование для дорог с экстремальным («E») типом движения [23] упругое восстановление должно удовлетворять условию (5), (6):

$$\text{если } J_{nr3.2} \geq 0.1, \text{ то } R_{3.2} > 29.371\left(J_{nr3.2}\right)^{-0.2633}, \quad (5)$$

$$\text{если } J_{nr3.2} < 0.1, \text{ то } R_{3.2} > 55. \quad (6)$$

В российской нормативной документации $R_{3.2}$ определяется (см. ГОСТ Р 58400.6-2019), но не нормируется (см. ГОСТ Р 58400.2-2019), несмотря на то, что этот параметр достаточно важен для понимания структуры и поведения битумных вяжущих.

Параметр MSCR-теста $J_{nr\ diff}$ (stress sensitivity, в РФ – *J*), значение которого не должно превышать 75% (ГОСТ Р 58400.2-2019), определяется как чувствительность к изменению нагрузки от 0.1 до 3.2 кПа. Одной из целей, побудивших разработчиков включить этот параметр в спецификацию, была необходимость ограничения количества парафинов (wax), используемых для модификации битума и, как было обнаружено, вызывающих быстрое размягчение битумов при $\tau > 0.8$ кПа ($J_{nr0.1} < 0.5$ кПа$^{-1}$; $J_{nr3.2} > 3$ кПа$^{-1}$). Отмечается, что параметр J_{nrdiff} должен учитываться, когда значение $J_{nr3.2}$ близко к верхнему пределу требований спецификации, чтобы избежать проблем при увеличении расчетных температур, или транспортной нагрузки. Однако при значениях $J_{nr3.2}$ значительно ниже предела спецификации, и/или когда $J_{nr3.2} < 0.5$ кПа$^{-1}$, параметр J_{nrdiff} рекомендуется игнорировать, как не имеющий смысла, а испытания при $\tau = 0.1$ кПа предлагается заменить испытаниями при 0.8 кПа [24]. Вместе с тем, в нормативной документации (см. ГОСТ Р 58400.2-2019) требование к этому параметру ($J < 75\%$) отнесено ко всем типам транспортной нагрузки.

Одна из существующих проблем, связанных с процедурой MSCR-теста – схема нагружения. Поскольку продолжительность и соотношение фаз ползучести и восстановления может меняться в зависимости от условий движения, увеличение времени ползучести может быть необходимо для адекватной характеристики поведения вяжущего в условиях очень интенсивного и медленного движения. Увеличение уровней напряжения до 10–12 кПа, для учета нагрузки от тяжелых транспортных средств, позволяет определить битумные вяжущие, которые чрезмерно чувствительны к напряжению, причем не только в линейном, но и в нелинейном диапазоне [24].

В настоящей работе в температурном диапазоне от 46 до 70°C выполнены реологические исследования десяти российских битумов с диапазоном пенетрации от 60 до 120 × 0.1 мм с целью оценки их устойчивости к образованию колеи пластичности по параметрам $G^*/\sin\delta$, $G^*/(1 - (1/\text{tg}\,\delta \cdot \sin\delta))$ и J_{nr} при напряжениях сдвига (τ): 0.1, 3.2, 6.5, 10 и 12 кПа. Изучено влияние температуры и группового химического состава битумов на J_{nr} и упругое восстановление $R_{3.2}$ при различной продолжительности циклов и различных соотношениях фаз ползучесть-восстановление в MSCR-тесте. Исследована взаимосвязь структурных и реологических параметров в температурном диапазоне от 46 до 58°C.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе было исследовано десять нефтяных дорожных битумов российского производства с диапазоном показателя глубина проникания иглы (пенетрация) при 25°C от 60 до 120 × 0.1 мм. Основные характеристики битумов представлены в табл. 1, где битумы расположены в порядке возрастания пенетрации в направлении слева направо.

Реологические исследования выполняли на реометре динамического сдвига «MCR 702e» фирмы «Anton Paar» (Австрия) с использованием параллельных пластин диаметром 25 мм, используя несостаренные образцы и образцы, подвергнутые окислительному (RTFO) старению (ГОСТ 33140-2014) в течение 85 мин при температуре 163°C. Образцы для испытаний на реометре отжигали в термошкафу для снятия стерического отверждения (несостаренные при 155–160°C, состаренные при 165–170°C) и разливали в силиконовые формы. Испытания выполняли в течение 2 ч после остывания образцов; рабочий зазор между пластинами реометра составлял 1 мм.

Вязкоупругие свойства битумов определяли в соответствии с ГОСТ Р 58400.10 (AASHTO T315) в интервале температур от 46 до 70°C с шагом 6°C

Таблица 1. Физико-механические свойства битумов

Шифр образца*	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
Марка битума по пенетрации	60/90			70/100				100/130		
$П_{25}$, 0.1 мм	60	73	74	79	80	81	87	110	115	120
$T_{КиШ}$, °C	48	50	49	48	48	49	48.1	44	45.2	45
$T_{хр}$, °C*	–18	–19	–22	–21	–18	–23	–27	–25	–23	–25
D_0, см	6	3.5	3.7	3.80	3.7	–	3.8	5.2	5.2	4.1

* $П_{25}$ глубина проникания иглы (пенетрация) при 25°C; $T_{КиШ}$ – температура размягчения по кольцу и шару; $T_{хр}$ – температура хрупкости по Фраасу; D_0 – растяжимость при 0°C.

Таблица 2. Маркировка битумов по максимальной температуре эксплуатации в соответствии с ГОСТ Р 58400.1-2019

Шифр образца	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
Марка битума	60/90			70/100				100/130		
$T_{макс.}$°Coriginal	64.7	66.3	71.4	65.2	65	69.5	67.1	67.3	61.5	65.8
$T_{макс.}$°CRTFO	66	67	73	66.7	65.2	68.4	67.9	66	62.2	63.4
Максимальная температура эксплуатации в соответствии с ГОСТ Р 58400.1-2019										
PG	64	64	70	64	64	64	64	64	58	58

в осцилляционном режиме при угловой частоте (ω) 10 ± 0.1 рад/с и деформации (γ) 12% для несостаренных и 10% для состаренных образцов.

Устойчивость образцов к воздействию многократных сдвиговых нагрузок (MSCR test) [18] определяли по усложненной, по сравнению со стандартизованной процедурой схеме. Для этого в ротационном режиме выполняли по 10 циклов испытаний при пяти возрастающих значениях напряжениях сдвига (τ): 0.1, 3.2, 6.5, 10 и 12 кПа. Каждый цикл состоял из двух последовательных фаз – фазы ползучести продолжительностью 0.5, 1 или 2 с, в ходе которой, образец подвергался воздействию постоянного напряжения сдвига, и фазы восстановления (отдыха), продолжительностью 3, 4.5 или 9 с, в течение которой нагрузка отсутствовала. Данное исследование проводили при температурах 46, 52, 58, 64 и 70°C. Для каждой температуры использовали новый образец. В каждом цикле фиксировали значение деформации: в фазе ползучести 10 точек, в фазе релаксации 20 точек.

Групповой химический состав битумов определяли в соответствии с «Методикой измерений группового химического состава тяжелых нефтепродуктов методом жидкостно-адсорбционной хроматографии с градиентным вытеснением» [25] с использованием хроматографа «Градиент-М» (ГУП «Институт Нефтехимпереработки РБ»). В процессе испытаний происходило ступенчатое градиентно-вытеснительное разделение битума на 7 групп с последующей их регистрацией детектором по теплопроводности.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе работы была определена устойчивость к образованию колеи пластичности 10-ти дорожных битумов, характеризующаяся максимальной эксплуатационной температурой, при которой параметр колееобразования ($G^*/\sin\delta$), определенный на основании данных осцилляционных испытаний (ГОСТ Р 58400.10-2019), равен 1 кПа для несостаренных (original) и 2.2 кПа для RTFO-состаренных образцов. Полученные результаты, а также маркировка битумов, выполненная в соответствии с требованиями (ГОСТ Р 58400.1-2019), представлены в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что несмотря на широкий разброс по показателю пенетрации, 7 битумов (пенетрация от 60 до 110 ×0.1 мм) были отнесены к

Таблица 3. Маркировка битумов с учетом уровней эксплуатационных транспортных нагрузок по параметру J_{nr} (ГОСТ Р 58400.2-2019)

Шифр образца	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
Марка битума	60/90			70/100				100/130		
$T_{исп}$, °C	Маркировка по уровню транспортной нагрузки в соответствии с ГОСТ Р 58400.2–2019*									
46	E(E)	E(E)	E(E)	E(E)	E(E)	E(E)	E(E)	E(E)	E(V)	E(V)
52	V(V)	E(V)	E(E)	E(V)	E(V)	E(V)	E(V)	E(V)	V(H)	V(H)
58	H(H)	V(V)	E(V)	H(H)	H(H)	V(H)	H(–)	H(H)	H(S)	H(–)
64	S(–)	S(–)	V(H)	S(–)	S(–)	S(–)	S(–)	S(–)	–	–
70	–	–	S(–)	–	–	–	–	–	–	–

* E – экстремальное движение ($J_{nr3.2}$< 0.5 кПа$^{-1}$); V – очень высокое ($J_{nr3.2}$ = 0.5–1 кПа$^{-1}$); H – высокое ($J_{nr3.2}$ = 1–2 кПа$^{-1}$); S – стандартное ($J_{nr3.2}$=2–4.5 кПа$^{-1}$).

марке PG 64; два битума (пенетрация 115 и 120 × 0.1 мм) – к марке PG 58 и один битум (74 × 0.1 мм) к марке PG 70. Как можно видеть, после проведения процедуры RTFO-старения верхнее значение температуры, соответствующее требованиям к параметру $G^*/\sin\delta$, возросло (битумы A, B, C, D, G, I), практически не изменилось (битум E) или снизилось (битумы F, H, J). Это свидетельствует о разной устойчивости битумов к окислительному старению при температуре 163°C, что, по-видимому, связано с различиями в химическом составе.

В табл. 3 обобщены результаты MSCR-теста по параметру относительная необратимая деформация (J_{nr}) и на основе установленных (ГОСТ Р 58400.2-2019) требований к J_{nr} при различных уровнях транспортной нагрузки выполнена маркировка битумов, соответствующая температурам 46, 52, 58, 64 и 70°C для значений J_{nr}, полученных при напряжении сдвига 3.2 кПа и 10 кПа (последнее приведено в скобках). В обоих случаях использованы нормативные требования, установленные (ГОСТ Р 58400.2-2019). Отметим, что значение параметра J (J_{nrdiff}) во всех случаях было менее 75% и соответствовало нормативным требованиям.

Как можно видеть из табл. 3, для семи битумов марок БНД 60/90 и БНД 70/100 при температуре 46°C, т.е. ниже температуры их размягчения по кольцу и шару ($T_{КиШ}$) (см. табл. 1), при напряжении сдвига (τ) 3.2 и 10 кПа характерен класс E – дороги с экстремально тяжелыми и неподвижным характером движения. Однако при 52°C на дорогах такого класса можно использовать лишь шесть битумов, о чем свидетельствуют значения J_{nr} при стандартном значении τ = 3.2 кПа и только один (битум C) при увеличенной транспортной нагрузке, о чем свидетельствуют значения J_{nr} при τ = 10 кПа, в то время, как во многих регионах РФ в летний период дорожные покрытия эксплуатируются при более высоких температурах. Битумы марки БНД 100/130 ожидаемо демонстрируют более низкую устойчивость к воздействию множественных циклов ползучесть-восстановление.

Далее была произведена оценка корреляции параметра $G^*/\sin\delta$, параметра Шеноя $G^*/(1 - (1/\mathrm{tg}\,\delta\cdot\sin\delta))$, модуля потерь ($G''$) и тангенса фазового угла (tg δ) с параметром J_{nr} при значениях τ – 3.2, 6.5 и 10 кПа. При проведении анализа рассматривали значения J_{nr} для температур 52°C и выше (т.е. выше температуры размягчения по КиШ), но не более 6.5 кПа$^{-1}$, поскольку дальнейший рост J_{nr} связан с течением битума. Полученные результаты представлены на рис. 1. Как можно видеть, зависимости всех указанных параметров от J_{nr} могут быть описаны степенными уравнениями регрессии. При этом наилучшая величина достоверности аппроксимации (R^2) при τ = 3.2 кПа наблюдается для параметра Шеноя и модуля потерь (0.9991), а минимальная – для тангенса фазового угла (0.8429). При увеличении τ до 6.5 и 10 кПа наилучшие значения R^2 (свыше 0.99) демонстрирует параметр Шеноя, а минимальные – tg δ. Преимущество параметра $G^*/\sin\delta$ по сравнению с модулем потерь можно отметить только при τ = 10 кПа. Полученные результаты не позволяют понять, почему в спецификации

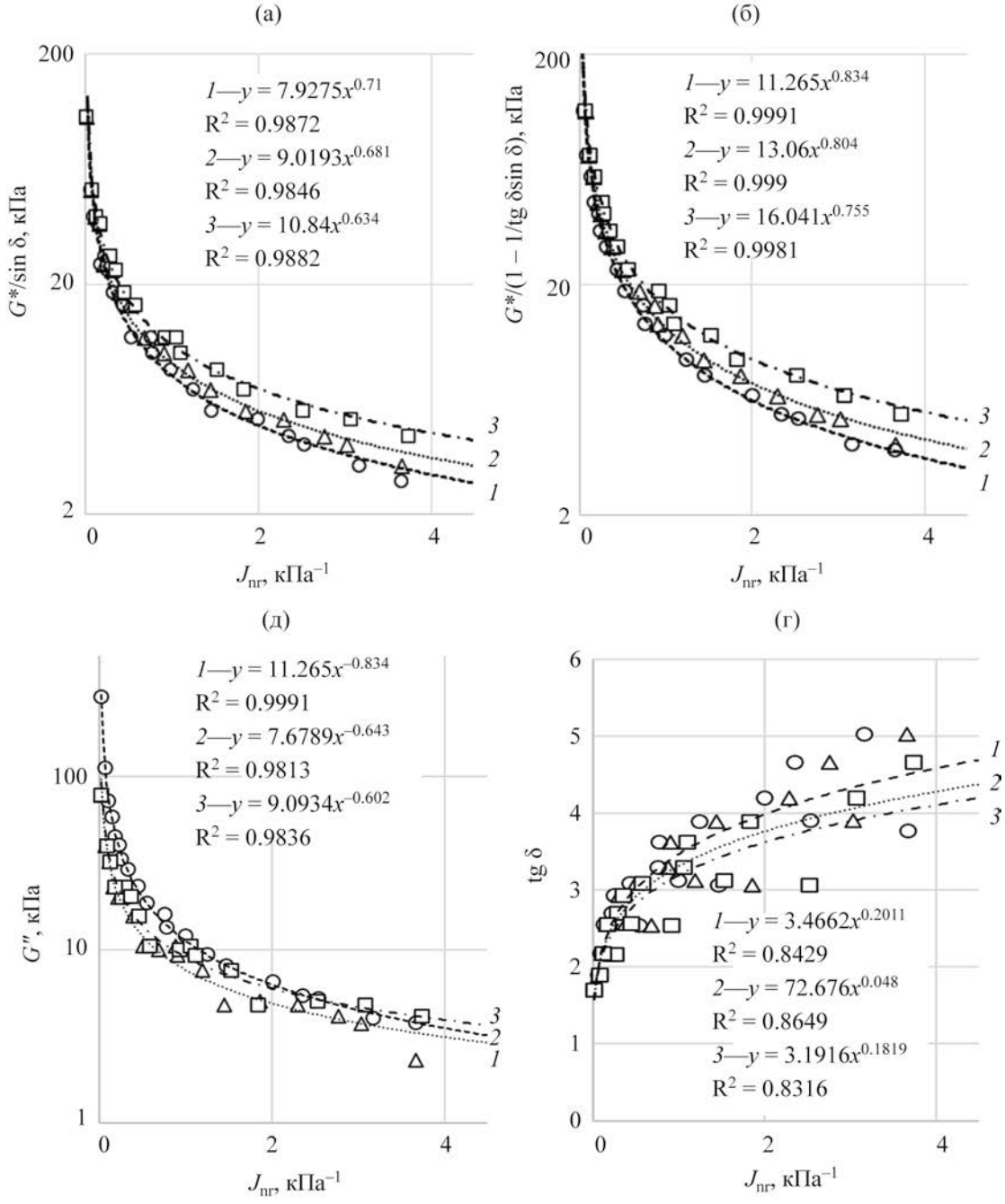

Рис. 1. Сопоставление значений параметра $G^*/\sin\delta$ (а), параметра Шеноя $G^*/(1–(1/\mathrm{tg}\,\delta\cdot\sin\delta))$ (б), модуля потерь G'' (в), тангенса фазового угла tg δ (г) и относительной необратимой деформации J_{nr} при τ = 3.2 (1), 6.5 (2) и 10 (3) кПа в температурном интервале 52–64°C для RTFO-состаренных битумов с исходным диапазоном пенетрации 60–120 × 0.1 мм.

не включен параметр Шеноя, и в чем преимущество «Superpave parameter» $G^*/\sin\delta$ перед модулем потерь, поскольку в приложении к битумам российского производства при стандартном уровне напряжения сдвига 3.2 кПа и эксплуатационных температурах 46–64°C, связь с J_{nr} одинаково хорошо описывается и $G^*/\sin\delta$, и G''.

На рис. 2 для исходных и RTFO-состаренных образцов битума A (рис. 2а), G (рис. 2б) и H (рис. 2в), значительно различающихся по пенетра-

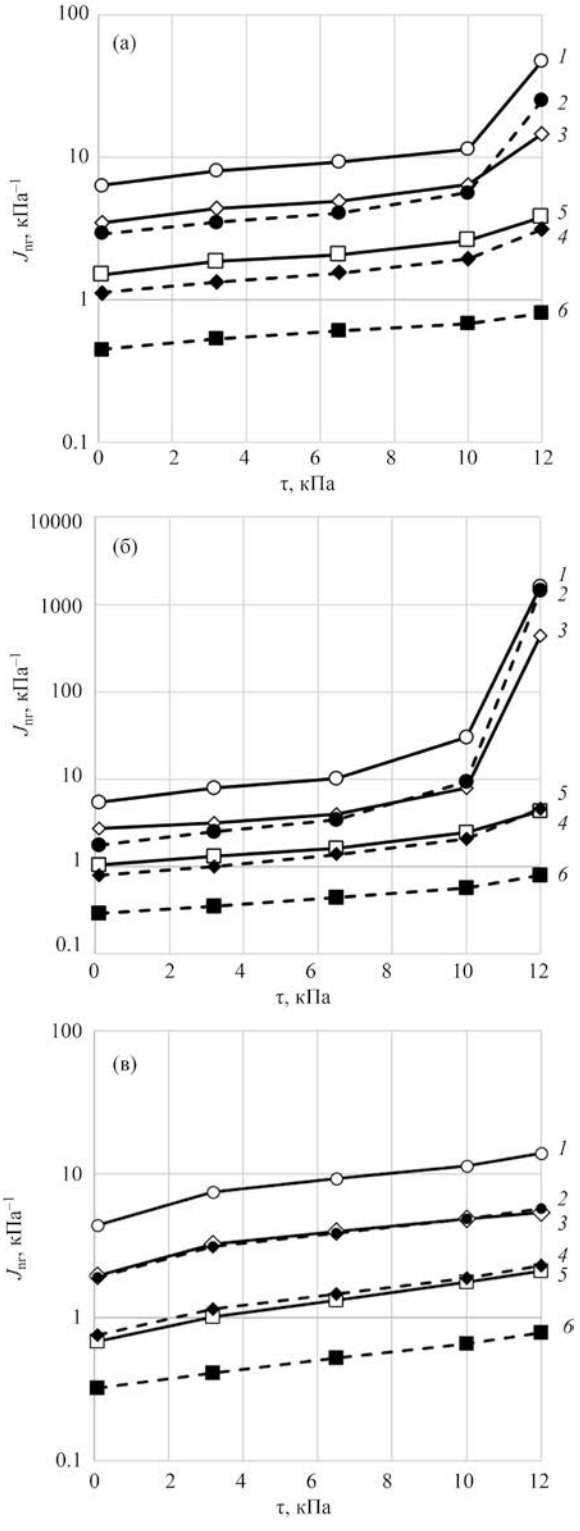

Рис. 2. Зависимости относительной необратимой деформации J_{nr} от напряжения сдвига (τ) и температуры испытаний для исходных (*1, 3, 5*) и RTFO-состаренных (*2, 4, 6*) образцов битумов A (а), G (б) и H (в) при температурах 64°C (*1, 2*); 58°C (*3*, *4*), 52°C (*5, 6*).

ции (60, 87 и 110 × 0.1 мм, соответственно), но имеющих одинаковую маркировку по параметру $G^*/\sin\delta$ (PG 64), приведены зависимости J_{nr} от напряжения сдвига и температуры испытаний по оценке устойчивости к множественным циклам ползучесть-восстановление. Логарифмическая шкала выбрана для лучшей иллюстрации поведения битумов, поскольку при увеличении напряжения сдвига до 12 кПа в отдельных случаях наблюдался резкий рост J_{nr}. Отметим, что в нормативную документацию включено определение J_{nr} только при напряжении сдвига 0.1 и 3.2 кПа.

Как видно из рис. 2, во всех случаях J_{nr} уменьшается после RTFO старения, очевидно, вследствие уменьшения содержания низкомолекулярных (летучих) фракций, окисления и увеличения жесткости образцов. Из рис. 2а и 2б видно, что образцы A и G с пенетрацией 60 и 87 × 0.1 мм, соответственно, демонстрируют резкое возрастание J_{nr} при τ = 12 кПа, в то время как менее жесткий битум H с самой большой пенетрацией (110 × 0.1 мм) наименее чувствителен к изменению нагрузки (рис. 2в).

Для оценки устойчивости битума к образованию колеи помимо J_{nr} также рекомендуется учитывать способность к восстановлению деформации, которое характеризуется параметром упругое восстановление при напряжении сдвига 3.2 кПа ($R_{3.2}$) (AASHTO T 350-19, ГОСТ Р 58400.6-2019). В табл. 4 приведены значения $R_{3.2}$ при разных температурах для десяти RTFO-состаренных образцов битума. Как можно видеть, битум H характеризуется максимальным, по сравнению с битумами A и G, значением $R_{3.2}$ при всех температурах испытаний. Наибольшее значение $R_{3.2}$ наблюдалось для битума C (маркировка по пенетрации 60/90 (74 × 0.1 мм). Следует отметить, что практически во всех случаях при всех исследованных температурах, значение $R_{3.2}$ для всех битумов было меньше значения, рассчитанного на основе принятого в отдельных штатах США требования [23] (см. формулы (5) и (6)).

На рис. 3 на примере битумов I (маркировка по пенетрации 100/130 (115 × 0.1 мм)) и C (маркировка по пенетрации 60/90 (74 × 0.1 мм)) показано влияние продолжительности фаз ползучести и восстановления на параметры J_{nr} и $R_{3.2}$ при проведении испытаний при 46°C в 9 режимах с различным соотношением времени (в секундах) ползучести-восстановления: 0.5–9, 0.5–4.5, 0.5–3, 1–9, 1–4.5, 1–3,

Таблица 4. Упругое восстановление RTFO-состаренных образцов битума при напряжении сдвига 3.2 кПа ($R_{3.2}$) (AASHTO T 350-19, ГОСТ Р 58400.6-2019)

Шифр образца		A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
Марка битума		60/90			70/100				100/130		
$T_{исп}$, °C	46	20.5	23.0	49.8	31.0	21.6	41.4	46	52.2	24.9	33.4
	52	14.1	14.7	38.0	17.2	11.5	23.6	26.3	37.4	9.1	16.1
	58	3.3	4.8	18.2	4.1	2.2	8.3	9.3	20.1	1.1	4.5
	64	0	0	5	0	0	0.3	1.4	6.4	–	–
	70	–	–	0	–	–	–	–	–	–	–

Таблица 5. Групповой химический состав по методу жидкостно-адсорбционной хроматографии с градиентным вытеснением [26] и структурные параметры битумов A, C, G, H и I

Групповой химический состав битума, мас. %		A		C		G		H		I	
Парафино-нафтеновые углеводороды (S)		19		14.7		17		23		16.3	
Ароматические углеводороды (Ar), в т.ч.	легкие	33.3	7.5	32.3	7.7	33.2	8.3	34.9	9.1	39.8	8.9
	средние		8.1		8.2		7.2		7		7.4
	тяжелые		17.6		16.4		17.7		18.8		23.5
Смолы (R), в т.ч.	I	32.2	9.3	30.0	9.2	30.9	9.7	26.6	7.7	28.1	9.9
	II		22.9		20.8		21.2		18.9		18.2
Асфальтены (A)		15.6		23		18.9		15.5		15.8	
Структурные параметры											
Индекс пенетрации, PI		–1.28		–0.47		–0.26		–0.80		–0.25	
Gaestel Colloidal index, CI		0.53		0.61		0.56		0.63		0.47	
Asphaltene Index, AI		0.91		1.13		0.99		0.73		0.78	
Показатель растворимости по Печеному, SP		3.82		3.50		3.59		3.23		4.22	

2–9, 2–4.5, 2–3. Битумы I и C были выбраны для сравнения как имеющие наименьшее и наибольшее значение $R_{3.2}$ при температурах 52 и 58°C среди битумов марок БНД 100/130 и БНД 60/90, соответственно.

Анализируя данные, представление на рис. 3, можно отметить, что эффект увеличения продолжительности фазы ползучести был более выраженным, чем эффект увеличения продолжительности фазы восстановления. Как можно видеть, увеличение времени ползучести и/или снижение времени восстановления привело к увеличению J_{nr} и уменьшению $R_{3.2}$. При этом следует отметить, что ни одно из значений $R_{3.2}$ для битума I не соответствует рекомендуемому [23], а следовательно, опираясь на подход, принятый в США, можно ожидать низкой устойчивости к образованию колеи при всех типах движения даже при эксплуатации при температуре 46°C (определяемой в соответствии с ГОСТ Р 58400.3-2019). Для битума C, несмотря на низкие значения J_{nr} и высокие значения $R_{3.2}$, также можно отметить, что рекомендуемые [23] значения $R_{3.2}$ в ряде случаев превышают фактические.

Для лучшего понимания полученных результатов был определен групповой химический состав битумов A, C, G, H и I по методу жидкостно-адсорбционной хроматографии с градиентным вытеснением. Данный метод позволяет выделить: парафино-нафтеновые углеводороды (saturates, S); ароматические углеводороды (aromatics, Ar), в т.ч. 3 фракции – легкие, средние и тяжелые; смолы (resins, R), в т.ч. 2 фракции – I и II; и асфальтены (asphaltene, A). Полученные данные представлены в табл. 5. Также в табл. 5 приведены результаты

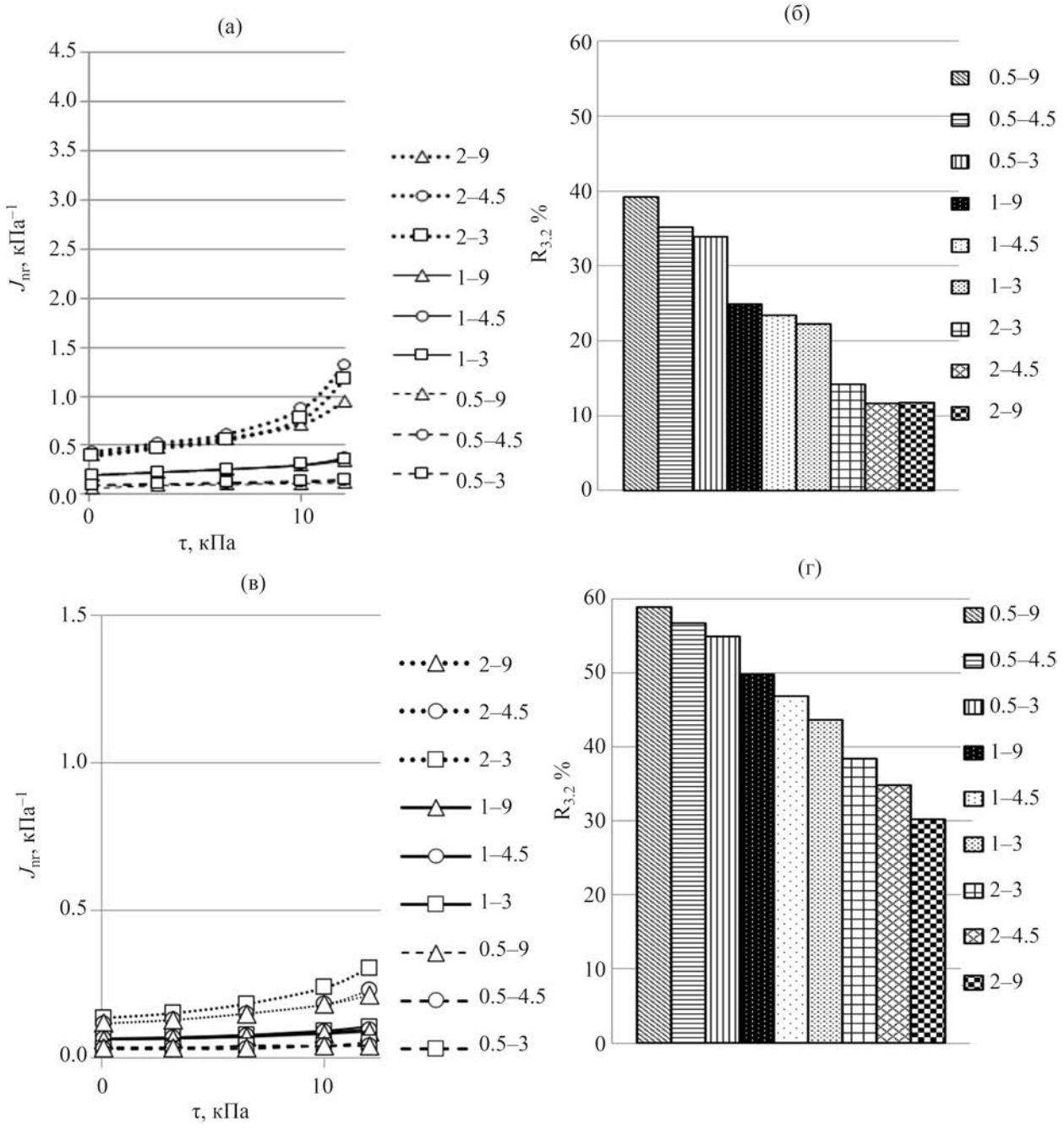

Рис. 3. Влияние продолжительности циклов ползучести и восстановления на параметры $J_{нг}$ (а, в) и $R_{3.2}$ (б, г) RTFO-состаренных битумов I (а, б) и C (в, г) при температуре 46°C.

расчета структурных параметров, предложенных в разное время разными исследователями, в т.ч.:

– индекс пенетрации (*PI*), определенный по формулам (7) и (8) (ГОСТ 33134-2014):

$$\mathrm{PI} = \left(\frac{30}{1+50A}\right) - 10, \qquad (7)$$

где

$$A = \frac{2.9031 - \lg П_{25}}{T_{\text{КиШ}} - 25}, \qquad (8)$$

где $П_{25}$ глубина проникания иглы (пенетрация) при 25°C, 0.1 мм; $T_{\text{КиШ}}$ – температура размягчения по кольцу и шару, °C;

Таблица 6. Коэффициент достоверности корреляции R^2 при сопоставлении структурных (CI, AI, SP и PI) и реологических (осцилляционных – G^*, $G^*/\sin\delta$, $G^*/(1 - (1/\mathrm{tg}\,\delta\cdot\sin\delta))$, tg δ и ротационных – $J_{nr3.2}$, $R_{3.2}$) параметров для битумов A, C, G, H и I при температурах 46, 52 и 58°C

R^2@46–52–58°C	CI	AI	SP	PI
G^*	0.64–0.65–0.19	0.70–0.71–0.68	0.40–0.41–0.07	0.01–0.01–0.03
$G^*/\sin\delta$	0.65–0.66–0.20	0.71–0.72–0.66	0.41–0.42–0.08	0.01–0.01–0.03
$G^*/(1 - (1/\mathrm{tg}\,\delta\cdot\sin\delta))$	0.68–0.67–0.23	0.68–0.27–0.23	0.44–0.43–0.11	0.02–0.03–0.04
Tanδ	0.86–0.86–0.85	0.17–0.17–0.17	0.80–0.79–0.78	0.04–0.04–0.04
$J_{nr3.2}$	0.63–0.64–0.61	0.53–0.57–0.61	0.52–0.52–0.49	0.04–0.00–0.00
$R_{3.2}$	0.76–0.94–0.93	0.05–0.10–0.03	0.72–0.85–0.83	0.12–0.00–0.00

– Gaestel Colloidal index (коллоидный индекс Гестеля, CI) [26], используемый в SARA-анализе [27] и определенный как CI = (S + A)/(R + Ar);

– Asphaltene Index (асфальтеновый индекс, AI) – ASTM D3279-2019, определенный как Ia = (A + R)/(S + Ar);

– показатель растворимости (solubility parament) по Б.Г. Печеному [28], определенный как SP = R/A + Ar/S.

К сожалению, отсутствие в паспортных данных многих битумов значений растяжимости при 25°C не позволило определить коэффициент стандартных свойств, предложенный Золотаревым. Также в табл. 5 не включен анализ структурного типа битума по Колбановской [29], поскольку в современной литературе отмечается, что изменение технологии нефтепереработки привело к тому, что современные битумы существенно отличаются от тех, для которых разрабатывалась ее классификация [30]. Отметим, что по Колбановской все битумы, кроме битума C, исходя из содержания асфальтенов (менее 18 или близко к этому значению), могли бы быть отнесены ко II группе и типу «золь», а битум C к III группе и типу «золь–гель». При анализе структурных параметров авторы также не могли опираться на принятые классификации, определяющие структурный тип битума на основании статистических данных, полученных на основе классического SARA-анализа (ASTM D4124-09, ГОСТ 32269-2013), или осаждения остатка, нерастворимого в *н*-гептане (ГОСТ 11858-66), поскольку в данной работе был использован другой аналитический метод [25], и авторам не удалось найти работ, описывающих соотношение результатов, полученных разными методами.

Для битумов A, C, G, H и I были построены (но не приведены в тексте) графики зависимости каждого из четырех структурных параметров (CI, AI, SP и PI) от каждого из шести реологических параметров (осцилляционных – G^*, $G^*/\sin\delta$, $G^*/(1 - (1/\mathrm{tg}\,\delta\cdot\sin\delta))$, tg δ и ротационных – $J_{nr3.2}$, $R_{3.2}$) для трех температур (всего 72 графика). По методу наименьших квадратов проводились прямые линии и определяли коэффициент корреляции. Поскольку упругое восстановление большинства битумов при 64°C близко к нулю, корреляция параметров при данной температуре не рассматривалась. Полученные результаты приведены в табл. 6. Значения коэффициента корреляции R^2 для трех температур приведены в ячейках таблицы по порядку: первое число для 46°C, второе – для 52°C и третье – для 58°C.

Анализируя данные табл. 6, можно отметить отсутствие корреляции в исследованном температурном интервале между всеми реологическими параметрами и индексом пенетрации (PI), который характеризует свойства битума ниже температуры размягчения по КиШ. Также отсутствует корреляция для параметров AI и tg δ и параметров AI и $R_{3.2}$.

Два реологических параметра – G^* и $G^*/\sin\delta$ показали наилучшую корреляцию (наибольше значение R^2) со структурным параметром Asphaltene Index (AI), что позволяет говорить о преобладающем влиянии на эти параметры концентрации асфальтенов и смол в битуме.

Для других 4-х реологических параметров – $G^*/(1 - (1/\mathrm{tg}\,\delta\cdot\sin\delta))$, tg δ, $J_{nr3.2}$, $R_{3.2}$, наилучший результат был достигнут при сопоставлении с Gaestel Colloidal index (CI). Следует отметить, что лучшие значения R^2 для параметров G^*, $G^*/\sin\delta$, tg δ и $J_{nr3.2}$

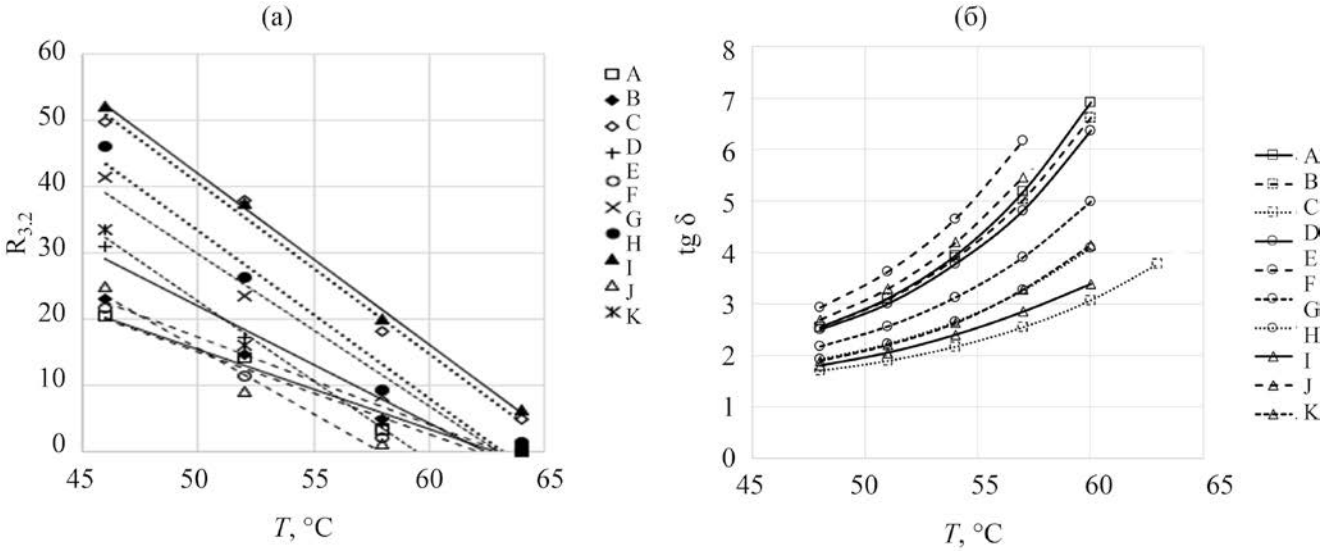

Рис. 4. График зависимости: (а) $R_{3.2}$ от температуры (по ГОСТ Р 58400.6; для каждой температуры использован новый образец) и (б) tg δ от температуры при определении параметра $G^*/\sin\delta_{RTFO}$ (по ГОСТ Р 58400.10 с шагом в 6°С и продолжительностью термостатирования при каждой температуре 10 мин).

в диапазоне 46–58°С не зависят (или слабо зависят) от температуры, в отличие от параметров $R_{3.2}$ и $G^*/(1 - (1/\text{tg}\,\delta \cdot \sin\delta))$.

Сравнивая между собой параметры колееобразования $G^*/\sin\delta$ и $J_{nr3.2}$ можно отметить, что они показывают хорошую корреляцию с разными структурными параметрами – AI и CI, соответственно. И, как уже упоминалось во Введении, по данным полевых испытаний, $J_{nr3.2}$ позволяет лучше, чем $G^*/\sin\delta$ прогнозировать устойчивость битумных вяжущих к образованию колеи пластичности.

Наилучшие корреляции в рассмотренной серии параметров наблюдались при сопоставлении структурного параметра Gaestel Colloidal index (CI) с ротационным параметром $R_{3.2}$ ($R^2 = 0.94–0.93$ при 52–58°С) и осцилляционным параметром – tg δ ($R^2 = 0.86–0.85$ при 46–58°С). Параметры $R_{3.2}$ и tg δ также показали хорошую корреляцию со структурным параметром Показатель растворимости по Печеному (SP). При этом самые высокие значения R^2 были отмечены для параметра $R_{3.2}$ в интервале 52–58°С (выше температуры размягчения по КиШ) при соотнесении с параметрами CI и SP. Следует отметить, что в соответствии с методологией Superpave по определению максимальной расчетной температуры эксплуатации битумного вяжущего, именно этот температурный интервал важен для прогнозирования поведения битума в составе дорожного покрытия в климатических условиях II и III дорожно-климатических зон РФ.

На рис. 4 для 10-ти исследованных битумов приведены зависимости от температуры $R_{3.2}$ и tg δ, полученные в испытаниях по ГОСТ Р 58400.6 и ГОСТ Р 58400.10, соответственно. Можно отметить, что зависимость $R_{3.2}$ от температуры в интервале 46–64°С линейная с R^2 0.95–0.99, а зависимость tg δ от температуры в том же интервале носит экспоненциальный характер с R^2 0.98–0.99. Возможно, большее значение R^2 для $R_{3.2}$ по сравнению с tg δ при их сопоставлении с параметром CI связано с линейным поведением $R_{3.2}$ в рассмотренном температурном интервале.

По данным ДСК известно, что широкий эндотермический максимум при температурах выше комнатной, связанный с плавлением (кристаллизацией) парафинов и стеклованием асфальтенов [31] может распространяться на исследованный в данной работе температурный диапазон. Ширина и положение этого максимума зависят от химического состава битума. Также известно [32], что в АСМ исследованиях при нагревании образцов можно наблюдать исчезновение (плавление) так наз. «bee-shaped» structures [33], также именуемых в литературе «bee-like» или catanaphase [34]. Образование

«bee-like» structure, как считается, связано с взаимодействием между кристаллизующимися парафинами и остальным битумом [35, 36]. Отметим, что размягчение битумов, определяемое по методу Кольца и шара, может быть связано с плавлением «bee-like» structures. Очевидно, что для лучшего понимания приведенных результатов необходимо в дальнейшем привлекать атомно-силовую микроскопию с анализом изменения микроструктуры битума. Также следует отметить, что в данной работе исследования химического состава было выполнено, как это принято, для несостаренных образцов, а реологические испытания – для образцов, подвергшихся RTFO-старению. В дальнейшем целесообразно включить в рассмотрение анализ химического состава состаренных образцов.

Резюмируя полученные результаты, можно отметить, что, несмотря на несомненные преимущества битумов С и Н, в части стойкости к множественным циклам ползучести-восстановления, данные битумы можно использовать при уровне транспортной нагрузки «Е» (экстремальная) только, если максимальная температура эксплуатации дорожного покрытия не превышает 46°С. Для районов, где требуется вяжущее марки PG52 и выше, необходимо применение модифицированного битума.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе реологических испытаний десяти российских битумов, выполненных в температурном диапазоне от 46 до 70°С показано, что:

– в диапазоне пенетрации битума от 60 до 110×0.1 мм верхняя температура эксплуатации шести битумов составила 64°С (PG 64) и одного битума (С – 74×0.1 мм) – 70°С (PG70). Для битумов с пенетрацией выше 110×0.1 мм верхняя температура составила 58°С (PG 58);

– по результатам испытаний на устойчивость к воздействию множественных циклов ползучесть-восстановление (MSCR тест) все битумы марок БНД 60/90 и БНД 70/100 (с диапазоном пенетрации от 60 до 87×0.1 мм) при температуре 46°С, т.е. ниже температуры их размягчения по кольцу и шару, по параметрам $J_{nr3.2}$ и J_{nr10} были отнесены к марке PG46E – дороги с экстремально тяжелыми условиями и неподвижным характером движения. Однако при 52°С на дорогах такого класса можно использовать лишь шесть битумов при стандартной транспортной нагрузке (τ = 3.2 кПа) и только один (С – 74×0.1 мм) при увеличенной транспортной нагрузке (τ = 10 кПа), в то время как во многих регионах РФ в летний период дорожные покрытия эксплуатируются при более высоких температурах;

– повышение температуры испытаний до 52°С и выше приводит к резкому снижению значений параметра упругое восстановление $R_{3.2,}$ для всех битумов, что говорит о возможности быстрого образования колеи пластичности при этих температурах; при этом экспериментальные значения $R_{3.2}$ для всех битумов меньше рекомендуемых значений, применяемых в США для дорог с экстремальным («Е») типом движения;

– увеличение времени ползучести и/или снижение времени восстановления при испытаниях битумов С (74 × 0.1 мм) и I (115 × 0.1 мм) при 46°С привело к росту J_{nr} и снижению $R_{3.2}$, при этом эффект увеличения продолжительности фазы ползучести более выражен, чем эффект увеличения продолжительности фазы восстановления.

Проанализирована корреляция параметров $G^*/\sin\delta$, $G^*/(1 - (1/\mathrm{tg}\,\delta\cdot\sin\delta))$, модуля потерь ($G''$) и тангенса фазового угла (tg δ) с параметрами $J_{nr0.1}$, $J_{nr3.2}$ и J_{nr10}. Показано, что зависимости всех указанных параметров от J_{nr} могут быть описаны степенными уравнениями регрессии, при этом наилучшая достоверность аппроксимации (R^2) получена для параметра Шеноя $G^*/(1 - (1/\mathrm{tg}\,\delta\cdot\sin\delta))$, минимальная для тангенса фазового угла (tg δ), и практически одинаковая для «Superpave parameter» $G^*/\sin\delta$ и модуля потерь (G'').

На основе данных группового химического состава, выполненного для пяти битумов, оценена корреляция структурных параметров CI, AI, SP и PI с реологическими параметрами G^*, tg δ, $G^*/\sin\delta$, $G^*/(1- (1/\mathrm{tg}\,\delta\cdot\sin\delta))$, $J_{nr3.2}$, $R_{3.2}$. Наилучшая корреляция была отмечена при сопоставлении структурного параметра Gaestel Colloidal index (CI) с ротационным параметром $R_{3.2}$ (R^2 = 0.94–0.93 при 52–58°С) и осцилляционным параметром – tg δ (R^2 = 0.86–0.85 при 46–58°С). Параметр колееобразования $G^*/\sin\delta$ показал максимальную корреляцию с Asphaltene index (AI) (R^2 = 0.66–0.72 при 46–58°С), а параметр колееобразования $J_{nr3.2}$ – с Gaestel Colloidal index (CI) (R^2 = 0.61–0.64 при 46–58°С).

На основе полученных данных можно сделать вывод, что обязательным условием получения высококачественного дорожного покрытия, пригодного для регионов с жарким климатом и высокой нагрузкой, является модификация битумов. Исследованию влияния модификаторов на свойства дорожных битумов будет посвящена следующая работа авторов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках Государственного задания Минобрнауки России (ФИЦ ХФ РАН тема № 122040400099-5).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Гордеева Ирина Владимировна, к.т.н., н.с., ORCID: https://orcid.org/0000-0002-9879-3701

Дударева Татьяна Владимировна, с.н.с., ORCID: https://orcid.org/0000-0001-9698-8591

Красоткина Ирина Александровна, с.н.с., ORCID: https://orcid.org/0000-0002-1047-079X

Горбатова Виктория Николаевна, м.н.с., ORCID: https://orcid.org/0000-0003-1592-345X

Никольский Вадим Геннадьевич, к.ф.-м.н., с.н.с., зав. лабораторией, ORCID: https://orcid.org/0000-0003-4775-6246

Зверева Ульяна Георгиевна, к.х.н., начальник центра развития проектов

Обухов Александр Геннадьевич, начальник научно-исследовательского центра битумных материалов

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Advances in Interlaboratory Testing and Evaluation of Bituminous Materials: State-of-the-Art Report of the RILEM Technical Committee 206-ATB (RILEM State-of-the-Art Reports, 9) 2013-th Edition by M.N. Partl, H.U. Bahia, F. Canestrari, C. de la Roche, H. Di Benedetto, H. Piber, D. Sybilski. Springer. 2013. 456 p.
2. Рекомендации по выявлению и устранению колей на нежестких дорожных одеждах. Утверждено распоряжением Росавтодора № ОС-556-р от 24 06 2002.
3. *Liu H., Luo R., Xi L., Hu L.* Development of two-step secant method to interpret the flow number test data of asphalt mixtures // J. Mater. Civ. Eng. 2020. V. 32. № 4. P. 04020027. https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0003094.
4. *Никольский В.Г., Каплан А.М., Рочев В.Я., Густов В.В., Чекунаев Н.И., Бекешев В.Г., Красоткина И.А., Дударева Т.В., Стырикович Н.М., Внукова Л.В., Зверева У.Г., Гордеева И.В., Кретова Л.П., Лобачев В.А., Дубина С.И., Синкевич М.А.* Исследование реологических свойств и структурных особенностей дорожных битумов и вяжущих на основе композиционных материалов «ПОЛИЭПОР», предназначенных для модификации битумов и асфальтобетонных смесей. М.: Восход-А. 2016. 168 с. ISBN 978-5-93055-415-1.
5. *Смирнов Д.С., Лобанова А.С.* Исследование пластического колееобразования дорожных покрытий из щебеночно-мастичного асфальтобетона в Республике Татарстан // Техника и технология транспорта. 2019. № 11. С. 38. http://transport-kgasu.ru/files/N11-38CTC19.pdf
6. *Radhakrishnan V., Sri M.R., Reddy K.S.* Evaluation of asphalt binder rutting parameters // Construction and Building Materials. 2018. № 173. P. 298–307.
7. *Petersen J.C., Robertson R.E., Branthaver J.F., Harnsbarger P.M., Duvall J.J., Kim S.S.* Binder Characterization and Evaluation. V. 4. Test Methods. Report No SHRP-A-370. Strategic Highway Research Program (SHRP), National Research Council (NRC). Washington: DC. 1994.
8. *Singh D., Kataware A.V.* Comparison of different rheological parameters for rutting susceptibility of SBS + WMA modified binders // Innov. Infrastruct. Solut. 2016. V. 1. № 28. https://doi.org/10.1007/s41062-016-0026-7
9. *Mturi G.A., Komba J., Zoorob S.S.* // Quintin viljoen ranking rutting performance of bituminous binders in asphalt specimens using linear viscoelastic properties // Conference: CAPSA 2014.
10. *D'Angelo J.* New high-temperature binder specification using multistress creep and recovery // Transportation research circular E-C147. Development in asphalt binder specifications. Sponsored by characteristics of bituminous materials committee transportation research board. Transportation Research Board. Washington: DC. 010. https://doi.org/10.17226/22903
11. *Dongré R., D'Angelo J., Reinke G., Shenoy A.* New criterion for Superpave high- temperature binder specification // Transportation Research Record Journal of the Transportation Research Board. 2004. V. 1875. № 1. P. 22–32. https://doi.org/10.3141/1875-04

12. *Shenoy A.* High temperature performance grading of asphalts through a specification criterion that could capture field performance // J. Transp. Eng. 2004. V. 130. № 1. P. 132–137.
13. *De Visscher J., Vanelstraete A.* Practical test methods for measuring the zero shear viscosity of bituminous binders // Mat. Struct. 2004. V. 37. № 5. P. 360–364.
14. CEN/TS 15324 Bitumen and bituminous binders – determination of equiviscous temperature based on low shear viscosity using dynamic shear rheometer in low frequency oscillatory mode. Brussels: European Committee for Standardization. 2008.
15. *D'Angelo J., Kluttz R., Dongre R.N., Stephens K., Zanzotto L.* Revision of the superpave high temperature binder specification: the multiple stress creep recovery test // J. Assoc. Asphalt Paving Technol. 2007. V. 76. P. 123–162.
16. *Wasage T.L.J., Stastna J., Zanzotto L.* Rheological analysis of multi-stress creep recovery (MSCR) test // Int. J. Pave. Eng. 2011. V. 12. № 6. P. 561–568.
17. *Laukkanen O.-V., Soenen H., Pellinen T., Heyrman S., Lemoine G.* Creep-recovery behavior of bituminous binders and its relation to asphalt mixture rutting // Mater. Struct. 2015. V. 48. № 12. P. 4039–4053.
18. *D'Angelo J.A.* The relationship of the MSCR test to rutting // Road Mater. Pave. Des. 2009. V. 10. Sup 1. P. 61–80.
19. *Domingos M.D.I., Faxina A.L.* Creep-recovery behavior of asphalt binders modified with SBS and PPA // J. Mater. Civ. Eng. 2014. V. 26. № 4. P. 781–783.
20. *Golalipour A., Bahia H.U., Tabatabaee H.A.* Critical considerations toward better implementation of the multiple stress creep and recovery test // J. Mater. Civ. Eng. 2017. V. 29 № 5. P. 04016295.
21. *Sharma A., Naga G.R., Kumar P., Raha S.* Development of an empirical relationship between non-recoverable creep compliance & zero shear viscosity for wide-ranging stiffness of asphalt binders // Construction and Building Materials. 2022. V. 326. P. 126764. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.126764
22. *Zeiada W., Liu H., Ezzat H., Al-Khateeb G.G., Underwood B.S., Shanableh A., Samarai M.* Review of the Superpave performance grading system and recent developments in the performance-based test methods for asphalt binder characterization // Construction and Building Materials. 2022. V. 319. P. 126063. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.126063
23. База данных Спецификаций (Технических требований) к битумным вяжущим США (он-лайн) US State Binder Specifications – Asphalt Institute. URL: https://www.asphaltinstitute.org/engineering/specification-databases/us-state-binder-specifications/
24. *Soenen H., Blomberg T., Pellinen T., Laukkanen O.-V.* The multiple stress creep-recovery test: a detailed analysis of repeatability and reproducibility // Road Mater. Pave. Des. 2013. V. 14. Sup 1. P. 2–11.
25. «Методика измерений группового химического состава тяжелых нефтепродуктов методом жидкостно-адсорбционной хроматографии с градиентным вытеснением». Уфа. 2014. 18 с.
26. *Gaestel C., Smadja R., Lamminan K.A.* Contribution à la connaissance des propriétés des bitumes routiers // Rev. Gé Nérale des Routes Aérodromes. 1971. V. 466. P. 85–97.
27. *Lesueur D.* The colloidal structure of bitumen: Consequences on the rheology and on the mechanisms of bitumen modification // Advances in Colloid and Interface Science. 2009. V. 145. P. 42–82.
28. *Печеный Б.Г.* Битумы и битумные композиции. М.: Химия. 1990. 256 с
29. *Колбановская А.С., Михайлов В.В.* Дорожные битумы. М.: Транспорт. 1973. 261 с
30. *Evdokimova N.G., Egorova N.A., Sultanova D.P., Kunakkulova E.M., Serezhkina N.G.* The formation of the sol-gel nanostructures of road bitumen by selecting chemical group composition // Nanotehnologii v stroitel'stve (Nanotechnologies in Construction). 2019. V. 11. № 5. P. 512–525. https://doi.org/10.15828/2075-8545-2019-11-5-512-525
31. *Masson J-F., Leblond V., Margeson J., Bundalo-Perc S.* Low-temperature bitumen stiffness and viscous paraffinic nano-and micro-domains by cryogenic AFM and PDM NRCC-49710 // J. of Microscopy. 2007. V. 227. №. 3. P. 191–202.
32. *De Moraes M.B., Pereira R.B., Simão R.A., Leite L.F.M.* High temperature AFM study of CAP 30/45 pen grade bitumen // J. of Microscopy. 2010. V. 239. P. 46–53. https://doi.org/10.1111/j.1365-2818.2009.03354.x
33. *Jäger A., Lackner R., Elsenmenger-Sittner C., Blab R.* Identification of microstructural components of bitumen by means of atomic force microscopy (AFM) // Proc. Appl. Math. Mech. 2004. V. 4. P. 400–401. https://doi.org/10.1002/pamm.200410181
34. *Masson J-F, Leblond V., Margeson J.* Bitumen morphologies by phase-detection atomic force microscopy // J. of Microscopy. V. 221. № 1. 2006. P. 17–29. https://doi.org/10.1111/j.1365-2818.2006.01540.x
35. *Pauli A.T., Grimes R.W., Beemer A.G., Miller J.J., Beiswenger J.D., Branthaver J.F.* Studies if the Physico-Chemical Nature of the SHRP Asphalts: PART-I & II // Proceedings of the international workshop on chemo-mechanics of bituminous materials. 2009. P 25–30, 49–53. ISBN 978-94-90284-04-6
36. *Pauli A.T., Grimes R.W., Beemer A.G., Turner T.F., Branthaver J.F.* Morphology of asphalts, asphalt fractions and model wax-doped asphalts studied by atomic force microscopy // Intern. J. of Pavement Engineering. 2011. V. 12. №. 4. P. 291–309. ISSN 1029-8436. https://doi.org/10.1080/10298436.2011.575942

НЕФТЕХИМИЯ, 2023, том 63, № 3, с. 329–337

УДК 547.8

ОБЕССЕРИВАНИЕ НЕФТИ, ДИЗЕЛЬНЫХ И МАСЛЯНЫХ ФРАКЦИЙ ОБРАБОТКОЙ ОЗОНОМ И ХЛОРИДАМИ МЕТАЛЛОВ

© 2023 г. И. Р. Нигматуллин[1,*], В. И. Зубер[2], Р. Г. Нигматуллин[3]

[1] Уфимский государственный нефтяной технический университет, Башкортостан, Уфа, 450062 Россия
[2] АО Газпромнефть-МНПЗ, Москва, 109429 Россия
[3] Уфимский университет науки и технологий, Башкортостан, Уфа, 450008, Россия
[*]E-mail: nigmatullin@himmotolog.ru

Поступила в редакцию 9 июня 2021 г.
После доработки 3 марта 2023 г.
Принята к публикации 25 апреля 2023 г.

Проведено обессеривание Западно-Сибирской нефти Самотлорского месторождения, дизельных фракций и индустриального масла И-20А хлоридами металлов $ZnCl_2$, $FeCl_3$, $AlCl_3$ и комплексным реагентом (композицией), состоящим из 70 мас. % $AlCl_3$, 25 мас. % окисленного дизельного топлива и 5 мас. % NaOH. Показано, что: после очистки смеси дизельных фракций реагентами $AlCl_3$ + NaOH при соотношении 10 : 1 (по массе) содержание серы в очищенной смеси уменьшилось с 0.82 до 0.146%; после очистки композицией (соотношение 1:1 по массе) масла И-20А содержание серы в нем уменьшилось с 0.2 до 0.03 мас. %. После очистки Западно-Сибирской нефти, в которой сераорганические соединения предварительно были окислены озоно-кислородной смесью до сульфоксидов и сульфонов, действие композиции (соотношении 20:1) привело к уменьшению содержания серы с 1.8 до 0.5 мас. %. Отработанная композиция утилизирована введением в битум.

Ключевые слова: нефть, обессеривание, окисленное дизельное топливо, озон, регенерация, хлориды металлов, композиция, деасфальтизат, рафинат, сераорганические соединения, сульфоксиды, сульфоны, утилизация

DOI: 10.31857/S0028242123030048, **EDN:** JBBKCF

Серосодержащие соединения в нефти отрицательно влияют на процессы ее переработки: отравляют катализаторы, вызывают коррозию оборудования и трубопроводов [1, 2], загрязняют окружающую среду, ухудшают эксплуатационные свойства нефтепродуктов, такие как стабильность и восприимчивость к присадкам у автомобильных бензинов, активность антидетонаторов, антиокислительная стабильность топлива, и увеличивают их склонность к нагаро- и смолообразованию [3].

Дистилляты, получаемые в процессах переработки нефти, отличаются количеством и составом сернистых соединений [4, 5] и соответственно, методами и условиями их очистки.

На сегодняшний день в промышленности самым распространенным методом, связанным с разрушением сераорганических соединений и удалением их из топлив, является процесс гидроочистки нефти и нефтяных фракций [6–8].

В промышленности применяют также метод очистки от серосодержащих соединений путем их окисления с одновременной очисткой нефтяных фракций экстракцией растворителями, в качестве которых можно использовать фенол, фурфурол, диэтиленгликоль, жидкий сернистый ангидрид, сульфолан, фтористый водород [9]. В работах [10, 11] в качестве экстрагентов использовали метанол, ацетонитрил, ДМФА и ДМСО. Окисление сераорганических соединений проводят пероксидами и гидропероксидами металлов в присутствии катализаторов, в качестве которых могут выступать соединения переходных металлов [12, 13]. Анализ

современного состояния данной отрасли показал, что комбинацией различных методов можно уменьшить содержание серы в нефтепродуктах до 0.0005 мас. % [14].

Данный способ позволяет обеспечивать высокую селективность и скорость процесса окисления с выделением сульфоксидов. Сульфоксиды и сульфононы, полученные окислением сераорганических соединений нефти, могут быть затем выделены и использованы для получения антиокислительных и противокоррозионных присадок [15, 16], флотореагентов и пластификаторов [17–19].

В работе исследована технология очистки и обессеривания нефти и ее фракций апротонными кислотами Льюиса. Выбор реагентов на основе кислот Льюиса для обессеривания нефти, дизельных и масляных фракций обусловлен их применением в качестве селективных катализаторов таких процессов химической промышленности, как полимеризация, алкилирование ароматических углеводородов (УВ) [20, 21].

Так, катализаторы на основе $AlCl_3$ в разные годы использовались для очистки авиационного масла [22] и нефтепродуктов от азотистых, смолисто-асфальтовых [23] и гетероатомных соединений путем комплексообразования последних с $TiCl_4$ с последующим отделением рафината [24]. Катализаторы на основе $AlCl_3$ были использованы также в процессах парофазного крекинге [25], алкилирования и изомеризации [26]. Из работ [20, 27] известно, что галогениды металлов способны растворяться в органических растворителях за счет эффекта координации; при этом катализаторные комплексы, приготовленные с использованием органических растворителей, эффективнее самих галогенидов металлов. Исходя из этого, авторами работы были проведены исследования и разработана композиция для очистки нефти и нефтепродуктов, состоящая из хлористого алюминия, гидроксида натрия и окисленного дизельного топлива.

Цель работы – очистка нефти и нефтяных фракций с удалением сераорганических соединений разработанными композициями на основе хлоридов металлов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования. Для получения композиций использовали: дизельное топливо (ДТ ООО «Газпром нефтехим Салават»); гидроксид натрия (основного вещества 98.5%, АО «БСК»); хлористый цинк (безводный, 98%, Weifang Longhong Chemical, Китай); хлорное железо (безводное, 95%, Weifang Longhong Chemical, Китай); хлористый алюминий (безводный, 99,6%, Acros Organics BVBA, Бельгия).

Для регенерации отработанной композиции использовали смесь растворителей: нефрас-80/120 (БР-1 «Галоша», легкокипящая фракция деароматизированного бензина, по ГОСТ 443-76, ПАО НК «Роснефть») и толуол (по ГОСТ 14710-78, АО «ЭКОС-1»).

Хлористый алюминий в полиэтиленовом мешке (во избежание гидролиза на воздухе) перетирали в ступке пестиком до фракции не крупнее 1 мм и просеивали через сито. Гидроксид натрия прокаливали в течение 20 мин.

Толуол и растворитель нефрас 80/120, используемые для регенерации отработанной композиции, перегоняли для удаления высококипящих фракций.

Дизельное топливо (ДТ) при температуре 24–27°C обрабатывали озоно-кислородной смесью из озонатора Крозон 2001. Озоно-кислородную смесь, содержащую 1.0 г/л озона, подавали в реактор, где барботировали через слой ДТ. Высота реактора составляла 300 мм, внутренний диаметр – 50 мм. Озон подавали через фильтр, создающий поток мелких пузырьков и увеличивающий контакт газовой фазы с жидкой, чем способствовал их интенсивному барботажу через слой жидкости. Конверсию озона не контролировали.

Элементный анализ частиц металлов в масле выполняли на оптико-эмиссионном анализаторе износа OSA4 Metallab фирмы SpectroScientific.

Содержание серы определяли на флуоресцентном спектрометре АСЭ-2 фирмы «Буревестник».

Микрохимический анализ и структуру комплексного реагента определяли с помощью растрового электронного микроскопа JEOL JSM-6490 LV с приставкой EDAX.

Для приготовления композиции использовали лопастную мешалку (скорость вращения 150–200 об/мин); температура синтеза комплекса 85–90°C. Приготовление композиций осуществляли в течение 9 ч в термостатированной трехгорлой колбе с механической мешалкой на глицериновой бане

Таблица 1. Показатели качества исследуемой Западно-Сибирской нефти Самотлорского месторождения

Наименование показателей	Значение
Плотность при температуре 20°C, кг/м^3	853.6
Вязкость кинематическая при температуре 50°C, мм^2/с	6.34
Показатель преломления при температуре 50°C	1.4824
Содержание серы, мас. %	1.8
Содержание тяжелых металлов в нефти, мг/кг	
Fe	2.75
Zn	1.23
V	22.5
Ni	12.8
Al	отс.

Таблица 2. Паспорт качества минерального масла И-20А

Наименование показателей	Значение
Вязкость кинематическая при 40°C, мм^2/с	29.28
Кислотное число, мг KOH на 1 г масла	0.0062
Зольность, %	0.0044
Массовая доля серы в маслах из сернистых нефтей, %	0.2
Содержание механических примесей	отсутствие
Содержание воды, %	следы
Плотность при 20°C, кг/м^3	890
Цвет на колориметре ЦНТ, единицы ЦНТ	2.0
Температура вспышки, определяемая в открытом тигле, °C	201
Содержание растворителей в маслах селективной очистки, %	отсутствие
Температура застывания, °C	–15

при постоянном перемешивании до получений однородной, не расслаивающейся массы.

Показатели качества исследуемой нефти Западной Сибири Самотлорского месторождения и индустриального масла И-20А (паспорт качества) приведены в табл. 1, 2.

В качестве сырья для очистки комплексообразующими соединениями использовали: вакуумную и прямогонную дизельные фракции; смесь дизельных фракций производства ООО «Газпром Нефтехим Салават».

Методика очистки. Обработку исходной нефти композицией проводили в круглодонной колбе на водяной бане при температуре 45°C и постоянном перемешивании в течение 45 мин. Верхний слой (деасфальтизат) сливали из колбы и анализировали. На дне колбы вместе с композицией оставались асфальтены и смолы. В экстракторе композицию отделяли от асфальтенов и смол, экстрагируя их смесью растворителей нефрас 80/120–толуол, в соотношении 1:1 (по об.) при температуре 80–90°C; далее отгоняли растворитель и подвергали асфальтены и смолы (асфальт) анализу.

Процесс очистки дизельных фракций от сераорганических соединений и полициклических ароматических УВ хлоридами металлов ($ZnCl_2$, $FeCl_3$, $AlCl_3$) и композицией ($AlCl_3$ + NaOH) осуществляли при температуре 45°C в круглодонной колбе (термостат) с мешалкой. Сначала сераорганические соединения нефтяных фракций окисляли озоно-кислородной смесью на лабораторной установке при температуре 45°C в течение 120 мин. Содержание серы в очищенных продуктах определяли на рентгенфлуоресцентном анализаторе для

Таблица 3. Результаты очистки дизельных фракций от сераорганических соединений

Исходные дизельные фракции	Содержание сераорганических соединений, $C_{ср}$, %	Комплексообразующие соединения				
		3% $ZnCl_2$	3% $FeCl_3$	3% $AlCl_3$	3% $AlCl_3$ + NaOH	10% $AlCl_3$ + NaOH
Вакуумная дизельная фракция	1.6445	1.0443	1.3319	0.3943	0.3845	0.2074
Прямогонная дизельная фракция	1.1047	0.6375	0.8573	0.7483	0.7247	0.3608
Смесь дизельных фракций	0.8281	0.4752	0.6341	0.3011	0.2865	0.1463

измерения массовой доли серы в топливе, нефти и нефтепродуктах (см. выше).

Очистку от оксидатов нефтяных фракций с помощью композиции осуществляли в термостатированном реакторе с мешалкой при температурах 45–85°C (в зависимости от вязкости сырья). Время перемешивания композиции с сырьем 15–20 мин, отстой 20–25 мин. При этом композиция вступает в реакцию комплексообразования с сераорганическими, ароматическими и непредельными УВ и выпадает в осадок. Верхнюю фазу – очищенную нефтяную фракцию – отделяли от композиции декантацией.

Регенерацию отработанной композиции проводили растворителем, состоящим из смеси нефрас 80/120:толуол в соотношении 1:1 (по об.), при температурах очистки оксидатов нефтяных фракций в реакторе с мешалкой. Отношение количества смешанного растворителя к отработанной композиции составляло 1.5:1 (по об.), время перемешивания 15 мин. После декантации смешанный растворитель отгоняли из колбы с насадкой и холодильником.

Полученные очищенные нефтяные фракции и концентраты сераорганических соединений, экстрагированные смешанным растворителем из отработанной композиции, анализировали на содержание серы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Из работ [9, 28, 29] известно, что хлориды металлов вступают во взаимодействие с сераорганическими соединениями, а также полициклическими ароматическимии непредельными УВ; при низких температурах они инертны к нафтеновым и парафиновым УВ. Реакция протекает по донорно-акцепторному механизму, в котором сераорганические соединения выступают в качестве лиганда (донора электронов).

С целью разработки лучшей композиции для удаления сераорганических, непредельных и полициклических ароматических соединений была проведена обработка дизельных фракций нефти хлоридами различных металлов – $ZnCl_2$, $AlCl_3$ (жесткие кислоты Льюиса) и $FeCl_3$, занимающего промежуточное положение среди жестких и мягких кислот [30], а также смесью $AlCl_3$ + NaOH. Результаты очистки представлены в табл 3.

Выход вакуумной дизельной фракции после очистки $AlCl_3$ + NaOH (10 мас. %) составил 76.4%, отработанных комплексообразующих соединений – 23.6%. При уменьшении количества комплексообразующих соединений до 3% выход очищенной вакуумной дизельной фракции увеличивается до 89.2%, однако при этом содержание серы увеличивается до 0.3845%. Количество отработанного комплексообразующего соединения составило 10.8%.

Исследование показало, что при очистке дизельных фракций $AlCl_3$ (3 мас. %) и $AlCl_3$ + NaOH (3 мас. %) показатели содержания серы близки по значениям; при этом результаты очистки дизельных фракций от серы при помощи $AlCl_3$ (3 мас. %) лучше, чем с участием $ZnCl_3$ и $FeCl_3$ (при той же концентрации соли 3 мас. %). Показано также, что хлористый цинк и хлорное железо при использо-

Таблица 4. Характеристики продуктов разделения после очистки

Наименование показателей качества	Нефть+2% II (об.)		Нефть+5% II (об.)		Обезвоженная нефть+ 5% II (об.)		Деасф.+10% (мас.) глины
	деасфальтизат	асфальт	деасфальтизат	асфальт	деасфальтизат	асфальт	бессмоленный деасфальтизат
Выход, мас. %	91.53	8.24	67.8	32.0	75.7	23.5	93
Показатель преломления при 50°С	1.4818	1.5010	1.4717	1.4980	1.4690		1.4682
Кинематическаявязкость, мм^2/с							
при 50°С	5.48	–	4.26	–	3.59	–	3.48
при 100°С	3.91	7.32	3.045	7.7	2.53	96.36	1.63
Плотность при 20°С, кг/м^3	850.1	913.6	864.2	903.7	804.4	962.1	755.3
Содержание серы, мас. %	1.2	7.2	0.7	12.7	0.5	13.8	0.47

вании в качестве очистных регентов в количестве (3 мас. %) плохо отделяются от очищенной дизельной фракции; при этом выходы самой очищенной вакуумной дизельной фракции составили 83.4% и 79.6% соответственно.

Для приготовления композиции из исследованных реагентов использовали $AlCl_3$, а также готовили три композиции: I – 60% $AlCl_3$, 25% окисленного ДТ, 15% NaOH; II – 70% $AlCl_3$, 25% окисленного ДТ, 5% NaOH; III – 80% $AlCl_3$, 15% окисленного ДТ, 5% NaOH (по массе). Готовность композиции определяли по полной растворимости хлористого алюминия и гидроксида натрия в окисленном ДТ.

При интенсивном перемешивании реагентов с окисленным ДТ проходят реакции окисления ароматических УВ в смолы и образования комплексов с хлористым алюминием [9, 28]. В результате синтеза композиция представляет собой гомогенное комплексное соединение, в котором молекулы $AlCl_3$, вероятнее всего, образуют либо координационные связи с неподеленными электронными парами серосодержащих соединений в составе окисленного дизельного топлива (сульфоксиды или не окислившиеся сульфиды), либо с электронами ароматических или непредельных УВ. Состав и строение композиции требует дополнительных экспериментальных исследований.

Из табл. 4 видно, что качественные характеристики деасфальтизата при действии композиции существенно лучше, чем у исходного сырья – понижаются показатель преломления, плотность и вязкость, улучшается цвет очищенной нефти.

На рис. 1 показана зависимость количества серы в очищенном масле И-20А от содержания хлористого алюминия в составе композиции, из которой видно, что с увеличением содержания $AlCl_3$ в композиции содержание серы в очищенном масле снижается.

Нами было проанализировано содержание металлов в нефти до и после очистки на примере композиции II; результаты представлены в табл. 5. Из нее видно, что в деасфальтизате значительно снижается содержание Fe, Zn, V и Ni. Важным преимуществом качества деасфальтизата перед неочищенной нефтью является низкое содержание в нем металлов, отравляющих катализаторы гидрогени-

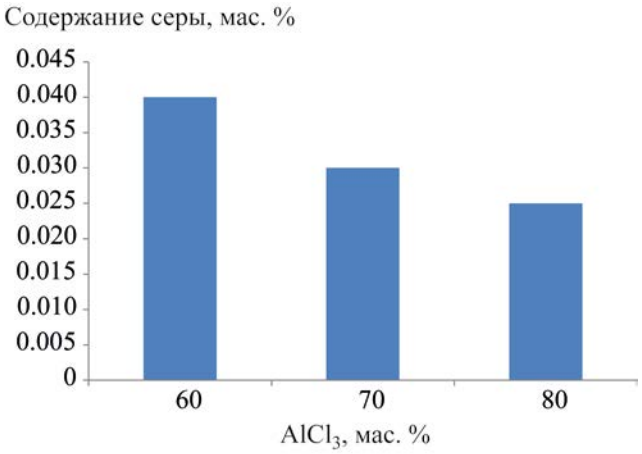

Рис. 1. Зависимость содержания серы в очищенном масле И-20А от содержания хлористого алюминия в составе композиции.

зационных процессов на нефтеперерабатывающих заводах.

С целью многократного использования отработанную композицию регенерировали различными растворителями: нефрас 80/120°С; толуол; смесь нефраса 80/120°С с толуолом (соотношении 50:50 по об.) в количестве 1:1 и 1:1.5 (об.) к отработанной композиции. Результаты исследования эффективности растворителей для регенерации отработанной композиции приведены в табл.6

В ходе экспериментов использовали одну и ту же композицию (до 11 раз), регенерируя ее смесью растворителей нефрас:толуол 1:1.5 (по об.) после каждой очистки масла И-20А. Показано, что при регенерации отработанной композиции толуолом при соотношении 1:1.5 (по об.), после 5-ой очистки активность композиции резко падает. Из табл. 6 видно, что для регенерации отработанной композиции предпочтительно использовать смесь растворителей нефрас 80–120°С–толуол при соотношении 1 : 1.5 (по об.).

В ходе регенерации отработанной композиции смесью растворителей выделяли рафинатный раствор, из которого отгоняли растворитель, получая рафинат-2, представляющий собой концентрат сульфоксидов и сульфонов. Показатели качества рафината-2 приведены в табл. 7.

У рафината-2 определяли трибологические характеристики на четырехшариковой машине трения ЧМТ-1. Результаты испытания представлены в табл.8.

Результаты испытания на ЧМТ-1 свидетельствуют о том, что сульфоксиды и сульфоны, содержащиеся в оксидате рафината-2, придают ему высокотемпературные и противоизносные свойства [31], диаметр пятна износа уменьшился с 0.6 мм до 0.52 мм, а нагрузка сваривания при температуре 150°С увеличилась с 1980 до 2460 Н по сравнению с рафинатом-2.

Таблица 5. Показатели содержания металлов в нефти до и после очистки композицией II

Содержание металлов в нефти, мг/кг	До очистки	После очистки
Fe	2.75	0.91
Zn	1.23	0.58
V	22.5	15.4
Ni	12.8	10.4
Al	отсутствие	отсутствие

Таблица 6. Эффективность растворителей для регенерации отработанной композиции

Растворитель	Выход рафината, мас. % из отработанной композиции (обработка растворителями 1:1 по об.)	Выход рафината, мас. % из отработанной композиции (обработка растворителями 1:1.5 по об.)
Нефрас 80–120°С	36	48
Толуол	41	52
Нефрас 80–120°С:толуол (50:50)	43	54

Таблица 7. Показатели качества рафината-2

Показатели качества рафината-2	Значения
Вязкость кинематическая при 40°С, сСт	82
Содержание серы, мас. %	10.4
Плотность, г/см^3	0.92
Температуры кипения, °С	500–540

В соответствии с работами [32–34] нами было проведено исследование состава отработанной композиции с целью последующей ее утилизации. Результаты химического анализа композиции после термообработки при 420°С и данные ПЭМ (просвечивающей электронной микроскопии) частиц композиции, содержащих химические элементы, приведены в табл. 9 и на рис. 2.

На основе результатов исследования отработанной композиции разработан способ ее утилизации введением в гудрон. Так, после добавления 3 мас. % отработанной композиции в гудрон Западно-Сибирской нефти перед окислением, получен битум БНД-90/130, соответствующий требования по ГОСТ 22245 (ГОСТ 22245-90 Битумы нефтяные дорожные вязкие. Технические условия); при этом в 1.2 раза сократилось время окисления гудрона [18].

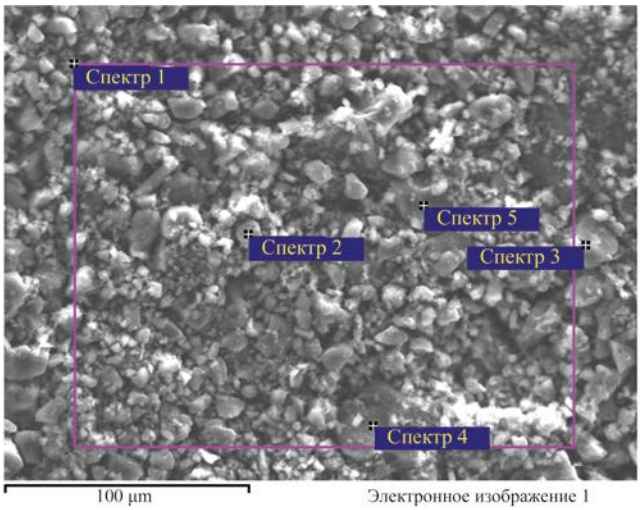

Рис. 2. ПЭМ частиц композиции, содержащей химические элементы – алюминий, натрий, углерод, кислород и хлор.

ВЫВОДЫ

1. При обессеривании смеси дизельных фракций Западно-Сибирской нефти Самотлорского месторождения реагентами композиции $AlCl_3$ + NaOH при соотношении 10:1 (по массе), содержание сераорганических соединений в очищенной смеси дизельных фракций уменьшается с 0.82 до 0.146%.

Таблица 8. Трибологические характеристики рафината-2 и оксидата рафината-2

Показатели качества	Рафинат-2	Оксидат Рафината-2
Индекс задира, Н	320	458
Показатель износа ($Д_и$, диаметр пятна износа) при осевой нагрузке 392 Н, при температуре 100°С, мм	0.6	0.52
Нагрузка сваривания при температуре 150°С, Н	1980	2460

Таблица 9. Результат химического анализа композиции после термообработки при температуре 420°С[a]

Спектр, мкм	C	O	Al	Na	Cl	Итог
Спектр 1	64.2	4.8	14.0	0.8	16.2	100.00
Спектр 2	46.35	2.83		50.82		100.00
Спектр 3	72.65	0.17	11.41	1.97	13.80	100.00
Спектр 4	62.67	2.0	8.52	23.86	2.95	100.00
Спектр 5	65.44	1.32	9.44	21.43	2.37	100.00
Макс.	72.65	4.8	14.0	50.82	16.2	
Мин.	46.35	0.17	8.52	0.8	2.37	

[a] Спектры получены на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-6490 LV.

При очистке масла И-20А композицией при соотношении 1:1 (по массе) содержание сераорганических соединений в нем уменьшается с 0.2 до 0.03%. Очистка самой нефти композицией на основе $AlCl_3$ + NaOH (соотношение 20:1 по массе) также снижает содержание сераорганических соединений в ней с 1.8 до 0.5% (по массе).

2. После очистки окисленной Западно-Сибирской нефти композицией на основе $AlCl_3$ + NaOH, содержание металлов в деасфальтизате падает: Fe – с 2.75 до 0.91 мг/кг; Zn – с 1.23 до 0.58 мг/кг; V – с 22.5 до 15.4 мг/кг; Ni – с 12,8 до 10.4 мг/кг.

3. В ходе исследований подобран эффективный смешанный растворитель нефрас 80/120–толуол для регенерации отработанной композиции.

4. После регенерации отработанной композиции смешанным растворителем, из рафинатного раствора получен рафинат-2 с пределами кипения 500–540°C. Рафинат-2 после окисления содержащихся в нем сераорганических соединений озоно-кислородной смесью обладает высокими смазывающими свойствами.

5. Отработанная композиция утилизируются введением в гудрон для получения дорожного битума БНД-90/130.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Нигматуллин Ильшат Ришатович, к.т.н., доц., ORCID: https://orcid.org/0000-0002-7893-5557

Зубер Виталий Игоревич, аспирант, ORCID: https://orcid.org/0000-0001-8105-303X

Нигматуллин Ришат Гаязович, д.т.н., проф., ORCID: https://orcid.org/0000-0001-6350-1775

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кундик А.А.* Обеспечение надежности трубопроводных систем. Метод диагностики внутреннего антикоррозионного покрытия трубопроводов // Нефть. Профессионально о нефти. 2017. Вып. 1. С. 74–76.
2. *Рудякова Е.В.* Система оценки качества топлива, масел и специальных жидкостей. Иркутск: Изд-во Иркутского гос. техн. университета, 2013. 56 с.
3. *Шишлов А.Н., Лебедев С.В.* Автомобильные эксплуатационные материалы. Учебно-практическое пособие для автомобильных колледжей. М.: ГБПОУ КАТ, 2018. № 9. 209 с.
4. *Харлампиди Х.Э.* Сераорганические соединения нефти, методы очистки и модификации // Соросовский образовательный журнал. 2000. № 7. С. 42–46.
5. *Наметкин С.С.* Химия нефти. М.: АН СССР, 1955. 799 с.
6. *Ахметов С.А.* Технология глубокой переработки нефти и газа. Уфа: Гилем, 2002. 669 с.
7. *Каминский Э.Ф., Хавкин В.А.* Глубокая переработка нефти: технологические и экологические аспекты. М.: Техника, 2001. 384 с.
8. *Kilanowski D.R., Teeuwen H., Beer V.H.J., Gates B.C., Schuit G.C.A., Kwart H.* Hydrodesulfurization of thiophene, benzothiophene, dibenzothiophene, andrelated compounds catalyzed by sulfided $CoO–MoO_3/\gamma\text{-}Al_2O_3$: low-pressurere activity studies // J. of Catalysis. 1978. V. 55. № 2. P. 129–137.
9. *Файзутдинов А.А., Шейкина М.А.* Методы очистки высокосернистой нефти от серосодержащих примесей // Научные известия. 2022. № 27. С.170–172.
10. *Сафаров Б.Ж., Шамсиева М.Б.* Извлечение нефтяных сульфидов и сульфоксидов из высокосернистых дизельных дистиллятов экстракционным методом // Молодой ученый. 2014. № 9 (68). С. 200–204.
11. *Ali M.F., Al-Malki A., El-Ali B., Martinie G., Siddiqui M.* Deep desulphurization of gasoline and diesel fuels using non-hydrogen consuming techniques // Fuel. 2006. V. 85. P. 1354–1363.
12. *Шарипов А.Х., Нигматуллин И.Р., Нигматуллин В.Р., Мухаметова Р.Р.* Окисление сульфидов масляных фракций пероксидом водорода в присутствии карбонильных соединений // Нефтехимия. 2008. Т. 48. № 6. С. 462–466 [*Sharipov A.Kh., Nigmatullin I.R., Nigmatullin V.R., Mukhametova R.R.* Oxidation of lube-stock sulfides by hydrogen peroxide in the presence of carbonyl compounds // Petrol. Chemistry. 2008. V. 48. № 6. P. 466–470. https://doi.org/10.1134/S096554410806011X].
13. *Asghar M., Mohammad A.S., Mohammad A.N.* Oxidative desulfurization of non-hydrotreated kerosene using hydrogen peroxide and acetic acid // Chinese J. of Chem. Engineering. 2009. V. 17. № 5. P. 869–874.
14. *Хавкин В.А., Каминский Э.Ф., Гуляева Л.А., Елшин А.И., Зеленцов Ю.Н., Кастерин В.Н., Киселёв В.Н., Кращук С.Г., Левина Л.А., Моисеев В.М., Сидоров И.Е., Томин В.П.* Способ получения моторных топлив // Патент РФ № 2232183 от 10.07.2004. Заявлено 26.11.2002. Б.И. № 19. 2004.
15. *Шарипов А.Х.* Получение сераорганических соединений из природного углеводородного сырья (обзор) //

Нефтехимия. 2004. Т. 44. № 1. С. 3–10 [*Sharipov A.Kh.* Production of organic sulfur compounds from natural hydrocarbon feedstock (review) // Petrol. Chemistry. 2004. V. 44. № 1. P. 1–7].

16. *Большаков Г.Ф.* Сераорганические соединения нефти. Новосибирск: Наука, 1986. 256 с.
17. *Сангалов Ю.А., Дмитриев Ю.К., Маталинов В.И., Лакеев С.Н., Майданова И.О., Карчевский С.Г.* Элементная сера: от сырья к новым веществам и материалам // Вестник Башкирского университета. 2004. № 2. С. 3134.
18. *Фомин А.Ю., Хозин В.Г.* Применение серы в производстве дорожно-строительных материалов // Строительные материалы. 2009. № 11. С. 20–22.
19. *Гринберг А.А.* Введение в химию комплексных соединений. Л.: Химия, 1964. 608 с.
20. *Балакирев Е.С., Гершенович А.И., Сулейманова Г.Е.* Способ получения катализатора на основе хлористого алюминия для алкилирования ароматических углеводородов олефинами и галоидными алкилами // Авторское свидетельство СССР № 136717. Заявлено 15.07.60. Б.И. № 6. 1961.
21. *Шутько А.П., Минералов О.И., Бабин Е.П., Есипов Г.В., Новиков И.Н., Халиуллин В.Х., Зуев В.П., Сахапов Г.В., Лиакумович А.Г.* Способ разложения каталитического комплекса на основе хлористого алюминия для алкилирования бензола // Авторское свидетельство СССР № 992083 СССР. Заявлено 07.12.81. Б.И. № 4. 30.01.83.
22. *Векслер М.Я., Семенова А.А.* Очистка нефтепродуктов. Труды ЦИАТИМ. М.-Л. Гостоптехиздат, 1947. Вып. 3. С. 87–96.
23. *Сафонов Г.А., Овсянников Л.Ф., Плюснин А.Н., Кряжев Ю.Г., Оречкин Д.Б., Зеленцов Ю.Н., Бембель В.М.* Способ очистки нефтепродуктов от азотистых и смолисто-асфальтовых соединений // Патент СССР № 597709. Заявлено 16.07.75. Б.И. № 10. 1978.
24. *Бейко О.А., Большаков Г.Ф., Карпицкий В.И., Майкова Т.В., Сагаченко Т.А., Цой Л.А.* Способ очистки нефти и нефтепродуктов от гетероатомных соединений путем комплексообразования // Авторское свидетельство СССР № 1089105. Заявлено 15.07.82. Б.И. № 16 от 30.04.1984.
25. *Leamen W.G.* Treatingoils // Patent US № 1769791. 1930. C.A. 24, 4625.
26. *Еситаки Х., Танимото К., Котера Н.* Способ получения алюминиево-галоидного комплекса // Патент СССР № 953985. Заявлено 25.05.73. Опубл. 23.08.82. Б.И. № 31.
27. *Зубер В.И.* Совершенствование и разработка технологий переработки нефти, нефтяных продуктов и переработки тяжелых нефтяных фракций с использованием комплексных соединений // Дисс…. канд. техн.наук. Уфимский гос. нефтяной технический университет. Уфа, 2023. 102с .
28. *Максимов А.Л., Нехаев А.И.* Комплексообразование тиофеновых соединений с переходными металлами – ключ к пониманию механизмов обессеривания нефтепродуктов // Нефтехимия. 2020. Т. 60. № 2. С. 172–182. https://doi.org/10.31857/S0028242120020070 [*Maksimov A.L., Nekhaev A.I.* Complexation of thiophene compounds with transition metals as the key to understanding the mechanisms of desulfurization of petroleum products // Petrol. Chemistry. 2020. V. 60. № 2. P. 155–165. https://doi.org/10.1134/S0965544120020073].
29. *Томас Ч.* Безводный хлористый алюминий. – М., Издательство иностранной литературы, 1949. 1000 с.
30. *Кукушкин Ю.Н.* Кислоты и основания в координационной химии // Соросовский образовательный журнал. 1998. № 1. С. 28–32.
31. *Нигматуллин В.Р., Абрамов А.Н., Пузырьков Д.Ф.* Композиция смазки для редукторов и способ ее получения (С10М 169/00) // Патент РФ № 2502791. Заявлено 23.08.2013.
32. *Бабин Е.П., Шутько А.Т., Лозовой В.И., Лобанов Ю.П.* Способ регенерации каталитического комплекса на основе хлористого алюминия для алкилирования бензола // Авторское свидетельство СССР № 722567. Кл. B01 J31/40, 1976. Заявлено 07.06.76.
33. *Галиев Р.Ф., Нигматуллин В.Р.* Получение дизельного топлива с низким содержанием серы и аренов // Нефтепереработка и нефтехимия. 2015. № 1. С. 11–12.
34. *Зубер В.И., Нигматуллин Р.Г., Нигматуллин В.Р., Нигматуллин И.Р.* Способ очистки вторичного бензина от сернистых соединений и непредельных углеводородов жидким катализаторным комплексом // Патент РФ № 2595899. Заявлено 20.11.2016.

НЕФТЕХИМИЯ, 2023, том 63, № 3, с. 338–353

УДК: 622.276.4

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МНОГОКОМПОНЕНТНОГО КОМПЛЕКСА ДЕЭМУЛЬГАТОРОВ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ДЕЭМУЛЬГИРОВАНИЯ В НЕФТЯНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

© 2023 г. Azizollah Khormali[1,*]

[1] Department of Chemistry, Faculty of Basic Sciences and Engineering, Gonbad Kavous University, Basirat Blvd., Shahid Fallahi St., Gonbad Kavous 49717-99151 Iran
[*]E-mail: aziz.khormaly.put@gmail.com; a.khormali@gonbad.ac.ir

Поступила в редакцию 10 апреля 2021 г.
После доработки 23 декабря 2022 г.
Принята к публикации 12 мая 2023 г.

Для повышения эффективности деэмульгирования водонефтяных эмульсий разработан оптимизированный многокомпонентный комплекс деэмульгаторов BDTXI, влючающий три активных компонента бис(трифторметилсульфонил)имид 1-бутил-3-метилимидазолия, хлорид додецилтриметиламмония, хлорид триоктилметиламмония), а также ксилол и изопропанол. Между активными компонентами BSTXI наблюдался положительный синергетический эффект. Эффективность деэмульгирования (*DE*) комплекса BDTXI была выше, чем отдельных коммерческих реагентов при любых концентрациях деэмульгаторов, содержании воды и температуре. Изменение температуры и содержания воды в эмульсиях не повлияло на эффективность деэмульгирования BDTXI. Результаты анализа интенсивности обратного рассеяния света, показателя устойчивости Turbiscan®, дзета-потенциала и скорости сдвига эмульсий в присутствии различных деэмульгаторов показали, что комплекс BDTXI может разрушать эмульсии эффективнее и быстрее, чем коммерческие реагенты по отдельности.

Ключевые слова: деэмульгатор, эмульсия, параметр флокуляции асфальтенов, обратное рассеяние света, дзета-потенциал

DOI: 10.31857/S002824212303005X, **EDN:** JBBQHR

Эмульсия представляет собой гетерогенную систему, состоящую из двух несмешивающихся жидкостей, обладающую свойствами, отличными от исходных компонентов. Образование стабильной эмульсии в нефтяной скважине может снизить производительность добывающего оборудования из-за возможного увеличения перегрузок двигателя или давления жидкости [1–4]. Причиной высокой стабильности нефтяных эмульсий является образование защитного слоя на поверхности капель воды за счет природных стабилизаторов (эмульгаторов), содержащихся в нефти. Этот слой повышает вязкость и эластичность нефтяных эмульсий и предотвращает слипание сталкивающихся капель эмульгированной воды. Эмульсии можно разделить на монодисперсные (все глобулы воды имеют одинаковый размер) и полидисперсные (глобулы воды имеют разные размеры) [5–7]. Из-за интенсивного перемешивания нефти и воды при добыче нефти насосами чаще всего наблюдается образование полидисперсных эмульсий обратного типа. Такие структуры имеют более высокие значения вязкости и устойчивости и обычно образуются при обводненности скважин в пределах от 30 до 80% [8, 9].

Для разрушения нефтяных эмульсий предложено множество методов. Предотвращение образования нефтяных эмульсий – один из распространенных методов борьбы с эмульсиями в нефтяной промышленности. Применение химических реагентов-деэмульгаторов является наиболее эффективным методом отделения воды от эмульсий

[10–13]. При деэмульгировании нефтяных эмульсий важную роль играет адсорбция и десорбция деэмульгаторов на границе раздела вода–нефть. Введение в систему активного деэмульгатора позволяет заместить или разрушить защитный слой, глобулы слипаются, образуя более крупные капли, и эмульсия разрушается [14, 15].

Разрушение эмульсий, в которых вода находится в высокодисперсном состоянии, затруднено из-за высоких вязкости и плотности высоковязкой нефти, а также содержащихся в ней большого количества асфальтенов и смол, обладающих эмульгирующей и стабилизирующей способностью. Поэтому традиционные деэмульгаторы, например однокомпонентные, неэффективны для деэмульгирования таких эмульсий. В настоящее время большинство деэмульгаторов, применяемых на нефтяных месторождениях, являются многокомпонентными, в их состав могут входить поверхностно-активные вещества (ПАВ) [16–18]. В работе Xu и др. [18] сообщается о высокой эффективности деэмульгирования смесью деэмульгаторов с прямой и разветвленной цепью, проявляющей синергетический эффект за счет снижения поверхностного натяжения. Одна из важнейших характеристик поверхностных свойств деэмульгаторов – их способность изменять межфазное натяжение на границе раздела нефть–вода и критическую концентрацию мицеллообразования. Эффективность деэмульгатора можно охарактеризовать его способностью снижать межфазное натяжение на границе раздела нефть–вода. Оптимальные значения межфазного натяжения позволяют регулировать концентрацию деэмульгатора, что способствует улучшению технико-экономических показателей процесса подготовки нефти [19–21]. Кроме того, ПАВ могут изменять фазовое и энергетическое взаимодействие на границах раздела за счет положительной адсорбции. В качестве деэмульгаторов широко используются высокоэффективные неионные водорастворимые ПАВ с хорошими диффузионными свойствами [22, 23].

Эффективность деэмульгатора можно определить по интенсивности разрушения эмульсии. Это связано с концентрацией деэмульгатора, температурой, продолжительностью процесса деэмульгирования и характеристиками пластового флюида (содержание солей, воды, органических компонентов, механических примесей) [24–28]. Использование деэмульгатора может привести к пептизации и вытеснению природных ПАВ, содержащихся в нефти. Кроме того, эффективность процесса деэмульгирования зависит от интенсивности взаимодействия деэмульгатора с нефтяной и водной фазами. Также эффективность деэмульгатора можно оценить по его адсорбции на границе раздела нефть–вода [29, 30].

Введение в эмульсию высоких концентраций деэмульгатора может привести к обратному эффекту – повышению устойчивости эмульсии за счет образования стабильных ассоциатов [31, 32]. В работе Biniaz и др. [31] сообщается о применении в качестве деэмульгаторов ионных жидкостей TOMAC (хлорид триоктилметиламмония), TOMAB (бромид триоктилметиламмония), CTAB (бромид 1-гексадецилтриметиламмония). Авторы работы пришли к выводу, что эффективность удаления воды можно увеличивать до тех пор, пока концентрация деэмульгатора не достигнет критической концентрации коагуляции. Другим недостатком использования деэмульгаторов в высоких концентрациях является отсутствие правильно подобранного растворителя для деэмульгатора, способного обеспечить диспергирование реагента. В этом случае не будет достигнуто доведение реагента непосредственно до глобул дисперсной фазы. В результате невозможно предотвратить дальнейшее слипание дисперсной фазы [6, 33, 34]. В работе Zolfaghari и др. [21] сообщается о высокой эффективности катионных ПАВ – хлорида додецилтриметиламмония (DTAC) и бромида алкилтриметиламмония (ATAB), которые могут отделять воду за счет снижения отрицательного поверхностного заряда и коалесценции капель в эмульсии. В работе [35] Silva и др. исследовали эффективность применения различных ионных жидкостей для разрушения водных эмульсий тяжелой сырой нефти. Отмечено, что ионные жидкости на основе катионов имидазолия (такие как бис(трифторметилсульфонил)имид 1-бутил-3-метилимидазолия – BLMI) в низких концентрациях могут эффективно отделять воду в эмульсиях тяжелой нефти.

Целью данной работы была разработка многокомпонентного комплекса деэмульгаторов для улучшения процесса деэмульгирования. Для этого оценивали эффективность пяти коммерческих реагентов в различных условиях. Был оптимизи-

Таблица 1. Используемые коммерческие деэмульгаторы

Деэмульгатор	Сокращенное наименование
Этоксилат нонилфенола	NPE
Бис(трифторметилсульфонил)имид 1-бутил-3-метилимидазолия	BMLI
Дитиокарбамат	DTC
Хлорид додецилтриметиламмония	DTAC
Хлорид триоктилметиламмония	TOMAC

Таблица 2. Характеристики нефти

Физическая характеристика	Значение
Плотность по шкале API при 15°C	26.74
Вязкость при 15°C, мПа·с	17.7
SARA-анализ, %:	
Насыщенные углеводороды	43.1
Ароматические углеводороды	39.2
Смолы	9.3
Асфальтены	8.4

Таблица 3. Ионный состав синтетической пластовой воды

Ион	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Cl^-	Ba^{2+}	Sr^{2+}	SO_4^{2-}	HCO_3^-	TDS*
Концентрация, мг/л	32544	846	9542	618	58641	145	451	215	104	10306

* Общая минерализация.

рован состав комплекса деэмульгаторов (BDTXI) ,состоящий из следующих компонентов: 70 мас. % трех активных компонентов (BLMI – 19.6%, DTAC – 23.8%, TOMAC – 26.6%), 25 мас. % ксилола и 5 мас. % изопропанола. Концентрации компонентов разрабатываемого комплекса деэмульгаторов определяли исходя из получения наилучшего синергетического эффекта. Оптимальную эффективную концентрацию деэмульгаторов определяли путем проведения статических и динамических испытаний. Кроме того, было исследовано влияние на эффективность деэмульгирования температуры и содержания воды в эмульсиях. Для анализа процесса водоотделения изучали интенсивность обратного рассеяния света и показатель устойчивости Turbiscan® эмульсий с использованием и без использования деэмульгаторов. Конечной целью исследования являлось сравнение эффективности BDTXI с реагентами, входящими в состав комплекса, путем определения параметра флокуляции асфальтенов, дзета-потенциала и напряжения сдвига.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Используемые реагенты и пластовые жидкости. Для разработки комплекса BDTXI использовали пять коммерческих деэмульгаторов, широко применяемых в нефтяной промышленности. Исследуемые реагенты – ионные жидкости и различные поверхностно-активные вещества (табл. 1).

Для исследования эффективности отделения воды в различных условиях были приготовлены эмульсии с добавлением нефти и синтетической пластовой воды, свойства которых представлены в табл. 2 и 3. Используемые жидкости (сырая нефть

и пластовая вода) относятся к иранским нефтяным месторождениям.

Эмульсии готовили путем смешивания нефти и воды в различных соотношениях с помощью лабораторного миксера, при температуре 60°C и частоте вращения 11 000 об/мин в течение 10 мин.

Оценка эффективности деэмульгирования методом бутылочного теста. Исследование эффективности эмульгаторов для отделения воды в эмульсиях было проведено с использованием бутылочного теста. Данный метод позволяет надежно определить оптимальную концентрацию деэмульгатора для эффективного процесса деэмульгирования. Кроме того, может быть исследована кинетика разделения водной фазы при различных концентрациях деэмульгаторов. Для этой цели использовались стеклянные флаконы объемом 50 мл. В каждом эксперименте во флакон наливали 50 мл приготовленной эмульсии, а затем добавляли к ней деэмульгатор в требуемой концентрации. Эксперименты проводились в диапазоне концентраций деэмульгаторов от 0 до 100 ppm. Смесь эмульсии и деэмульгатора во флаконах встряхивали в течение 3–4 мин и помещали на лабораторную водяную баню на 45 мин для равномерного нагрева. Затем измеряли объем отделенной воды в присутствии деэмульгатора (V_1). Таким образом, эффективность деэмульгирования оценивали путем измерения объема отделенной воды после использования деэмульгаторов [29, 36, 37]. Эффективность деэмульгирования при испытаниях в бутылках была рассчитана следующим образом:

$$DE = \frac{V_1}{V_0} \times 100, \qquad (1)$$

где DE – эффективность деэмульгирования, %; V_1 – объем отделенной воды после применения деэмульгатора; V_0 – начальный объем воды в эмульсии перед испытанием.

Первоначально для определения наиболее эффективных реагентов использовали указанные в табл. 1 деэмульгаторы (PER, MIL, DTC, OT DTC ДО MAC). Затем бутылочные тесты провели в присутствии BMLI, DTAC и TOMAC (как деэмульгаторов с наилучшей эффективностью) при 70 ppm, чтобы определить оптимальное процентное содержание для разработки нового комплекса.

Определение параметра флокуляции асфальтенов. Параметр флокуляции асфальтенов ($F_р$), характеризующий коллоидно-дисперсное состояние основных высокомолекулярных компонентов нефти в пробе, определяли в присутствии деэмульгаторов в различных концентрациях. Суть используемого метода заключается в следующем: равномерная окраска на фильтровальной бумаге после нанесения реагента свидетельствует об отсутствии каких-либо ассоциатов или дисперсных частиц в анализируемой эмульсии, а появление неоднородного пятна (темной точки в центре) – о наличии в ней ассоциированных (крупнодисперсных) частиц асфальтенов. При более высоких значениях параметра флокуляции асфальтенов большее количество нефти находится в крупнодисперсных (взвешенных) системах. Параметр флокуляции асфальтенов зависит от различных факторов, таких как концентрации флокулирующего агента (флокулянта) *н*-гептана и асфальтенов в растворе. $F_р$ определяются как объем *н*-гептана, необходимый для инициирования агрегации и коагуляции асфальтенов, и повышается за счет увеличения содержания *н*-гептана. Следует отметить, что стабильность эмульсии растет с увеличением $F_р$. Параметр флокуляции асфальтенов (%) рассчитывали по следующей формуле [38, 39]:

$$F_р = \frac{V_2}{V_1 + V_2} \times 100, \qquad (2)$$

где V_1 – минимальный объем *н*-гептана, который необходимо добавить в определенный объем нефти (V_2) для получения неоднородного окрашивания. Уменьшение количества *н*-гептана, вводимого в удельный объем нефти, может соответствовать началу появления в системе дисперсной фазы. Параметр флокуляции асфальтенов оценивали в присутствии деэмульгаторов различной концентрации.

Определение дзета-потенциала. Дзета-потенциал является одним из параметров, который может помочь лучше понять поведение эмульгирующих агентов в эмульсиях и эффективность деэмульгирования. Увеличение значения дзета-потенциала

указывает на большее отделение воды в эмульсии. Этот параметр в присутствии деэмульгаторов определяли с помощью аппарата для электрофореза (лазерный доплеровский электрофорез). В используемом устройстве размер взвешенных частиц оценивается методом динамического рассеяния света, а дзета-потенциал анализируется методом лазерного доплеровского электрофореза. Диапазон измерений составлял от –200 до 200 мВ. Дзета-потенциал определяли в эмульсиях (50:50 вода/нефть) с использованием деэмульгаторов (BDTXI, TOMAC, DTAC, BLMI) в различных концентрациях. Все измерения проводили при 25°C и концентрации деэмульгаторов от 0 до 100 ppm. Мельчайшие частицы, диспергированные в растворе, несут положительный или отрицательный заряд. Они окружены ионами с противоположными зарядами и подвержены тепловому движению. Когда к эмульсии прикладывают разность потенциалов, заряженные частицы движутся к электроду, заряд которого противоположен их заряду. Скорость движения частицы пропорциональна приложенной разности потенциалов. При облучении раствора лазерным источником света можно наблюдать рассеянный свет, для которого появляется доплеровский сдвиг, пропорциональный скорости частиц. Определение дзета-потенциала проводили путем измерения величины сдвига частоты рассеянного света.

Определение интенсивности обратного рассеяния света и показателя устойчивости Turbiscan®. Для оценки эффективности процесса деэмульгирования можно использовать интенсивность обратного рассеяния света (BSI) и показатель устойчивости Turbiscan® (TSI). Более низкое значение BSI и более высокое значение TSI характерны для эмульсии с низкой устойчивостью. Для измерения значений BSI и TSI применяли анализатор устойчивости Turbiscan®, работающий на основе метода динамического рассеяния света (DLS), позволяющий вычислить коэффициент диффузии дисперсных частиц в жидкости путем анализа корреляционной функции флуктуаций интенсивности рассеянного света. Используемая технология Turbiscan основана на использовании многократного рассеяния света, при котором световые импульсы (800 нм) падают на образец эмульсии с течением времени, и позволяет определять размер частиц в эмульсии в диапазоне от 10 нм до 1 мм. В этом исследовании BSI и TSI оценивали в течение 200-минутного теста с использованием приготовленных эмульсий в отсутствие (пустой корпус) и в присутствии деэмульгаторов (BMLI, DTAC, TOMAC и BDTXI) в концентрации 60 ppm. Испытания проводились при комнатных условиях с использованием образца эмульсии объемом 15 мл для каждого теста. Значение BSI рассчитывали согласно закону рассеяния Ми следующим образом [40, 41]:

$$\mathrm{BSI} = \left[\frac{3\varphi(1-g)Q_s}{2d}\right]^{0.5}, \qquad (3)$$

где φ – объемная доля частиц в эмульсии; g и Q_s – параметры закона рассеяния Ми; d – средний диаметр частиц.

Значение TSI рассчитывали по следующей формуле [41, 42]:

$$\mathrm{TSI} = \left[\frac{\sum_{k=1}^{n}(x_i-\overline{x})^2}{n-1}\right]^{0.5}, \qquad (4)$$

где x_i – среднее значение интенсивности рассеянного света; $\overline{x}$ – среднее значение x_i; n – количество сканирований.

Измерение напряжения сдвига. Изменение напряжения сдвига исследовали при различных значениях скорости сдвига с использованием и без использования деэмульгаторов. Для этого применяли ротационный вискозиметр Rheotest RN 4.1 Medinger GmbH. Образцы эмульсии помещались во внешний цилиндр вискозиметра и вращались внутренним цилиндром. Расчет значения вязкости выполнялся в автоматическом режиме. Вязкость измерялась при различных скоростях сдвига, при комнатных условиях для образцов эмульсии с содержанием воды 50% в присутствии и в отсутствие (пустой корпус) деэмульгаторов. Для исследования применяли деэмульгатор TOMAC и смесь BSTXI в концентрации 50 ppm. Полученные данные использовали для вычисления напряжения сдвига с помощью уравнения для ньютоновских жидкостей.

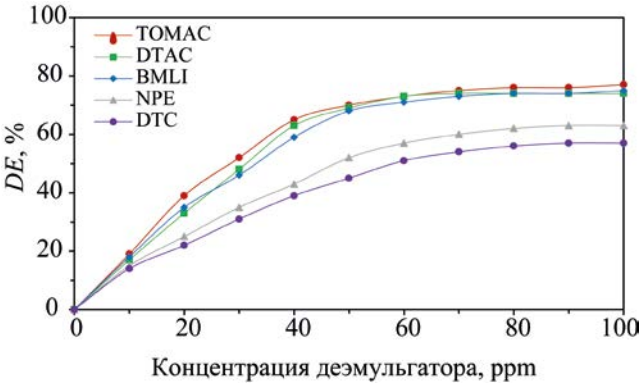

Рис. 1. Эффективность деэмульгирования пяти коммерческих деэмульгаторов в различных концентрациях при температуре 25°C в течение 6 ч при соотношении в эмульсии вода/нефть 50:50.

Напряжение сдвига определяли как произведение динамической вязкости и скорости сдвига:

$$\tau = \mu \frac{dV}{dy}, \quad (5)$$

где τ – напряжение сдвиг а, Па; μ – динамическая вязкость, Па·с; dV/dy – скорость сдвига, $с^{-1}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Разработка многокомпонентного состава деэмульгаторов. Химический метод деэмульгирования обеспечивает достаточно быстрое и полное выделение пластовой воды из эмульсии при сравнительно небольших концентрациях реагентов. Для каждого типа эмульсии следует использовать наиболее эффективный деэмульгатор, предварительно оценив результаты отделения воды в лабораторных условиях [43]. На первом этапе разработки эффективного многокомпонентного комплекса нефтерастворимых деэмульгаторов были использованы реагенты, представляющие собой анионные и неионые ПАВ, ионные жидкости, такие как DTC, NPE, BLMI, DTAC и TOMAC. Все исследованные реагенты относились к веществам, способствующим деструкции нефтяных эмульсий. Вначале исследовали степень деструкции и деэмульгируемости каждого реагента и определяли наиболее эффективные компоненты. На рис. 1 представлены результаты экспериментальных испытаний деэмульгирующей способности коммерческих реагентов в диапазоне концентраций от 0 до 100 ppm при соотношении в эмульсии вода/нефть 50:50 и температуре 25°C. Видно, что эффективность деэмульгирования всех реагентов повышалась с увеличением их концентрации. Оптимальная концентрация деэмульгаторов составила около 70 ppm. При более высоких значениях концентрации никаких изменений характеристик используемых реагентов не наблюдалось. Кроме того, эффективность DTC, NPE, BLMI, DTAC и TOMAC при концентрации 70 ppm составила примерно 54, 60, 73, 74, 75% соответственно. Поэтому в качестве активных компонентов для комплекса BDTXI были выбраны BLMI, DTAC и TOMAC.

Для повышения эффективности деэмульгирования могут быть разработаны комплексы реагентов, включающие различные индивидуальные деэмульгаторы, проявляющие синергетический эффект. Качественный и количественный состав таких комплексов определяли эмпирическим методом. Этот подход позволяет получить деэмульгаторы, которые являются эффективными для большего числа эмульсий в различных условиях [44].

По результатам, полученным на первом этапе, было выявлено, что среди пяти коммерческих деэмульгаторов наибольшей деэмульгирующей способностью обладают BLMI, DTAC и TOMAC. На следующем этапе исследования эти реагенты использовали в качестве активных компонентов комплекса BDTXI в различных концентрациях. Результаты определения эффективности эмульгирования смеси BLMI, DTAC и TOMAC при различных массовых концентрациях представлены в табл. 4. Эксперименты проводили при температуре 25°C и соотношении в эмульсии вода/нефть 50:50 в течение 6 ч. Общая концентрация деэмульгаторов составляла 70 ppm (рис. 2). Эффективность процесса деэмульгирования зависела от массовых концентраций используемых реагентов (табл. 4). Максимальный эффект по водоотделению в эмульсиях достигается при использовании смеси реагентов BLMI, DTAC и TOMAC в соотношении (мас. %) 28:34:38 (испытание № 19). При этом эффективность деэмульгирования составила 94.2%. Таким образом, компоненты предлагаемого комплекса деэмульгаторов находятся в наиболее оптимальном соотношении, при котором наблюдается синергетический эффект.

Таблица 4. Эффективность деэмульгирования смеси BLMI, DTAC и TOMAC при различных массовых концентрациях при температуре 25°C в течение 6 ч для эмульсии вода/нефть 50:50 и общей концентрации деэмульгатов 70 ppm

Номер испытания	Концентрация компонентов деэмульгатора, мас. %			*DE*, %	Номер испытания	Концентрация компонентов деэмульгатора, мас. %			*DE*, %
	BMLI	DTAC	TOMAC			BMLI	DTAC	TOMAC	
1	50	30	20	81.7	18	28	36	36	93.8
2	45	30	25	82.1	**19**	**28**	**34**	**38**	**94.2**
3	40	30	30	83.6	20	28	33	39	93.7
4	35	30	35	84.3	21	28	37	35	92.9
5	33.3	33.3	33.4	86.5	22	30	30	40	87.7
6	30	30	40	87.7	23	30	25	45	86.3
7	25	30	45	86.3	24	30	20	50	84.2
8	20	30	50	84.3	25	30	15	55	83.6
9	15	30	55	83.6	26	20	50	30	84.9
10	30	50	20	80.4	27	25	45	30	86.2
11	30	45	25	83.6	28	30	40	30	87.9
12	30	40	30	87.9	29	35	35	30	86.4
13	30	35	35	90.3	30	40	30	30	83.6
14	30	34	36	91.2	31	45	25	30	82.8
15	30	33	37	92.1	32	50	20	30	81.4
16	29	34	37	93.3	33	55	15	30	80.4
17	29	35	36	92.8					

В качестве растворителя смеси деэмульгаторов было предложено применять ароматический растворитель ксилол. В предыдущих исследованиях [45–47] сообщалось о важности добавления ароматических углеводородов, таких как толуол, ксилол, бензол, и спиртов пропанола-1 и пропанола-2, к смеси деэмульгаторов для повышения эффективности деэмульгирования эмульсий сырой нефти. Таким образом, для разработки нового комплекса деэмульгаторов с высокой производительностью была проведена оценка эффективности деэмульгирования (*DE*) в присутствии трех активных компонентов (BLMI, DTAC и TOMAC), толуола, ксилола, бензола и изопропанола в различных процентных соотношениях в смеси. Полученные результаты, представленые в табл. 5, показали, что среди изученных реагентов в качестве добавок ксилол и изопропанол могут обеспечить наилучшую производительность процесса деэмульгирования. Видно, что оптимальные процентные содержания трех активных компонентов (BMLI, DTAC и TOMAC), ксилола и изопропанола составляют 70, 25 и 5 мас. % соответственно. Поэтому для получения более стабильного и эффективного реагента в дальнейших экспериментах с BLMI, DTAC и TOMAC использовали смесь ксилола с изопропанолом. Испытания проводились при концентрации смеси 70 ppm. Как показано в табл. 5, наилучшией деэмульгирующей способностью обладала смесь, содержащая 70 мас. % активных компонентов (BLMI, DTAC и TOMAC). В то же время из табл. 4 видно, что наибольшей эффективностью обладал комплекс, в котором BMI, DTAC и TOMAC содержались в соотношении 28, 34 и 38 мас. % (тест № 19) соответственно. Таким образом, оптимизированный состав комплекса деэмульгаторов (BDTXI) состоял из следующих компонентов: 70 мас. % – три активных компонента (BLMI – 19.6%, DTAC – 23.8%, TOMAC – 26.6%), 25 мас. % – ксилол и 5 мас. % – изопропанол.

Для оценки эффективности деэмульгирования комплекса BDTXI были проведены эксперименты в диапазоне концентраций от 0 до 100 ppm при температуре 25°C для эмульсии вода/нефть 50:50.

Таблица 5. Эффективность деэмульгирования смеси BLMI, DTAC и TOMAC и растворителей при различных массовых концентрациях при 25°C в течение 6 ч для эмульсии вода/нефть 50:50, содержании деэмульгаторов 70 ppm

Содержание компонентов деэмульгатора, мас.%											
Смесь деэмульгаторов (BMLI, DTAC, TOMAC)	Изопропанол	Ксилол	Толуол	Бензол	*DE*, %	Смесь деэмульгаторов (BMLI, DTAC, TOMAC)	Изопропанол	Ксилол	Толуол	Бензол	*DE*, %
60	3	37	0	0	92.1	70	6	0	24	0	94.0
60	4	36	0	0	92.4	70	7	0	23	0	94.2
60	5	35	0	0	92.5	75	3	0	22	0	94.5
60	6	34	0	0	95.6	75	4	0	21	0	94.5
60	7	33	0	0	92.6	75	5	0	20	0	94.7
65	3	32	0	0	93.8	75	6	0	19	0	94.8
65	4	31	0	0	93.9	75	7	0	18	0	94.7
65	5	30	0	0	94.1	80	3	0	17	0	94.6
65	6	29	0	0	94.0	80	4	0	16	0	94.5
65	7	28	0	0	93.9	80	5	0	15	0	94.5
70	3	27	0	0	96.7	80	6	0	14	0	94.6
70	4	26	0	0	96.8	80	7	0	13	0	94.7
70	**5**	**25**	**0**	**0**	**97.0**	60	3	0	0	37	90.5
70	6	24	0	0	96.7	60	4	0	0	36	90.5
70	7	23	0	0	96.7	60	5	0	0	35	90.6
75	3	22	0	0	96.2	60	6	0	0	34	90.6
75	4	21	0	0	96.2	60	7	0	0	33	90.8
75	5	20	0	0	96.5	65	3	0	0	32	92.2
75	6	19	0	0	96.5	65	4	0	0	31	92.4
75	7	18	0	0	96.4	65	5	0	0	30	92.4
80	3	17	0	0	96.6	65	6	0	0	29	92.4
80	4	16	0	0	96.6	65	7	0	0	28	92.5
80	5	15	0	0	96.5	70	3	0	0	27	93.1
80	6	14	0	0	96.5	70	4	0	0	26	93.3
80	7	13	0	0	96.6	70	5	0	0	25	93.4
60	3	0	37	0	91.1	70	6	0	0	24	93.4
60	4	0	36	0	91.3	70	7	0	0	23	93.5
60	5	0	35	0	91.3	75	3	0	0	22	93.8
60	6	0	34	0	91.4	75	4	0	0	21	93.9
60	7	0	33	0	91.3	75	5	0	0	20	93.9
65	3	0	32	0	92.7	75	6	0	0	19	93.9
65	4	0	31	0	92.8	75	7	0	0	18	93.8
65	5	0	30	0	92.8	80	3	0	0	17	93.6
65	6	0	29	0	92.8	80	4	0	0	16	93.7
65	7	0	28	0	92.7	80	5	0	0	15	93.7
70	3	0	27	0	93.9	80	6	0	0	14	93.8
70	4	0	26	0	93.9	80	7	0	0	13	93.7
70	5	0	25	0	94.1						

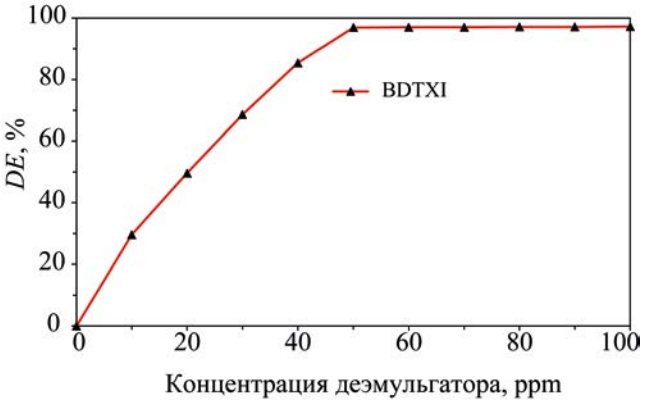

Рис. 2. Эффективность деэмульгирования в зависимости от концентрации комплекса BDTXI при температуре 25°C в течение 6 ч при соотношении в эмульсии вода/нефть 50:50.

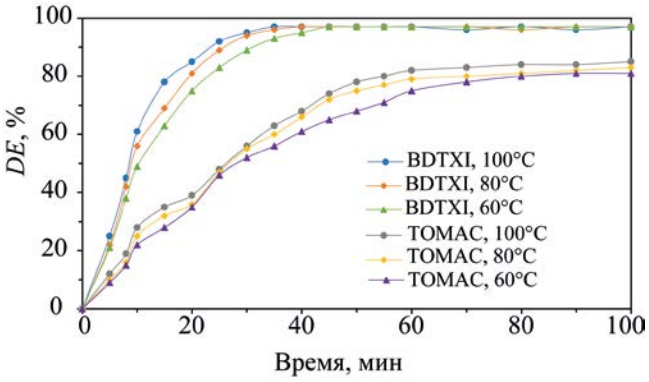

Рис. 3. Влияние температуры на эффективность деэмульгирования комплекса BDTXI и реагента TOMAC для эмульсии вода/нефть 50:50 при концентрации деэмульгатора 50 ppm.

Результаты экспериментов представлены на рис. 2. При повышении концентрации реагента эффективность эмульгирования увеличивалась до тех пор, пока концентрация не достигла примерно 50 ppm. При этой концентрации эффективность комплекса BDTXI составила 97%. Дальнейшее увеличение его концентрации (выше 50 ppm) не приводило к повышению эффективности водоотделения в эмульсиях. Комплекс BDTXI может адсорбироваться на границе нефть–вода, способствовать коллоидному растворению слоев эмульсии и образовывать гидрофильную поверхность, характеризующуюся слабой структурной прочностью. Механизм деэмульгирования комплекса BDTXI основан на минимизации межфазного натяжения, необходимого для разрушения пленки и увеличения частоты столкновений капель [26]. Следует отметить, что этот механизм действителен для всех используемых деэмульгаторов, включая BDTXI. Однако, в случае BDTXI свойства проявляются сильнее, чем при использовании MAC, DTAC и BLMI, поскольку BDTXI содержит три различных деэмульгатора в оптимальных процентных соотношениях. Синергетический эффект связан с взаимодействием компонентов BSTXI, что может повысить эффективность процесса деэмульгирования по сравнению с одним деэмульгатором. Это улучшение характеристик деэмульгирования может быть подтверждено с помощью моделирования молекулярной динамики и сканирующего электронного микроскопа (SEM), что является темой для будущей работы. Таким образом, применение комплекса BDTXI позволяет снизить интенсивность образования вязких эмульсий в скважине и повысить производительность добывающего оборудования.

Влияние температуры и содержания воды в эмульсии на эффективность деэмульгирования. Температура может влиять на устойчивость эмульсий и процесс деэмульгирования. По этой причине были исследованы характеристики комплекса BDTXI и реагента TOMAC при температурах 60, 80, 100°C для эмульсий с соотношением вода/нефть 50:50 при концентрации деэмульгатора 50 ppm. Результаты этих экспериментов представлены на рис. 3. Комплекс BDTXI имел более высокую эффективность деэмульгирования, чем компонент TOMAC, при любой исследованной температуре. Кроме того, с повышением температуры возрастала эффективность реагентов. Это связано с увеличением количества отделяемой воды и сокращением времени процесса отстаивания при повышении температуры. На рис. 4 видно, что процесс деэмульгирования с использованием комплекса BDTXI проходил быстрее, чем при использовании TOMAC при любой температуре. Максимальное значение эффективности деэмульгирования у комплекса BDTXI и реагента TOMAC при 100°C составило 97 и 85% соответственно. Эти значения достигаются при времени обработки около 45 и 70 мин соответственно, при любой тем-

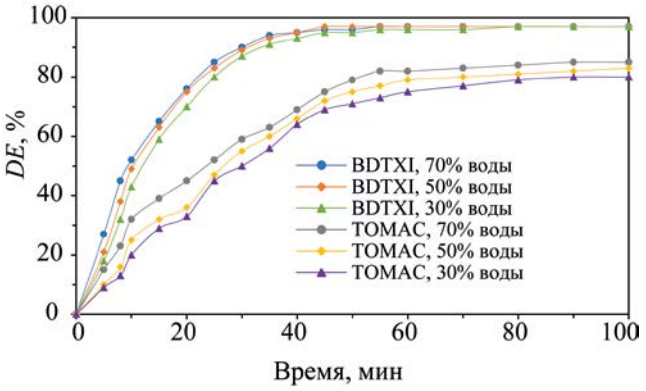

Рис. 4. Влияние содержания воды на эффективность деэмульгирования у комплекса BDTXI и реагента TOMAC при температуре 60°C.

пературе. Следовательно, комплекс BDTXI имеет более высокие характеристики в отношении температуры и времени процесса деэмульгирования. Это связано с хемосорбцией молекул деэмульгатора на компонентах защитного слоя с образованием прочных химических связей, в результате чего природные стабилизаторы нефти теряют способность эмульгировать воду [17, 48, 49].

С увеличением содержания воды в эмульсии возможно повышение диапазона размеров капель нефти и изменение их минимального размера. Поэтому эффективность деэмульгатора следует оценивать при различных значениях содержания воды в эмульсии. Характеристики деэмульгирования комплекса BDTXI и реагента TOMAC при содержании воды в эмульсии 30, 50, 70% представлены на рис. 4. Увеличение содержания воды в эмульсии приводило к повышению эффективности реагентов. Авторы [50, 51] сообщили, что с увеличением содержания воды в эмульсии увеличивается коэффициент разделения. Увеличение содержания воды может сузить расстояние между глобулами в эмульсиях. В результате возрастает вероятность их столкновения, что в конечном итоге повышает производительность процесса деэмульгирования. Как показано на рисунке, снижение эффективности деэмульгирования для TOMAC было больше, чем BDTXI. Эффективность BDTXI была выше, чем TOMAC при любом содержании воды. Это относится к компонентам BDTXI. Как упоминалось выше, взаимодействие активных компонентов BDTXI (BMLI, TOMAC и DTAC) может усилить механизм деэмульгирования, обеспечивая положительный синергетический эффект. Они изменяют границу раздела между сплошной и дисперсной фазами, в результате чего уменьшается межфазное натяжение между водой и нефтью, а природные стабилизаторы нефти вытесняются с границы раздела фаз. Следует отметить, что такое взаимодействие действительно для всех деэмульгаторов, однако для комплексной смеси (BDTXI) оно более выражено, чем для одного из компонентов (BMLI, TOMAC или DTAC).

Исследование параметра флокуляции асфальтенов в присутствии деэмульгаторов. В процессе добычи нефти, используя относительные значения параметра флокуляции асфальтенов, можно прогнозировать характер изменения устойчивости нефтепромысловых эмульсий. При постепенном увеличении этого параметра во время движения нефти в системе добычи следует ожидать повышения устойчивости эмульсий. Заблаговременное применение деэмульгаторов для обработки образующихся эмульсий должно быть обязательным технологическим приемом, чтобы не допустить повышения их устойчивости в процессе добычи. Постоянство значения параметра флокуляции асфальтенов в течение длительного времени показывает, что устойчивость эмульсий нельзя изменить кардинально [25].

Молекулы деэмульгатора должны оказывать пептизирующее действие на асфальтеновые компоненты нефти и снижать вероятность их ассоциации. Это способствует ослаблению сил взаимодействия между частицами асфальтенов и снижению устойчивости эмульсий. Более того, снижение устойчивости асфальтеновых частиц молекулами деэмульгатора может способствовать разрушению связей с последующим снижением вязкости эмульсий [14]. Поэтому изменение параметра флокуляции асфальтенов оценивали при различных концентрациях деэмульгаторов. На рис. 5 представлены результаты этих испытаний. Анализ состояния асфальтеновых частиц после добавления в нефть деэмульгаторов показывает, что параметр флокуляции снижается, и, следовательно, происходит пептизация асфальтеновых частиц. Как показано на рисунке, параметр флокуляции асфальтенов был снижен за счет увеличения концентрации деэмульгаторов. При ис-

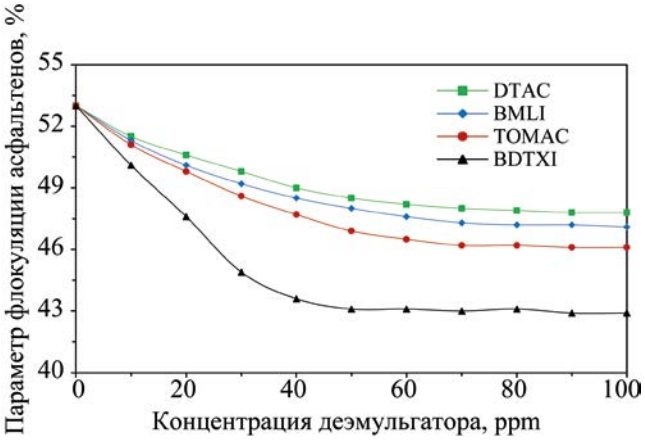

Рис. 5. Влияние концентрации деэмульгатора на параметр флокуляции асфальтенов.

пользовании комплекса BDTXI это снижение было более быстрым и значительным. Среднее снижение параметра флокуляции асфальтенов при использовании комплекса BDTXI и коммерческих реагентов составило около 19 и 11% соответственно. Следовательно, комплекс BDTXI можно эффективно использовать в процессе деэмульгирования нефтяных эмульсий, содержащих асфальтены. Кроме того, наименьшее значение параметра флокуляции асфальтенов в присутствии комплекса BDTXI и известных деэмульгаторов наблюдается при 50 и 70 ppm соответственно. На основании полученных результатов можно сделать вывод, что комплекс BDTXI в большей степени влиял на структурное состояние асфальтенов, присутствующих в нефти, чем коммерческие деэмульгаторы, входящие в состав комплекса.

Исследование интенсивности обратного рассеяния света и показателя устойчивости Turbiscan®. На рис. 6а приведены результаты измерения интенсивности обратного рассеяния света в эмульсиях с использованием и без использования деэмульгаторов. Исследование проводили при концентрации деэмульгаторов 60 ppm. Как показано на рисунке, в отсутствие деэмульгаторов значение BSI через 200 мин существенно не уменьшилось. Это подтверждает устойчивость эмульсий, поэтому вода не отделялась. В присутствии деэмульгаторов значение BSI снижалось довольно значительно. Наименьшее значение BSI в отсутствие и в присутствии деэмульгаторов DTAC, TOMAC, BLMI и комплекса BDTXI составило около 17.5, 8.2, 5.0, 4.1, 0.5% соответственно. Таким образом, BDTXI обладает более высокими характеристиками в отношении водоотделения по сравнению с входящими в его состав компонентами. Кроме того, на рис. 6а показано, что основное снижение интенсивности обратного рассеяния света при использовании комплекса BDTXI происходило в первые 15 мин.

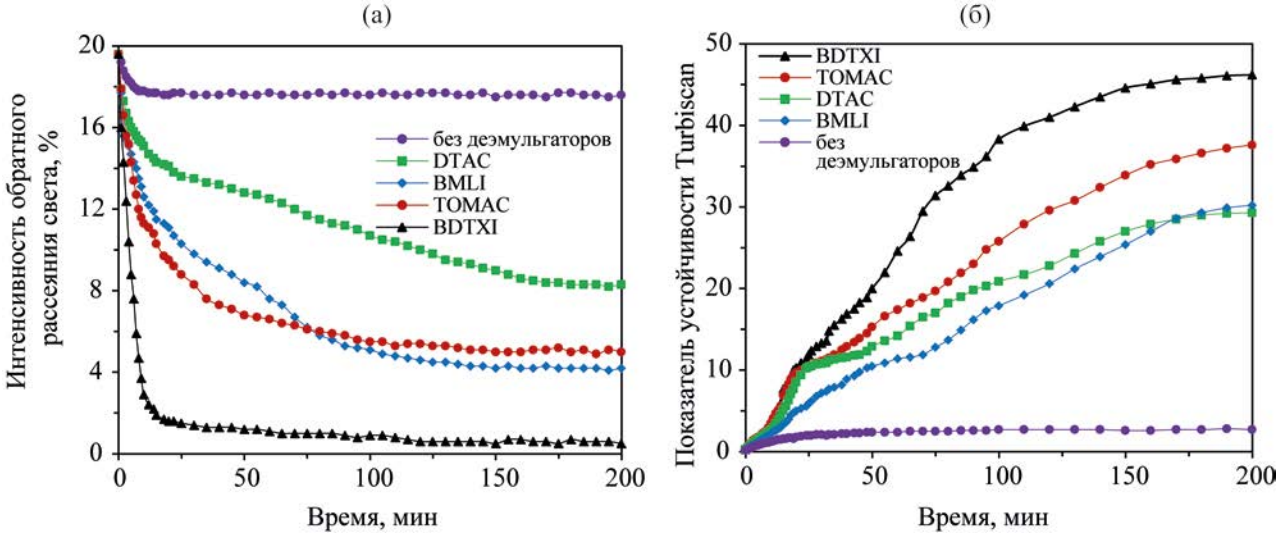

Рис. 6. Интенсивность обратного рассеяния света (а) и показатель устойчивости Turbiscan® (б) эмульсий в присутствии и в отсутствие деэмульгаторов.

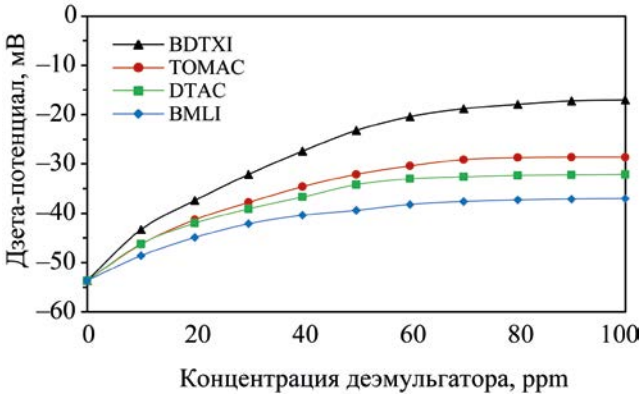

Рис. 7. Изменение дзета-потенциала при различных концентрациях деэмульгаторов.

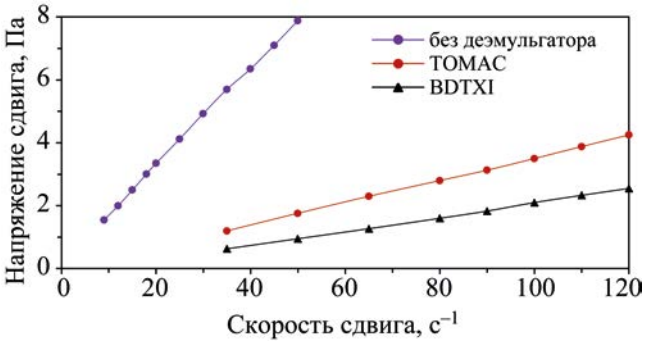

Рис. 8. Влияние напряжения сдвига на скорость сдвига в присутствии и в отсутствие деэмульгаторов.

По прошествии этого времени значение BSI в основном оставалось постоянным на низком уровне. В присутствии других деэмульгаторов происходило постепенное снижение значения BSI. Таким образом, комплекс BDTXI может более эффективно и быстро отделять воду в эмульсиях, чем промышленные реагенты, входящие с состав комплекса.

На рис. 6б приведена зависимость показателя устойчивости эмульсий Turbiscan® в присутствии и в отсутствие деэмульгаторов от времени. Показатель TSI имел низкое значение в отсутствие деэмульгаторов и не менялся в течение 200 мин. После добавления в эмульсии деэмульгаторов (в концентрации 60 ppm) значения TSI со временем существенно возрастали. Значение TSI было одинаковым в присутствии BDTXI, TOMAC и DTAC в первые 25 мин. Рост показателя TSI при использовании комплекса BDTXI был больше по сравнению с другим реагентами. Таким образом, это испытание подтверждает высокую эффективность комплекса BDTXI для отделения воды в нефтяных эмульсиях в различных условиях.

Исследование дзета-потенциала и напряжения сдвига в присутствии деэмульгаторов. На рис. 7 представлены результаты изменения дзета-потенциала в эмульсиях при соотношении вода/нефть 50:50 и использовании деэмульгаторов в различных концентрациях. Видно, что повышение концентрации деэмульгатора ведет к росту значения дзета-потенциала в результате более интенсивного отделения воды в эмульсиях. Среди исследованных реагентов наибольшие значения дзета-потенциала имел комплекс BDTXI, что указывает на более высокую эффективность комплексного деэмульгатора по сравнению с коммерческими реагентами для процесса деэмульгирования. Это связано с оптимальными эффективными концентрациями его компонентов, Как показано на рис. 8, при увеличении концентраций деэмульгаторов выше 60 ppm значение дзета-потенциала не претерпевало значительных изменений, поскольку их адсорбция на каплях нефти прекращалась.

Для изучения влияния деэмульгаторов на напряжение и скорость сдвига была приготовлена эмульсия вода/нефть с содержанием воды 50%. В нее добавляли деэмульгаторы TOMAC и BDTXI в концентрации 50 ppm. После обработки полученных данных была получена зависимость напряжения сдвига от его скорости в отсутствие и в присутствии деэмульгаторов (рис. 8). Следует отметить, что используемые эмульсии являлись ньютоновскими жидкостями. Напряжение сдвига было рассчитано из уравнения ньютоновской жидкости (5). Видно, что в отсутствие деэмульгаторов напряжение сдвига увеличивалось. При добавлении реагентов в эмульсию напряжение сдвига уменьшалось. Снижение напряжения сдвига с использованием комплекса BDTXI было больше, чем при использовании TOMAC.

Таким образом, высокие характеристики комплекса BDTXI были подтверждены реологическими испытаниями. Следует отметить, что более низ-

кое напряжение сдвига соответствует более низкой вязкости эмульсии. Проведенная серия экспериментов показывает высокую эффективность комплекса BDTXI для применения в нефтяных скважинах и транспортных системах.

ВЫВОДЫ

Сравнительные исследования деэмульгирующей способности пяти коммерческих деэмульгаторов (DTC, NPE, BLMI, DTAC, TOMAC) позволили выявить наиболее эффективные из них, которые были использованы в качестве активных компонентов предлагаемого комплекса деэмульгаторов – BDTXI. Комплекс BDTXI состоит из следующих компонентов: 70 мас. % – три активных компонента (BLMI – 19.6%, DTAC – 23.8%, TOMAC – 26.6%), 25 мас. % – ксилол и 5 мас. % – изопропанол. Положительный синергетический эффект наблюдался среди компонентов BLMI, DTAC и TOMAC. Концентрации компонентов разрабатываемого комплекса деэмульгаторов определяли исходя из получения наилучшего синергетического эффекта. Эффективность деэмульгирования комплекса BDTXI составила 97% при концентрации 50 ppm для эмульсии вода/нефть с соотношением 50:50. Механизм деэмульгирования комплекса BDTXI основан на минимизации межфазного натяжения, способного разрушить пленку и увеличить частоту столкновений капель.

При изменении температуры от 60 до 100°C и содержания воды в эмульсиях от 30 до 70% эффективность комплекса BDTXI не изменилась и оставалась на уровне 97%. Максимальная эффективность деэмульгирования реагента TOMAC в этих диапазонах температуры и содержания воды достигала 85%.

Увеличение концентрации деэмульгаторов способствовало снижению параметра флокуляции асфальтенов. Среднее снижение параметра флокуляции асфальтенов при использовании комплекса BDTXI и промышленных реагентов составило около 19 и 11% соответственно.

После применения деэмульгаторов у эмульсий значительно снижалась интенсивность обратного рассеяния света. Наименьшее значение интенсивности обратного рассеяния света в отсутствие и в присутствии деэмульгаторов DTAC, TOMAC, BLMI, BDTXI составило около 17.5, 8.2, 5.0, 4.1, 0.5% соответственно. Кроме того, значения показателя устойчивости Turbiscan® существенно повышались в присутствии деэмульгаторов. Прирост показателя устойчивости Turbiscan® при использовании комплекса BDTXI был больше, чем при применении коммерческих деэмульгаторов.

Дзета-потенциал в эмульсиях повышали за счет увеличения концентрации деэмульгаторов. Комплекс BDTXI имел самые высокие значения дзета-потенциала при любой концентрации. Кроме того, напряжение сдвига в эмульсиях, содержащих деэмульгаторы, было ниже, чем в эмульсиях, не содержащих деэмульгаторов. Максимальные значения напряжения сдвига после применения деэмульгаторов BDTXI и TOMAC составили 2.55 и 4.25 Па соответственно.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРЕ

Dr. Azizollah Khormali: https://orcid.org/0000-0002-9100-2604

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Al-Sabagh A.M., Kandile N.G., Noor El-Din M.R* Functions of demulsifiers in the petroleum industry // Sep. Sci. Technol. 2011. V. 46. P. 1144–1163. https://doi.org/10.1080/01496395.2010.550595
2. *Niu Z., Manica R., Li Z., He X., Sjoblom J., Xu, Z.* Interfacial properties pertinent to W/O and O/W emulsion systems prepared using polyaromatic compounds // Colloids Surf. A. Physicochem. Eng. Asp. 2019. V. 575. P. 283–291. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.05.011
3. *Wang D., Yang D., Huang C., Huang Y., Yang D., Zhang H., Liu Q., Tang T., El-Din M.G., Kemppi T., Perdicakis B., Zeng H.* Stabilization mechanism and chemical demulsification of water-in-oil and oil-in-water emulsions in petroleum industry: A review // Fuel. 2021. V. 286. Article number 119390. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119390
4. *Wu J., Xu Y., Dabros T., Hamza H.* Effect of demulsifier properties on destabilization of water-in-oil emulsion // Energy Fuels. 2003. V. 17. P. 1554–1559. https://doi.org/10.1021/ef030113e

5. *Atta A.M., Al-Lohedan H.A., Ezzat A.O.* Synthesis and application of geminal dicationic ionic liquids and poly (ionic liquids) combined imidazolium and pyridinium cations as demulsifiers for petroleum crude oil saline water emulsions // J. Mol. Liq. 2021. V. 325. Article number 115264. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.115264
6. *Kang W., Guo L., Fan H., Meng L., Li Y.* Flocculation, coalescence and migration of dispersed phase droplets and oil–water separation in heavy oil emulsion // J. Pet. Sci. Eng. 2012. V. 81. P. 177–181. https://doi.org/10.1016/j.petrol.2011.12.011
7. *Martyushev D.A.* Modeling and forecasting of paraffin settings on an existing extractive fund of oil deposits // Int. J. Eng., Transactions C: Aspect. 2019. V. 32. P. 1704–1709. https://doi.org/10.5829/ije.2019.32.12c.02
8. *Abdel-Azim A.A., Abdul-Raheim A.-R.M., Kamel R.K., Abdel-Raouf M.E.* Demulsifier systems applied to breakdown petroleum sludge // J. Pet. Sci. Eng. 2011. V. 78. P. 364–370. https://doi.org/10.1016/j.petrol.2011.07.008
9. *Shu G., Bu K., Zhao B., Zheng S.* Evaluation of newly developed reverse demulsifiers and cationic polyacrylamide flocculants for efficient treatment of oily produced water // Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp. 2021. V. 610. Article number 125646. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125646
10. *Adeyanju O.A., Oyekunle L.O.* Optimization of chemical demulsifications of water in crude oil emulsions // Egypt. J. Pet. 2019. V. 28. P. 349–353. https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2019.07.002
11. *Guzmán-Lucero D., Flores P., Rojo T., Martínez-Palou R.* Ionic liquids as demulsifiers of water-in-crude oil emulsions: Study of the microwave effect // Energy Fuels. 2010. V. 24. P. 3610–3615. https://doi.org/10.1021/ef100232f
12. *Liu M., Cao X.-L., Zhu Y.-W., Gu Z.-Y., Zhang L., Zhang L., Zhao S.* The effect of demulsifier on the stability of liquid droplets: A study of micro-force balance // J. Mol. Liq. 2019. V. 275. P. 157–162. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.11.094
13. *Ma J., Li X., Zhang X., Sui H., He L., Wang S.* A novel oxygen-containing demulsifier for efficient breaking of water-in-oil emulsions // Chem. Eng. J. 2020. V. 385. Article number 123826. https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123826
14. *Ezzat A.O., Atta A.M., Al-Lohedan H.A., Abdullah M.M.S., Hashem A.I.* Synthesis and application of poly(ionic liquid) based on cardanol as demulsifier for heavy crude oil water emulsions // Energy Fuels. 2018. V. 32. P. 214–225. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b02955
15. *Hazrati N., Miran Beigi A.A., Abdouss M.* Demulsification of water in crude oil emulsion using long chain imidazolium ionic liquids and optimization of parameters // Fuel. 2018. V. 229. P. 126–134. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.05.010
16. *Rajak V.K., Singh I., Kumar A., Mandal A.* Optimization of separation of oil from oil-in-water emulsion by demulsification using different demulsifiers // Petrol. Sci. Tech. 2016. V. 34. P. 1026–1032. https://doi.org/10.1080/10916466.2016.1181654
17. *Abdulredha M.M., Siti Aslina H., Luqman C.A.* Overview on petroleum emulsions, formation, influence and demulsification treatment techniques // Arab. J. Chem. 2020. V. 13. P. 3403–3428. https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2018.11.014
18. *Xu B., Zhou X., Wang C.* Synergistic effect of demulsifiers with different structures for crude oil emulsions // Petrol. Sci. Tech. 2016. V. 34. P. 485–490. https://doi.org/10.1080/10916466.2016.1149489
19. *Roshan N., Ghader S., Rahimpour M.R.* Application of response surface methodology for modeling demulsification of crude oil emulsion using a demulsifier // J. Dispers. Sci. Technol. 2018. V. 39. P. 700–710. https://doi.org/10.1080/01932691.2017.1385480
20. *Javadian S., Sadrpoor S.M.* Demulsification of water in oil emulsion by surface modified SiO_2 nanoparticle // J. Pet. Sci. Eng. 2020. V. 184. Article number 106547. https://doi.org/10.1016/j.petrol.2019.106547
21. *Zolfaghari R., Abdullah L.C., Biak D.R.A., Radiman S.* Cationic surfactants for demulsification of produced water from alkaline-surfactant-polymer flooding // Energy Fuels. 2019. V. 33. P. 115–126. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b03266
22. *Feitosa F.X., Alves R.S., de Sant'Ana H.B.* Synthesis and application of additives based on cardanol as demulsifier for water-in-oil emulsions // Fuel. 2019. V. 245. P. 21–28. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.02.081
23. *Hippmann S., Ahmed S.S., Frohlich P., Bertau M.* Demulsification of water/crude oil emulsion using natural rock Alginite // Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp. 2018. V. 553. P. 71–79. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.05.031
24. *Adewunmi A.A., Kamal M.S.* Demulsification of water-in-oil emulsions using ionic liquids: Effects of counterion and water type // J. Mol. Liq. 2019. V. 279. P. 411–419. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.02.008
25. *Piroozian A., Hemmati M., Safari M., Rahimi A., Rahmani O., Aminpour S.M., Pour A.B.* A mechanistic understanding of the water-in-heavy oil emulsion viscosity variation: Effect of asphaltene and wax migration // Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp. 2021. V. 608. Article number 125604. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125604
26. *Roshan N., Ghader S., Rahimpour M.R.* Population balance equation modeling of crude oil demulsification considering demulsifier: Modification of collision fre-

quency function based on thermodynamic model // Int. J. Eng., Transactions C: Aspect. 2017. V. 30. P. 1434–1442. https://doi.org/10.5829/ije.2017.30.10a.03
27. *Sun H., He X., Wang Q., Li X*. Demulsification of O/W emulsion using a novel polyether-polyquaternium copolymer: Effect of the demulsifier structure and solution environment conditions // Sep. Sci. Technol. 2021. V. 56. P. 811–820. https://doi.org/10.1080/01496395.2020.1728327
28. *Zaman H., Ali N., Ali Shah A.U.H., Gao X., Zhang S., Hong K., Bilal M.* Effect of pH and salinity on stability and dynamic properties of magnetic composite amphiphilic demulsifier molecules at the oil-water interface // J. Mol. Liq. 2019. V. 290. Article number 111186. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111186
29. *Nikkhah M., Tohidian T., Rahimpour M.R., Jahanmiri A*. Efficient demulsification of water-in-oil emulsion by a novel nano-titania modified chemical demulsifier // Chem. Eng. Res. Des. 2015. V. 94. P. 164–172. https://doi.org/10.1016/j.cherd.2014.07.021
30. *Zhang L., He G., Ye D., Zhan N., Guo Y., Fang W*. Methacrylated hyperbranched polyglycerol as a high-efficiency demulsifier for oil-in-water emulsions // Energy Fuels. 2016. V. 30. P. 9939–9946. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b01631
31. *Biniaz P., Farsi M., Rahimpour M.R*. Demulsification of water in oil emulsion using ionic liquids: Statistical modeling and optimization // Fuel. 2016. V. 184. P. 325–333. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.06.093
32. *Panda S.K., Mohammed M.A., Cadix A., Alaboalirat M., Poix-Davaine C., Duran E*. Size exclusion chromatography reveals a key parameter of demulsifiers for enhanced water separation from crude oil emulsions // Fuel. 2019. V. 257. Article number 115881. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.115881
33. *Farrokhi F., Jafari Nasr M.R., Rahimpour M.R., Arjmand M., Vaziri S.A*. Application of a novel magnetic nano-particle as demulsifier for dewatering in crude oil emulsion // Sep. Sci. Technol. 2018. V. 53. P. 551–558. https://doi.org/10.1080/01496395.2017.1373676
34. *Teng H., Chen C., Yan S., Ye D., Zhang L*. Modified hyperbranched polyethyleneimine as a novel demulsifier for oil-in-water emulsions // Energy Fuels. 2019. V. 33. P. 10108–10114. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b01542
35. *Silva E.B., Santos D., Alves D.R.M., Barbosa Mi.S., Guimarães R.C.L., Ferreira B.M.S. Guarnieri, R.A., Franceschi E., Dariva C., Santos A.F., and Fortuny M*., Demulsification of heavy crude oil emulsions using ionic liquids // Energy Fuels. 2013. V. 27. P. 6311–6315. https://doi.org/10.1021/ef302008d
36. *Razi M., Rahimpour M.R., Jahanmiri A., Azad F.* Effect of a different formulation of demulsifiers on the efficiency of chemical demulsification of heavy crude oil // J. Chem. Eng. Data. 2011. V. 56. P. 2936–2945. https://doi.org/10.1021/je2001733
37. *Husain A., Al-Harthi, M.A*. Chemical treatment of oilfield wastewater and the effect of temperature on treatment efficiency: A review // J. Pet. Sci. Eng. 2023. V. 220. P. 111089. https://doi.org/10.1016/j.petrol.2022.111089
38. *Mansur C.R.E., Guimarães A.R.S., González G., Lucas E.F*. Determination of the onset of asphaltene precipitation by visible ultraviolet spectrometry and spectrofluorimetry // Anal. Lett. 2009. V. 42. P. 2648–2664. https://doi.org/10.1080/00032710903243612
39. *Moncada J., Schartung D., Stephens N., Oh T.-S., Carrero C.A*. Determining the flocculation point of asphaltenes combining ultrasound and electrochemical impedance spectroscopy // Fuel. 2019. V. 241. P. 870–875. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.12.102
40. *Celia C., Trapasso E., Cosco D., Paolino D., Fresta M.* Turbiscan Lab® Expert analysis of the stability of ethosomes® and ultradeformable liposomes containing a bilayer fluidizing agent // Colloids Surf. B: Biointer. 2009. V. 72. P. 155–160. https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2009.03.007
41. *Kang W., Yin X., Yang H., Zhao Y., Huang Z., Hou X., Sarsenbekuly B., Zhu Z., Wang P., Zhang X., Geng G., Aidarova S*. Demulsification performance, behavior and mechanism of different demulsifiers on the light crude oil emulsions // Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp. 2018. V. 545. P. 197–204. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.02.055
42. *Kang W., Xu B., Wang Y., Li Y., Shan X., An F., Liu J.* Stability mechanism of W/O crude oil emulsion stabilized by polymer and surfactant // Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp. 2011. V. 384. P. 555–560. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2011.05.017
43. *Zhang F., Wang F., Ouyang J., Zhang H.* The development and application of a demulsifier used for ASP flooding–produced liquid from the Xing 2 Area of the Daqing oilfield // Petrol. Sci. Tech. 2011. V. 29. P. 69–78. https://doi.org/10.1080/10916460903394177
44. *Umar A.A., Saaid I.M., Halilu A., Sulaimon A.A., Ahmed A.A*., Magnetic polyester bis-MPA dendron nanohybrid demulsifier can effectively break water-in-crude oil emulsions // J. Mater. Res. Technol. 2020. V. 9. P. 13411–13424. https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.09.074
45. *Peña A.A., Hirasaki G.J., Miller C.A*. Chemically induced destabilization of water-in-crude oil emulsions // Ind. Eng. Chem. Res. 2005. V. 44. P. 1139–1149. https://doi.org/10.1021/ie049666i
46. *Saputra F.B., Fujita H., Hambali E.* Formulation of alternative demulsifiers with palm oil based surfactants for crude oil demulsification // IOP Conf. Ser.:

Earth Environ. Sci. 2020. V. 460. P. 012006. https://doi.org/10.1088/1755-1315/460/1/012006

47. *Pacheco V.F., Spinelli L., Lucas E.F., Mansur C.R.* Destabilization of petroleum emulsions: evaluation of the influence of the solvent on additives // Energy Fuels. 2011. V. 25. P. 1659–1666. https://doi.org/10.1021/ef101769e
48. *Hajivand P., Vaziri A*. Optimization of demulsifier formulation for separation of water from crude oil emulsions // Braz. J. Chem. Eng. 2015. V. 32. P. 107–118. https://doi.org/10.1590/0104-6632.20150321s00002755
49. *Pensini E., Harbottle D., Yang F., Tchoukov P., Li Z., Kailey I., Behles J., Masliyah J., Xu Z*. Demulsification mechanism of asphaltene-stabilized water-in-oil emulsions by a polymeric ethylene oxide–propylene oxide demulsifier // Energy Fuels. 2014. V. 28. P. 6760–6771. https://doi.org/10.1021/ef501387k
50. *Fortuny M., Oliveira C.B., Melo R.L., Nele M., Coutinho R.C., Santos A.F*. Effect of salinity, temperature, water content, and pH on the microwave demulsification of crude oil emulsions // Energy Fuels. 2007. V. 21. P. 1358–1364. https://doi.org/10.1021/ef0603885
51. *Adhikary T., Basak, P*. Advances in Oil-Water Separation, Chapter 27, Extraction and separation of oils: the journey from distillation to pervaporation. Elsevier. 2022. P. 511–535. https://doi.org/10.1016/B978-0-323-89978-9.00026-4

НЕФТЕХИМИЯ, 2023, том 63, № 3, с. 354–362

УДК: 547.388.3+665.61

СИНТЕЗ НОВЫХ ГИДРАЗИНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ НАТУРАЛЬНЫХ МАСЕЛ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В КАЧЕСТВЕ УЛУЧШИТЕЛЯ ТЕКУЧЕСТИ СЫРОЙ НЕФТИ[#]

© 2023 г. Shu Zhang[1], Longyu Wang[2], Pengzhang Cao[3], Xuefan Gu[1], Huani Zhang[1], Gang Chen[4,*]

[1] Shaanxi Province Key Laboratory of Environmental Pollution Control and Reservoir Protection Technology of Oilfields, Xi'an Shiyou University, Xi'an, 710065 China

[2] Gas Production Plant, Changqing Oilfield Company, PetroChina, Inner Mongolia Autonomous, 017300 China

[3] Changqing Oilfield Technical Monitoring Center, Changqing Oilfield Company, Xi'an, 710068 China

[4] Shaanxi University Engineering Research Center of Oil and Gas Field Chemistry, Xi'an Shiyou University, Xi'an, 710065 China

[*]E-mail: gangchen@xsyu.edu.cn

Поступила в редакцию 24 мая 2020 г.
После доработки 22 марта 2023 г.
Принята к публикации 19 июня 2023 г.

Из натуральных масел: касторового (SA_CH), рапсового (SA_RH), соевого (SA_SH), гидразингидрата и салицилальдегида синтезирован салицилальдегид гидразона (SAH), отличающийся от традиционных полимеров. На примере сырых нефтей Китая показано, что SAH могут существенно снизить температуру застывания и вязкость сырой нефти. Так, с увеличением текучести сырой нефти скорость снижения вязкости нефти месторождения Цзинхэ (Jinghe Oilfield, QHO) достигает 80.1% (при 40°C), температура застывания снижается на 12.1°C; степень снижения вязкости сырой нефти месторождения Синьцзян (Xinjiang Oilfield, STO) достигает 87.5% (при 15°C), температура застывания снижается на 6.2°C. На основе эффективности различных SAH была рассмотрена взаимосвязь между их структурой и функцией; механизм действия SAH на сырую нефть заключается в том, что длинная алкильная цепь способствует подавлению роста кристаллов при эвтектике с ядрами парафина в тяжелой нефти и обеспечивает снижение температуры застывания и вязкости.

Ключевые слова: салицилальдегид гидразон, сырая нефть, улучшитель текучести, вязкость, температура застывания

DOI: 10.31857/S0028242123030061, **EDN:** JBSDIH

В настоящее время добыча, хранение и транспортировка сырой нефти превратились в сложную и высокотехнологичную операцию. При этом в условиях низких температур возникает проблема из-за появления игольчатых или пластинчатых кристаллов и трехмерной сетевой структуры, образованной их соединением или в результате накопления плотных колец и водородных связей в полярных группах камеди [1]. Поэтому для снижения вязкости тяжелой нефти применяются различные стратегии, например, нагревание, разбавление более легкой сырой нефтью или спиртом и применение химических добавок [2, 3]. Кроме того, используются соединения с длинной цепью в качестве типичной химической добавки для снижения вязкости тяже-

[#] Дополнительные материалы для этой статьи доступны по doi 10.31857/S0028242123030061 для авторизованных пользователей.

Таблица 1. Физические параметры выбранных сырых нефтей QHO и STO (Китай)

Проба нефти	Температура застывания, °C	$\rho^{30°C}$, г/см^3	Насыщенные углеводороды, %	Ароматические углеводороды, %	Смола, %	Асфальтены, %
QHO	23.8	0.986	37.61	43.42	16.5	2.47
STO	10.4	0.853	50.96	25.98	20.93	2.13

лой сырой нефти при добыче и транспортировке по трубопроводам. Эти химические добавки хорошо известны как реагенты, улучшающие текучесть, понижающие вязкость и температуру застывания, а также и замедляющие отложение парафинов. Полимеры – одна из типичных химических добавок, содержащих парафиновую часть и полярный компонент, как в случае гомо- и сополимеров альфа-олефинов [4]. Тем не менее, широкое использование полимеров ограничено их недостатками, заключающимися в низкой селективности, длинной молекулярной цепи, большой молекулярной массе и высокой термостойкости. Таким образом, существует потребность в поиске новых низкомолекулярных соединений, которые можно было бы использовать в качестве улучшителей текучести сырой нефти [5].

Цель работы – синтез и оценка такого улучшителя текучести сырой нефти, как салицилальдегида гидразона (SAH). В качестве основы были выбраны натуральные масла, так как их можно легко получать и широко использовать, также большое количество масел содержится в пищевых отходах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы. Химические вещества были приобретены у компаний Merck, Fluka и Aldrich Chemical. В этом исследовании были использованы пробы сырой нефти QHO и STO, физические параметры которых приведены в табл. 1.

Таблица 2. Параметры длинноцепочечных алифатических SAH

Соединение	Выход, %	Цвет	Температура плавления, °C
SA_CH	75	Желтый	83–84
SA_RH	36	Желтый	64–65
SA_SH	41	Желтый	66–67

Синтез салицилальдегид гидразона (SAH). Из натурального масла и гидразингидрата в молярном соотношении 1:3 при 90°C в течение 2 ч синтезировали гидразид. Затем синтезированные гидразид и салицилальдегид добавляли в растворитель (октанол) в молярном соотношении 1:1 с выдержкой в течение 2 ч. Температура кипения составляла 187°C, а концентрация – 50% (массовая доля). Для приготовления различных продуктов использовали три натуральных масла: касторовое, рапсовое и соевое. Процесс реакции, соответствующие названия гидразона (SA_CH, SA_RH и SA_SH) и параметры продуктов приведены на рис. 1 и в табл. 2.

Синтезированные гидразоны очищали методом колоночной флэш-хроматографии на силикагеле (хлороформ : ацетон = 10:1–5:1).

Спектры ЯМР регистрировали в растворах дейтериохлороформа на спектрометре Bruker DPX 300, работающем на частоте 400 МГц (Дополнительные материалы, рис. S1). Масс-спектры были записаны на спектрометре Micromass Platform II (рис. S2), используя систему прямого ввода, работающую в режиме электронного удара (EI). Элементный анализ был получен на приборе элементного анализа Carlo Erba 1106.

SA_CH. ^{1}H ЯМР (ДМСО, 400 МГц): δ 11.11 (s, 1H), 11.07 (s, 1H), 8.78 (s, 1H), 7.65 (t, 1H), 7.32 (t, 1H), 6.93 (t, 1H), 5.43 (m, 2H), 4.77 (s, 1H), 3.53 (m, 1H), 2.34 (t, 4H), 1.53 (m, 2H), 1.26 (t, 18H), 0.88(t, 3H); *m/z*: 416.30.

SA_RH. ^{1}H ЯМР(ДМСО, 400 МГц): δ 11.11 (s, 1H), 11.07 (s, 1H), 8.78 (s, 1H), 7.65 (t, 1H), 7.32 (t, 1H), 6.93 (t, 1H), 5.43 (m, 2H), 2.34 (t, 2H), 2.16(t, 4H), 1.53 (m, 2H), 1.33 (m, 20H), 0.93 (t, 3H); *m/z*: 400.31.

SA_SH. ^{1}H ЯМР (ДМСО, 400 МГц): δ 11.11 (s, 1H), 11.07 (s, 1H), 8.78 (s, 1H), 7.65 (t, 1H), 7.32 (t, 1H), 7.16 (t, 1H), 6.93 (t, 1H), 5.49 (m, 2H), 5.35 (m,

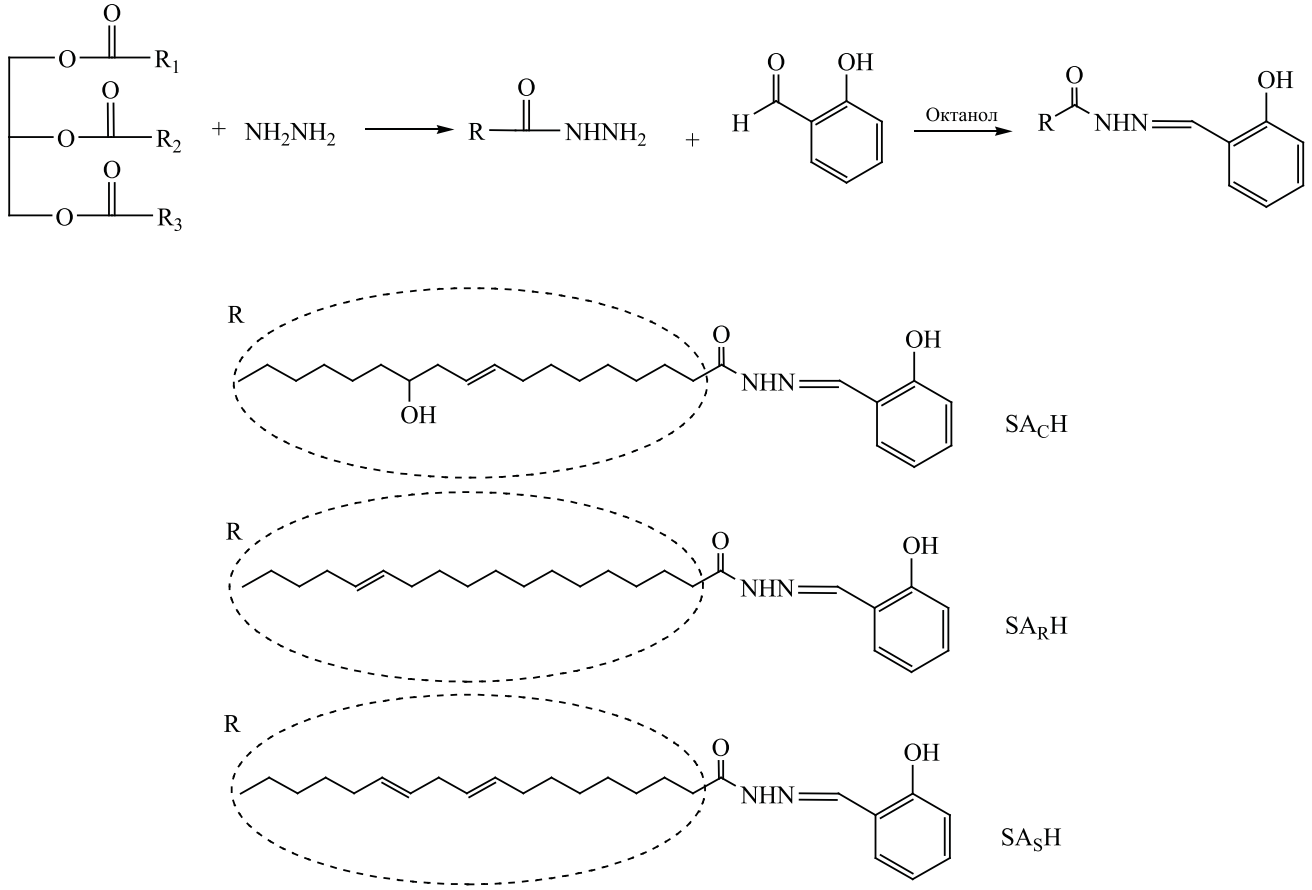

Рис. 1. Синтез длинноцепочечного алифатического гидразина.

2H), 2.80 (m, 2H), 2.34 (m, 2H), 2.16 (m, 4H), 1.53 (m, 2H), 1.29 (m, 14H), 0.88 (t, 3H); *m/z*: 398. 29.

Оценочные испытания [6, 7]. Вязкость обработанной тяжелой нефти определяли с использованием программируемого вискозиметра BROOKFIELD DV-II+ при определенных температурах в соответствии с промышленным стандартом China Petroleum, SY/T0520-2008. Сначала сырую нефть нагревали до 70°C в условиях постоянной температуры и герметичности и выдерживали около 1 ч. Затем отбирали пробы объемом 25 мл и помещали в контейнер при 70°C. Примерно через 20 мин в пробы добавляли SAH с различной концентрацией. После перемешивания в течение 1.5 ч измеряли вязкость сырой нефти ротационным вискозиметром и одновременно проводили контрольный эксперимент. Каждое испытание проводили трижды для проверки повторяемости. Максимальная ошибка распределения продукта находилась в разумном диапазоне (±2%); средние значения приведены в следующем разделе.

Приняв в качестве объекта исследования китайский отраслевой стандарт нефтегазовой промышленности SY/T054-2009, использовали образцы сырой нефти QHO и STO для изучения характеристик реагента SAH, понижающего температуру застывания и вязкость сырой нефти. Для проведения экспериментов по снижению температуры застывания сырой нефти в нее вводили раствор SAH в различных объемах; кроме того были проведены и контрольные опыты [8, 9]. Предельная ошибка измерения составляет 0.1°C. Каждое испытание повторяли трижды; средние результаты исследований представлены в разделе ниже.

Оптический микроскопический анализ. Насыщенный углеводородный компонент отделяли от

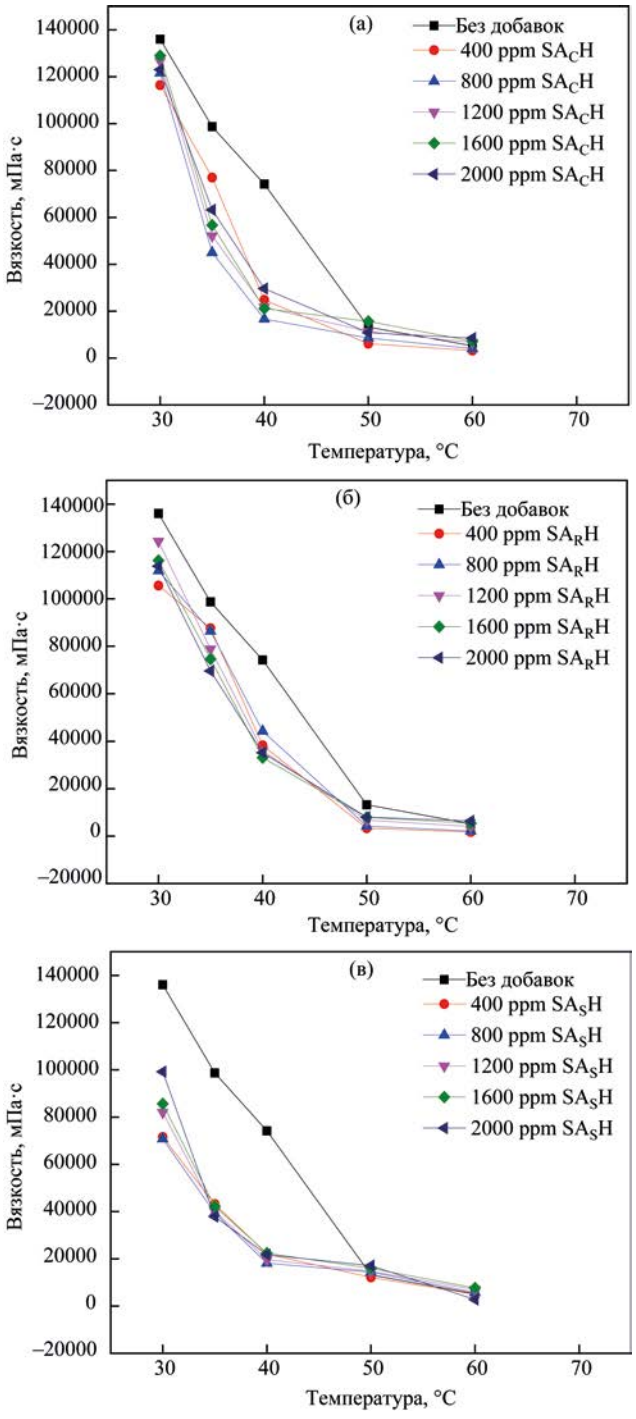

Рис. 2. Зависимость вязкости сырой нефти QHO от температуры при добавлении различных SAH.

сырой нефти (QHO) по известному методу оптического исследования [10]. Морфологию кристаллов парафина наблюдали с помощью поляризационного микроскопа серии BX-POl. Пробы сначала нагревали до 50°C, а затем охлаждали до 15°C в течение 5 мин. Небольшое количество кристаллов парафина выкладывали на предметное стекло внутри медного предметного столика с центральным окном. Во время наблюдения поддерживали температуру медного предметного столика на уровне 15°C в циркуляционной ванне.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Снижение вязкости. Была проведена оценка эффективности SAH при его использовании в сырой нефти QHO в качестве реагента для снижения вязкости. Как показано на рис. 2, SAH оказывает очевидное влияние на вязкость сырой нефти в определенном диапазоне температур; при этом снижение вязкости зависит как от концентрации добавки, так и от температуры. На рис. 2 показано также, что кажущаяся вязкость сырой нефти является функцией температуры в диапазоне от 30 до 70°C при различных дозировках. С повышением температуры при различных концентрациях SAH наблюдалась общая тенденция к снижению вязкости сырой нефти до низкого уровня [11, 12]. Три исследуемые разновидности SAH демонстрируют разную эффективность (рис. 2), хотя во всех случаях вязкость постепенно уменьшается с повышением температуры. Видно, что вязкость существенно снижается при температуре от 30°C. Когда температура поднимается до 40°C, вязкость снижается почти на 80.1%. После достижения температуры 50°C изменение вязкости становится незаметным; в целом вязкость уменьшается на 73.1%. Степень снижения вязкости составляет 77.6% (при 50°C).

Кроме того, три вида SAH были испытаны в пробе другой сырой нефти, STO. Как показано на рис. 3, в определенном диапазоне температур SAH оказывает значительное влияние на вязкость и этой нефти. Снижение вязкости зависит от концентрации и температуры добавок [13]. На рис. 3 показана зависимость кажущейся вязкости сырой нефти STO при различных дозах добавки, как функции температуры, в диапазоне от 10 до 30°C. Как и в случае предыдущей нефти, результаты показывают, что для всех SAH вязкость сырой нефти STO

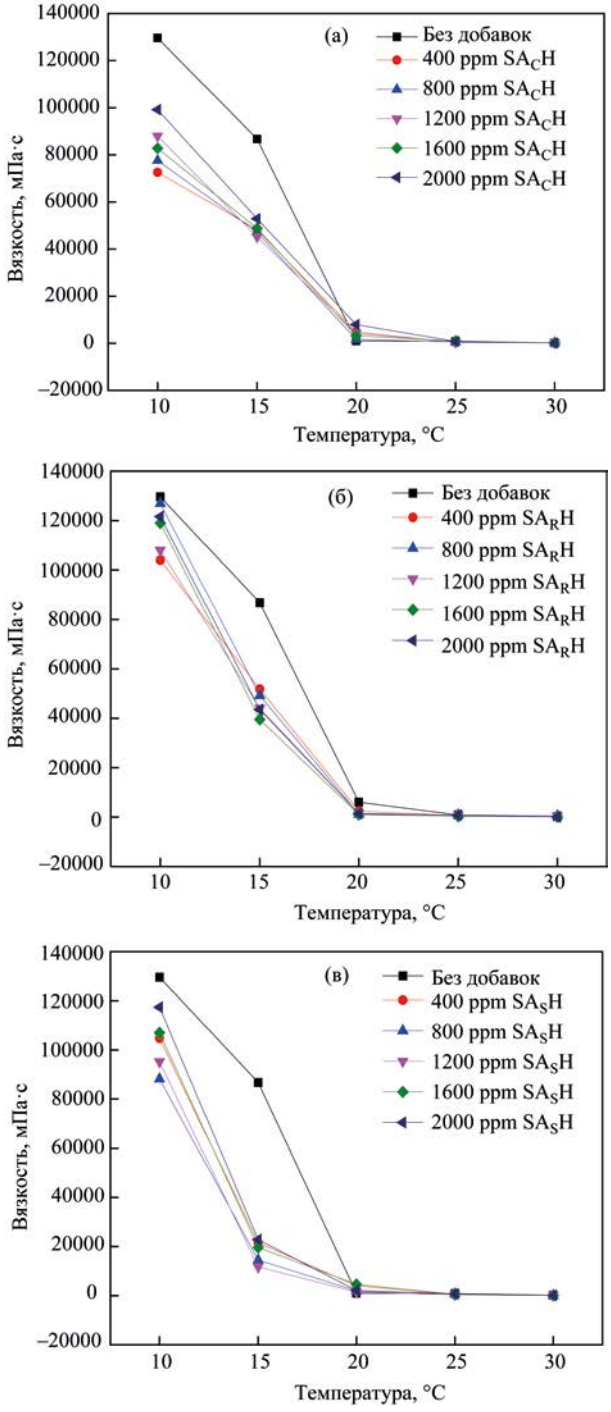

Рис. 3. Зависимость вязкости сырой нефти STO от температуры при добавлении различных SAH.

тоже снижается, как с увеличением количества добавки, так и с повышением температуры. При температуре выше 20°C изменение вязкости становится незаметным; при этом степень снижения вязкости достигает 84.7%. Из рис. 3б видно, что в присутствии SA_RH при температуре 10°C вязкость с концентрацией существенно не меняется, однако с повышением температуры она непрерывно снижается. Когда температура достигает 20°C, изменение вязкости перестает быть очевиднымж при этом степень снижения вязкости достигает 72.16%. На рис. 3в видно, что в присутствии SA_SH вязкость сырой нефти STO явно уменьшается при температуре выше 15°C, а степень снижения вязкости достигает 87.5%. Из рассмотрения трех подрисунков рис. 3 видно, что при постоянном повышении температуры вязкость сырой нефти STO под действием различных видов SAH уменьшается практически одинаково. Следовательно, SAH демонстрируют очевидные свойства, способствующие снижению вязкости при низких температурах; при этом химическая структура и состав сырой нефти также явно влияют на эффективность добавок [14, 15].

Снижение температуры застывания. Было проведено исследование влияния SAH на температуру застывания образцов сырой нефти, результаты которого представлены на рис. 4. Результаты получены путем измерения температуры застывания сырых нефтей при добавлении SAH в концентрации 400, 800, 1200, 1600 и 2000 ppm (миллионных долей). Из рис. 4 видно, что при более высокой температуре застывания SAH снижают температуру застывания нефти QHO намного эффективнее, чем нефти STO. ΔP – значение расхождения между значениями с добавками SAH и без них – для нефти QHO с увеличением концентрации добавки с 400 до 2000 ppm менялось от 4.5 до 10.1°C; при этом самое высокое значение ΔP было получено при использовании добавки SA_SH с концентрацией 2000 ppm. Аналогичным образом, у нефти STO значение ΔP составляло от 1.8 до 6.2°C, а самое высокое значение ΔP было получено при использовании добавки SA_CH с концентрацией 2000 ppm.

Изучение морфологии кристаллов парафина. Как показывают результаты снижения вязкости и температуры застывания, SAH демонстрируют эффективность при относительно низкой температуре, поэтому разумно предположить, что SAH может взаимодействовать с парафином, когда тот кристаллизируется из сырой нефти при относительно низкой температуре [16, 17].

Для исследования морфологии микроскопических кристаллов насыщенные углеводороды

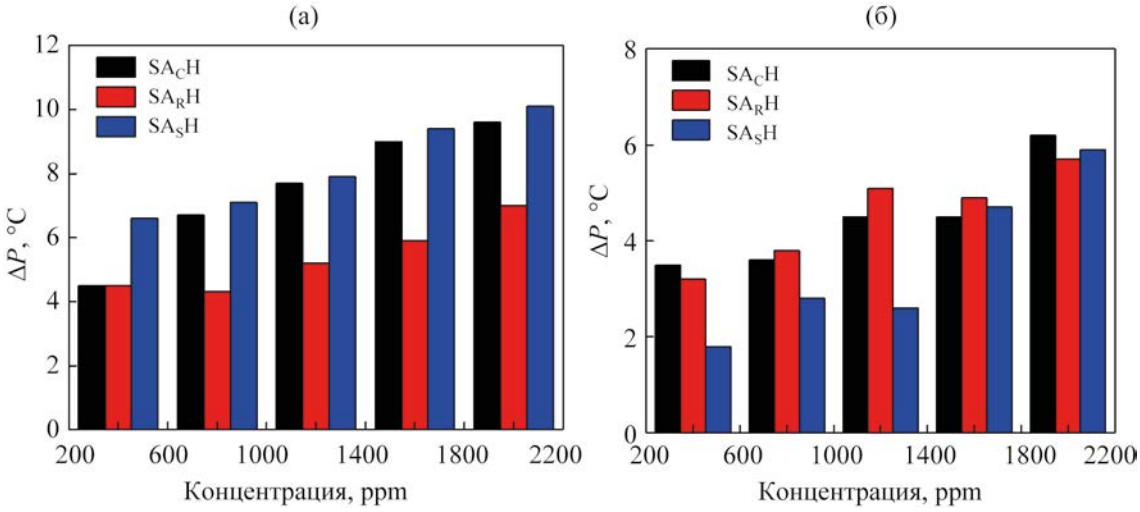

Рис. 4. Зависимость температуры застывания нефтей QHO (а) и STO (б) от концентрации различных SAH.

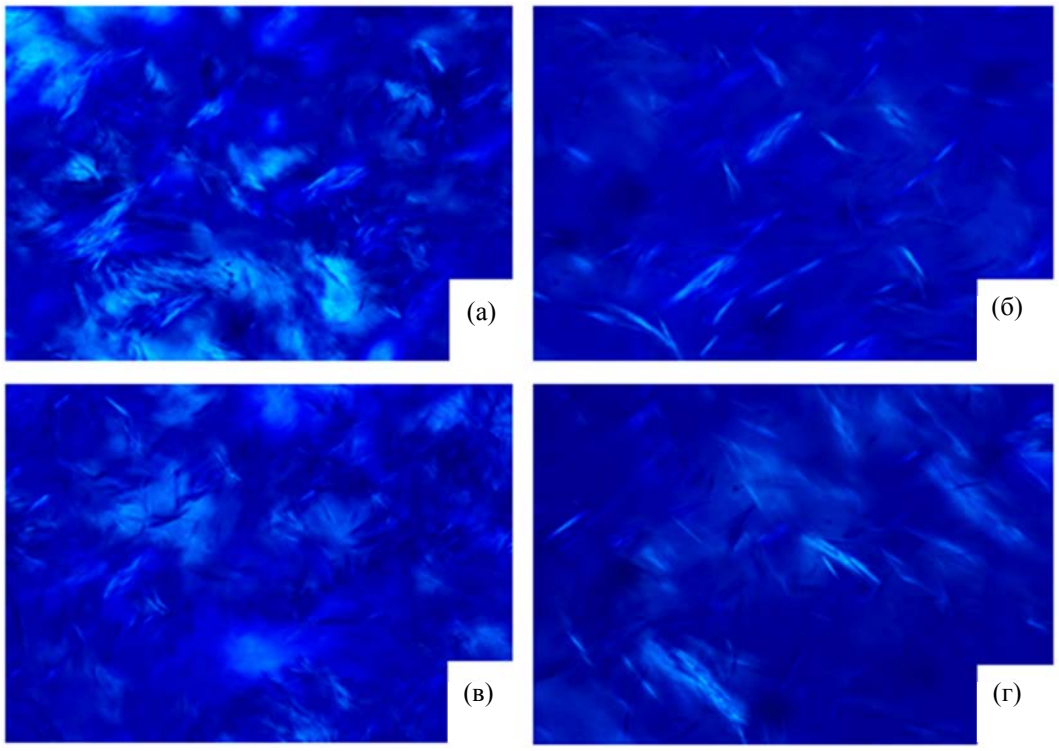

Рис. 5. Кристалл парафина в насыщенном углеводороде с различными добавками SAH: а – без добавок, б – SA_CH, в – SA_RH, г – SA_SH.

отделяли от сырой нефти QHO. Результаты исследования насыщенного углеводородного компонента, необработанного и обработанного добавками SA_CH, SA_RH и SA_SH при низких температурах, показаны на рис. 5. Судя по изображениям, морфология кристаллов парафина при обработке всеми добавками SAH значительно отличается от таковой в контрольной группе. Было обнаружено, что в контрольной группе, которая может создавать кристаллическую трехмерную сеть [18], кристаллы парафина демонстрируют перистую структуру, в то время как в образцах, обработанных добавками

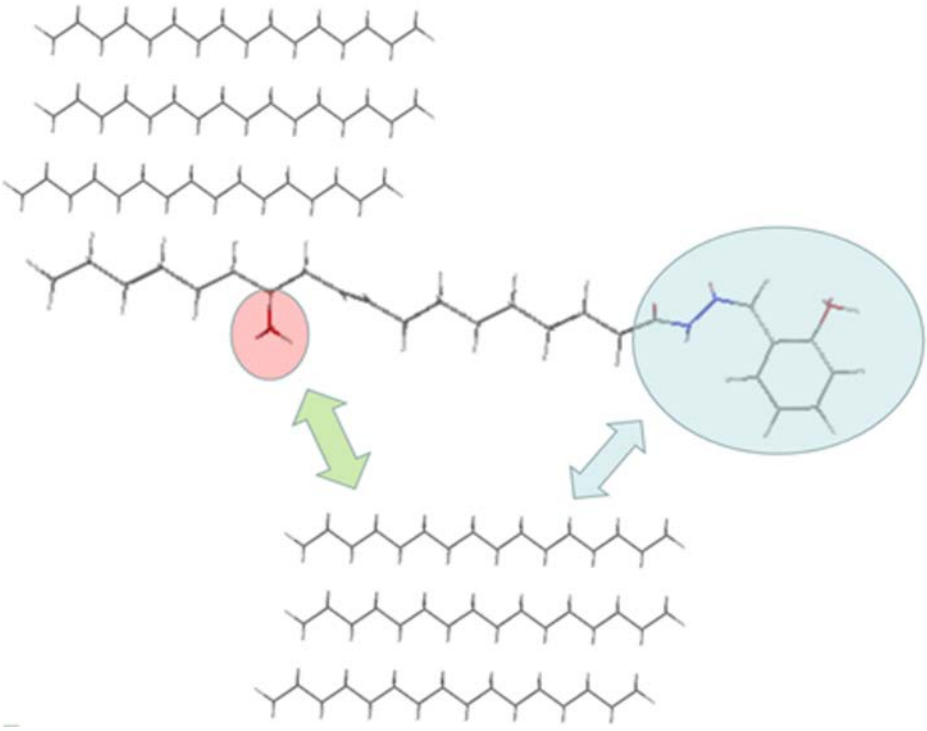

Рис. 6. Сокристалл добавки SA_CH и парафина.

SA_CH, SA_RH и SA_SH, кристаллы парафина намного меньше и тоньше. При этом не только уменьшается средний размер частиц, но и меняется форма – от пластинки к стержню. Это согласуется с ролью добавок SA_CH, SA_RH и SA_SH как зародышеобразователей и ингибиторов роста.

Механизм снижения вязкости и температуры застывания. Как показали недавние теоретические и экспериментальные исследования, механизм снижения вязкости и температуры застывания довольно сложен. Хорошо известно, что к основным факторам, влияющим на осаждение парафина, относятся: состав сырой нефти, условия добычи нефти, примеси в сырой нефти, поверхностные свойства осаждаемой поверхности [19]. В наших работах [5–7] показано, что в этом процессе добавки SA_CH, SA_RH и SA_SH играют решающую роль при относительно низкой температуре. При добавлении в сырую нефть ПАВ парафин кристаллизовался совместно с его алканами нефти и модифицировал кристалл, как упомянуто выше. Как следствие, кажущаяся вязкость и температура застывания сырой нефти с добавлением SA_CH, SA_RH или SA_SH снижались. Кроме того, следует отметить разницу в характеристиках SAH, которые могут быть связаны с особенностями их структуры.

Устойчивые конформации SA_CH, SA_RH и SA_SH были смоделированы с помощью программы Chem3D 10.0 (рис. 6). Следует отметить, что в трех SAH существуют разные *цис*-двойные связи, которые приводят к удлинению алкила в двух направлениях [20]. Положение двойной связи и гидроксильной группы в SAH имеет большое значение и приводит к разным результатам изменения вязкости. Так, в добавке SA_CH есть типичная полярная гидроксильная группа, наличие которой приводит к не очень плотной аккумуляции кристаллов парафина – происходит сокристаллизация добавки SA_CH и парафина, что подтверждено микроскопической морфологией кристаллов (см. рис. 6).

Таким образом, в результате работы были синтезированы три типа салицилальдегида гидразона (SA_CH, SA_RH и SA_SH) из натуральных масел, гидразингидрата и салицилальдегида, используемые в качестве средств для снижения вязкости и температуры застывания сырой нефти. При исследо-

вания сырых нефтей STO и QHO в широком диапазоне температур с различными концентрациями добавок SAH было показано, что при добавлении исследованных SAH вязкость нефтей снижалась на 80.1% при 40°C и на 87.5% при 15°C, а значения температур их застывания оказались значительно ниже исходных. Мы считаем, что причина улучшения текучести сырой нефти связана со взаимодействием добавок SA_CH, SA_RH и SA_SH с молекулами парафина, что, в свою очередь, приводит к уплотнению парафина в разных направлениях, изменению природы кристаллов парафина и разрушению когезионных сил между кристаллами.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа была проведена при финансовой поддержке National Natural Science Foundation of China (51974252), Natural Science Basic Research Plan in Shaanxi Province of China (2020JQ-775) и Postgraduate Innovation Fund Project of Xi'an Shiyou University (YCS20211012). Мы благодарим Центр современного анализа и тестирования Университета Сиань Шию.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Shu Zhang, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-8902-2905

Longyu Wang, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-8752-7299

Pengzhang Cao, ORCID: https://orcid.org/0009-0004-5803-8797

Xuefan Gu, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-3096-368X

Huani Zhang, ORCID: https://orcid.org/0009-0000-7002-3652

Gang Chen, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-3711-4250

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chen G., Zhou Z.C., Shi X.D., Zhang X.L., Dong S.B., Zhang J.* Synthesis of alkylbenzenesulfonate and its behavior as flow improver in crude oil // Fuel. 2021. V. 288, P. 119644. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119644
2. *Zheng J.F., Zhang Y.X., Wang S.Q., Yang X.-M., Bai S.-T., Wang J., Zhang F., Zhang G.-L., Liu F.A.* Studies on synthesis of novel chiral organocatalysts and its evaluations for asymmetric direct aldol reactions // Acta Chimica Sinica. 2007. V. 65. P. 553−556. https://doi.org/10.3321/j.issn:0567-7351.2007.06.013
3. *Chen F., He J., Guo P., Xu Y., Zhong C.* Use CO_2 soluble surfactant to decrease the minimum miscibility pressure of CO_2 flooding in oil reservoir // Adv. Mat. Res. 2011. V. 236. P. 2650–2654. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.239-242.2650
4. *Yan Y.L., He F., Zhang J.M., Qu C.T.* Stability of colloidal gas foam prepared by a single nonionic surfactant // Chem. J. Chinese Univ. 2008. V. 29. P. 2044–2048. https://doi.org/10.3321/j.issn:0251-0790.2008.10.028
5. *Chen G., Lin J., Hu W.M., Cheng C., Gu X.F., Du W.C., Zhang J., Qu C.T.* Characteristics of a crude oil composition and its in situ waxing inhibition behavior // Fuel. 2018. V. 218. P. 213−217. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.12.116
6. *Gu X.F., Li Y.F., Yan J., Zhang J., Wu Y., Wang M.X., Zhao J.S., Chen G.* Synthesis and investigation of a spiro diborate as a clean viscosity-reducer and pour point depressor for crude oil // Petrol. Chemistry. 2019. V. 56. P. 570–574. https://doi.org/10.1134/S0965544119060161
7. *Zhang J., Guo Z., Du W.C., Gu X.F., Wang M.X., Zhang Z.F., Du B.W., Chen G.* Preparation and performance of vegetable oils fatty acids hydroxylmethyl triamides as crude oil flow improvers // Petrol. Chemistry. 2018. V. 58. P. 1070–1075. https://doi.org/10.1134/S0965544118120046
8. *Nomoev A.V., Torhov N.A., Khartaeva E.Ch., Syzrantsev V.V., Yumozhapova N.V., Tsyrenova M.A., Mankhirov V.N.* Special aspects of the thermodynamics of formation and polarisation of Ag/Si nanoparticles // Chem. Physics. Lett. 2019. V. 720. P. 113−118. https://doi.org/10.1016/j.cplett.2019.02.015
9. *Zhao M., Wu D., Wang J.* Microemulsion formation of petroleum sulfonate flooding system and solubilization properties // Sci. Technol. Eng. 2015. V. 15. P. 144–150. https://doi.org/10.3969/j.issn.1671-1815.2015.28.027
10. *Cao G.Q., Zhou J., Lu Y.B., Zhang H.* Study on the oil displacement efficiency of the new surfactant // Appl. Chem. Ind. 2013. V. 42. P. 2045–2047. https://doi.org/10.16581/j.cnki.issn1671-3206.2013.11.042
11. *Eseva E.A., Akopyan A.V., Sinikova N.A., Anisimov A.V.* In situ generated organic peroxides in oxidative desulfurization of naphtha reformate // Petrol. Chemistry.

2021. V. 61. P. 472−482. https://doi.org/10.1134/S0965544121050133

12. *Zhang J., Yang L., Zhang Y.*, Mechanism and direction analysis of liquid surface tension // China Petroleum and Chemical Standard and Quality. 2012. V. 32. № 5. P. 73–74. https://doi.org/10.3969/j.issn.1673-4076.2012.05.064
13. *Pinklesh A., Rakhi S., Geetha S., Ajay K.T.* Synthesis, properties and applications of anionic phosphate ester surfactants: A review // Tenside Surfact. Det. 2018. V. 55. P. 266–272. https://doi.org/10.3139/113.110570
14. *Chen G., Yuan W.H., Zhang F., Gu X.F., Du W.C., Zhang J., Li J.L., Qu C.T.* Application of polymethacrylate from waste organic glass as a pour point depressor in heavy crude oil // J. Petrol. Sci. Eng. 2018. V. 165. P. 1049–1053. https://doi.org/10.1016/j.petrol.2017.12.041
15. *Gu X.F., Zhang F., Li Y.F., Zhang J., Chen S.J., Qu C.T.*, Chen G. Investigation of cationic surfactants as clean flow improvers for crude oil and a mechanism study // J. Petrol. Sci. Eng. 2018. V. 164. P. 87–90. https://doi.org/10.1016/j.petrol.2018.01.045
16. *Zhang J., Yang C.C., Tang Y.* Study of influence of the surfactant type on the measurement of spinning drop interfacial tension // Petrochem. Industry Application. 2012. V. 31. № 6. P. 58–60. https://doi.org/10.3969/j.issn.1673-5285.2012.06.018
17. *Wang Y., Wang C., Niu Z.X., Sun C.J., Wang H.* Screening and evaluation of the W-101 in foam flooding // J. Petrochem. Univ. 2013. V. 26. № 5, P. 50–54. https://doi.org/10.3969/j.issn.1006-396X.2013.05.012
18. *Peng Z.L., Zeng H.* Synthesis, surface activity and application properties of a novel ethoxylated gemini trisiloxane surfactant // Tenside Surf. Det. 2016. V. 53. P. 127–133. https://doi.org/10.3139/113.110417
19. *Novitskii E.G., Bazhenov S.D., Volkov A.V.* Optimization of methods for purification of gas mixtures to remove carbon dioxide // Petrol. Chemistry. 2021. V. 61. P. 407–423. https://doi.org/10.1134/S096554412105011X
20. *Rodríguez-López L., Rincón-Fontán M., Vecino X., Cruz J.M., Belén Moldes A.* Biological surfactants vs. polysorbates: comparison of their emulsifier and surfactant properties // Tenside. Surf. Det. 2018. V. 55. P. 273–280. https://doi.org/10.3139/113.110574

НЕФТЕХИМИЯ, 2023, том 63, № 3, с. 363–379

УДК 665.753.4

ГИДРОГЕНИЗАЦИЯ ЛЕГКОГО ГАЗОЙЛЯ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА С ПОЛУЧЕНИЕМ КОМПОНЕНТОВ ЗИМНИХ И АРКТИЧЕСКИХ ДИЗЕЛЬНЫХ ТОПЛИВ

© 2023 г. М. У. Султанова[1,*], В. О. Самойлов[1], А. Ф. Зиниатуллина[1], А. Ш. Утепбергенова[1], Д. Н. Рамазанов[1], М. И. Князева[1]

[1] Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, 119991, Россия
[*]E-mail: sultanova@ips.ac.ru

Получено в редакции 14 ноября 2022 г.
После доработки 2 февраля 2023 г.
Принята к публикации 27 апреля 2023 г.

Предложен и экспериментально исследован подход к гидрогенизации легкого газойля каталитического крекинга (ЛГКК) с получением компонентов зимнего и арктического дизельного топлива (ДТ) экологического класса К5 в соответствии с Техническим регламентом Таможенного союза ТР ТС 013/2011 о требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и мазуту. Схема переработки включает предварительную атмосферную дистилляцию ЛГКК с температурой конца кипения 300°С и последующую гидроочистку. Были получены гидрогенизаты с низким содержанием общей серы (<10 мг/кг) и аренов (28.6–38.0 мас. %) и приемлемыми низкотемпературными свойствами (ПТФ≤ –43°С). Вследствие сравнения физико-химических свойств полученных гидрогенизатов ЛГКК с требованиями к свойствам ДТ было выдвинуто предложение о возможности применения их как компонента зимних и арктических топлив путем компаундирования гидрогенизатов с дизельной фракцией гидроизомеризации (ДФГИ) и фракцией зимнего дизельного топлива (ЗДТ). Проведенный анализ основных показателей качества подтвердил возможность вовлечения полученных образцов гидрогенизатов на основе ЛГКК в состав зимних и арктических ДТ. С использованием метода ГХ×ГХ/МС были выявлены взаимосвязи между параметрами режима гидрогенизации, физико-химическими свойствами полученных гидрогенизатов и их детализированным углеводородным составом.

Ключевые слова: легкий газойль каталитического крекинга, зимнее и арктическое дизельное топливо, гидрогенизационная переработка, гидроочистка, компаундирование

DOI: 10.31857/S0028242123030073, **EDN:** JBSWAC

В соответствии с указом Президента Российской Федерации «О стратегии развития Арктической Зоны РФ» [1] признана актуальность развития арктических регионов, одна из основных особенностей которых заключается в сохранении отрицательных температур в течение шести и более месяцев. На наиболее отдаленных территориях низкие и сверхнизкие температуры могут быть круглогодично. Ведение любого вида деятельности в таких регионах невозможно без топлив, способных обеспечить непрерывную работу транспорта с двигателями внутреннего сгорания. Значительное количество используемого в арктических регионах топлива приходится на зимнее и арктическое ДТ [2]. Основная проблема его использования в регионах с холодным климатом связана с сохранением прокачиваемости топлива при отрицательных температурах, т.к. при агломерации кристаллов парафинов топливо теряет способность прокачиваться через фильтр тонкой очистки топливной системы дизельного двигателя, что приводит к отказу машины. Температура, при которой происходит потеря

Таблица 1. Низкотемпературные характеристики зимних и арктических топлив согласно ГОСТ 55475-2013 [3]

Показатель	Марка ДТ				
	3-32	3-38	А-44	А-48	А-52
ПТФ, °С, не выше	–32	–38	–44	–48	–52
Температура помутнения, °С, не выше	–22	–28	–34	–38	–42

прокачиваемости фильтра тонкой очистки, считается предельной температурой фильтруемости (ПТФ). Снижение температуры ниже ПТФ приводит к застыванию и полной потери текучести применяемого ДТ. В связи с этим разработан ГОСТ 55475-2013 [3], устанавливающий требования к депарафинированным зимним и арктическим дизельным топливам. В табл. 1 представлены требования по низкотемпературным характеристикам.

Зимние и арктические ДТ могут быть получены из компонентов (базовых фракций) первичной или вторичной ректификации. Компоненты первой группы представляют собой гидроочищенные дизельные фракции, низкотемпературные свойства которых определяются углеводородным составом исходной нефти и данной фракции. Более высокие значения содержания парафиновых углеводородов нормального строения и температуры конца кипения фракции отвечают более высоким значениям температур помутнения, предельной фильтруемости и застывания. Поэтому основным методом выработки зимних и арктических ДТ из фракций первичного происхождения является облегчение фракционного состава компонента вплоть до показателей фракционного состава, характерных для реактивных топлив марок ТС-1 (примерно 150–250°С) и РТ (примерно 150–280°С): как известно, фракции реактивного топлива с таким интервалом кипения, как правило, характеризуются температурами начала кристаллизации не выше –60°С. Проблема указанного подхода заключается в том, что зимние и арктические топлива такого типа имеют ту же сырьевую базу, что и реактивные топлива. Кроме того, выработка ДТ облегченного фракционного состава при производстве зимнего ДТ уменьшает общее количество топливного пула на 10%, а при производстве арктической марки – на 20% [4]. Дополнительно низкотемпературные свойства ДТ могут быть улучшены путем ввода специальных присадок [5, 6]. Однако надо учитывать тот факт, что к каждому виду ДТ, полученному из различных нефтей, требуется разработка «своей» присадки, поскольку эффективность ее работы зависит от химических свойств и группового состава топлива. К сожалению, применение присадок позволяет получать только зимние виды ДТ [7]; возможность же применения данного метода с целью получения арктического ДТ отсутствует [8]. Альтернативные процессы карбамидной депарафинизации и выделения мягкого парафина на цеолитах (процесс Парекс), позволяющие улучшить низкотемпературные свойства дизельных фракций, в настоящее время в промышленном масштабе практически не используются; в РФ имеется лишь одна функционирующая установка «Парекс» на Киришском НПЗ.

В настоящее время расширение сырьевой базы для производства зимних и арктических ДТ достигается за счет выработки фракций вторичного происхождения. В числе процессов, обеспечивающих выработку дизельных фракций вторичного происхождения, следует упомянуть:

– гидрокрекинг вакуумного сырья;

– депарафинизацию дизельных фракций (селективный гидрокрекинг или изодепарафинизация) [9];

– замедленное коксование тяжелых остатков;

– каталитический крекинг вакуумного сырья.

Первые два процесса с успехом используются для получения средних дистиллятов, по низкотемпературным свойствам пригодным для вовлечения в состав реактивных, а также зимних и арктических ДТ. Основным способом переработки легких газойлей замедленного коксования является гидроочистка [10] с получением компонентов товарного ДТ. Ввиду относительно высокого содержания олефинов и алканов нормального строения в легких газойлях замедленного коксования по температурным свойствам продукты их гидроочистки обычно

схожи (по низкотемпературным свойствам) с гидроочищенными прямогонными фракциями аналогичного фракционного состава [11].

Легкие газойли, вырабатываемые на установках каталитического крекинга (ЛГКК), отвечают по фракционному составу ДТ, однако не могут быть вовлечены в товарный продукт напрямую ввиду характерно высокого массового содержания сернистых соединений и полиароматических углеводородов (УВ). Ввиду этого ЛГКК используют по двум основным направлениям. В первом случае ЛГКК выступает как компонент сырья гидроочистки в смеси с прямогонными дизельными фракциями; доля ЛГКК в составе смесевого сырья как правило лимитирована 10–20%, поскольку более высокая концентрация затрудняет достижение требуемой степени гидрообессеривания [12]. Во втором случае ЛГКК используют как компонент котельных топлив. В этой связи ЛГКК, переработка которого представляет отдельную проблему, может рассматриваться как отход производства.

Для углеводородного состава ЛГКК характерно высокое содержание бициклических ароматических углеводородов из рядов алкилнафталинов и алкилбифенилов, а в тяжелых фракциях – и (алкил) трициклических аренов. При общей массовой доле аренов в ЛГКК от 50 до 92–97% на би- + трициклические соединения может приходиться до 70% содержания всех ароматических углеводородов [13]. Прочие компоненты ЛГКК представлены нафтено-ароматическими углеводородами ((алкил)тетралины, (алкил)фенилциклогексаны), алкилбензолыми, парафинами и нафтенами [14].

Последовательная гидрогенизация алкилнафталинов приводит сначала к алкилтетралинам, далее к алкилдекалинам и, как правило, сопровождается снижением температур кристаллизации по мере углубления степени деароматизации. Так, при гидрогенизации нафталина ($T_{пл}$ = 80°C) образуется тетралин ($T_{пл}$ = –35°C), в свою очередь превращающийся в декалин ($T_{пл}$ = –43°C). Аналогичная закономерность прослеживается для бифенила ($T_{пл}$ = 69°C), при гидрогенизации превращающегося в циклогексилбензол ($T_{пл}$ = 7°C) и далее в бициклогексил ($T_{пл}$ = 4°C). Гидрированием аценафтена ($T_{пл}$ = 91–92°C) и флуорена ($T_{пл}$ = 115°C) до пергидросоединений могут быть получены изомерные смеси с температурой застывания ниже –60°C [15]. Исходя из описанных теоретических представлений, гидрогенизация би- и трициклических ароматических УВ в составе среднедистиллятных фракций должна приводить к улучшению низкотемпературных свойств гидрогенизата относительно сырья. Гипотеза отчасти подтверждается экспериментальными данными [16]: с увеличением концентрации ЛГКК (от 5 до 20 мас. %) в прямогонном сырье гидрогенизации наблюдалось улучшение низкотемпературных свойств ДТ (ПТФ продукта снижалась с –5 до –9°C).

Неосвещенным на сегодняшний день остается вопрос о возможности отдельной переработки ЛГКК путем глубокого гидрирования для получения компонента ДТ экологического класса К5 в соответствии со стандартом ТР ТС 013/2011, который может быть использован для приготовления компаундированных зимних и арктических топлив.

Цель настоящей работы – исследование возможности получения компонентов зимних и арктических ДТ путем гидрогенизационной переработки ЛГКК. Для достижения цели в работе сформулированы следующие задачи: исследование углеводородного состава и физико-химических свойств ЛГКК; выявление взаимосвязей между параметрами режима гидрогенизации и качеством гидрогенизата (массовая доля общей серы, углеводородный состав); исследование физико-химических свойств гидрогенизатов и выявление их взаимосвязей с углеводородным составом; оценка возможности и путей применения получаемых гидрогенизатов ЛГКК как компонентов зимних и арктических ДТ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы и катализаторы. ЛГКК, дизельная фракция гидроизомеризации (ДФГИ) и зимнее дизельное топливо (ЗДТ) для исследований были представлены АО «ТАНЕКО» (г. Нижнекамск, Россия).

Для проведения процесса гидроочистки был использован промышленный алюмоникельмолибденовый катализатор марки ГО-38А с 19.8 мас. % триоксида молибдена и 8.8 мас. % оксида никеля по ТУ 38.40183-92 (АО «АЗКИОС», г. Ангарск, Россия).

Для проведения процесса гидрооблагораживания ЛГКК использовали водород марки 5 по

Таблица 2. Перечень аналитических методик, использованных в работе

Показатель	Методика	Оборудование
Плотность	ГОСТ 57037-2016	ВИР-2МР (ООО «Термэкс», Россия)
Массовая доля общей серы	ГОСТ 32139-2013	Thermo ARL Perform'x Sequential XFR (Thermo Fisher Scientific, США)
Фракционный состав	ГОСТ 2177	Полуавтоматический прибор АРНП-ПХП (Промхимприбор, Россия)
Цетановый индекс	ГОСТ 27768-88	Расчет
Предельная температура фильтруемости	ГОСТ 22254 – 92	ПТФ-ЛАБ-11 (АО «ЛОиП», Россия)
Содержание ароматических углеводородов	Аналог ГОСТ 12916-2012 (ГОСТ EN 12916-2012)	Комплекс ВЭЖХ Knauer Smartline с рефрактометрическим детектором Knauer Smartline 2300 (Knauer, Германия)
Температура вспышки в закрытом тигле	ГОСТ ISO 2719-2017, ASTM D2887	Газовый хроматограф Кристаллюкс 4000М (ООО «Мета-Хром», Россия)

ТУ 2114-005-37924839-2016 (ПТК Криоген, г. Арамиль, Россия). Осернение катализатора гидроочистки проводили с использованием 1 мас. %-ного раствора диметилдисульфида (ДМДС > 99.75 мас. %, «Компонент-Реактив», Россия) в гидроочищенной керосиновой фракции. Полученный гидрогенизат очищали от растворенного сероводорода промыванием 10 мас. %-ным водным раствором гидроксида натрия (тех., Компонент-Реактив, Россия), сушку от растворенной воды осуществляли с использованием молекулярных сит марки 3А (ООО «Сорбис Групп», г. Москва, Россия).

Методики определения физико-химических свойств нефтепродуктов. Анализ исходных сырьевых компонентов, образцов гидрогенизатов и их смесей проводили по основным регламентируемым показателям качества для товарного низкозастывающего ДТ согласно ГОСТ 32511 и 55475. Перечень методик с указанием использованной аппаратуры представлен в табл. 2.

Определение типов ароматических углеводородов в нефтепродуктах осуществляли методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с детектированием по коэффициенту рефракции, реализованным схожим образом с ГОСТ EN 12916-2012. Различие с ГОСТ EN 12916-2012 заключается в замене стандартного вещества – флуорена, используемого для приготовления калибровочных растворов, на 1-метилнафталин.

Определение углеводородного состава нефтепродуктов методом ГХ×ГХ/МС проводили с использованием двумерного прибора Leco Pegasus® BT 4D, оснащенного встроенной второй печью и системой модуляции потока FLUX™. Для разделения использовали комбинацию среднеполярной (Restek Rxi-17Sil MS, 30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм) и неполярной (Restek Rxi-5Sil MS, 2 м × 0.1 мм × 0.1 мкм) колонок. Режим работы основной печи – изотерма 40°С в течение 10 мин, затем до 270°С со скоростью 3°С/мин; период модуляции – 6.0 с, температуру второй печи поддерживали на +7°С выше основной. Масс-спектры получали, используя ионизацию электронами (70 эВ) в диапазоне масс от 45 до 500 Да. Соединения идентифицировали с помощью эталонных стандартов, времени удерживания, порядка элюирования, базы данных масс-спектров NIST21 и моделей фрагментации масс-спектров.

Гидрогенизация ЛГКК. Схема переработка ЛГКК включала два этапа: атмосферную дистилляцию ЛГКК и его последующую гидроочистку (рис. 1).

Предварительную дистилляцию ЛГКК для получения его дистиллята проводили с использованием стандартного оборудования для простой дистилляции при атмосферном давлении до достижения температуры конца кипения 300°С.

Гидроочистку ЛГКК осуществляли в присутствии предварительно осерненного алюмоникельмолибденового катализатора с использованием лабораторной проточной установки гидроочистки в течение 4–6 ч в зависимости от скорости пода-

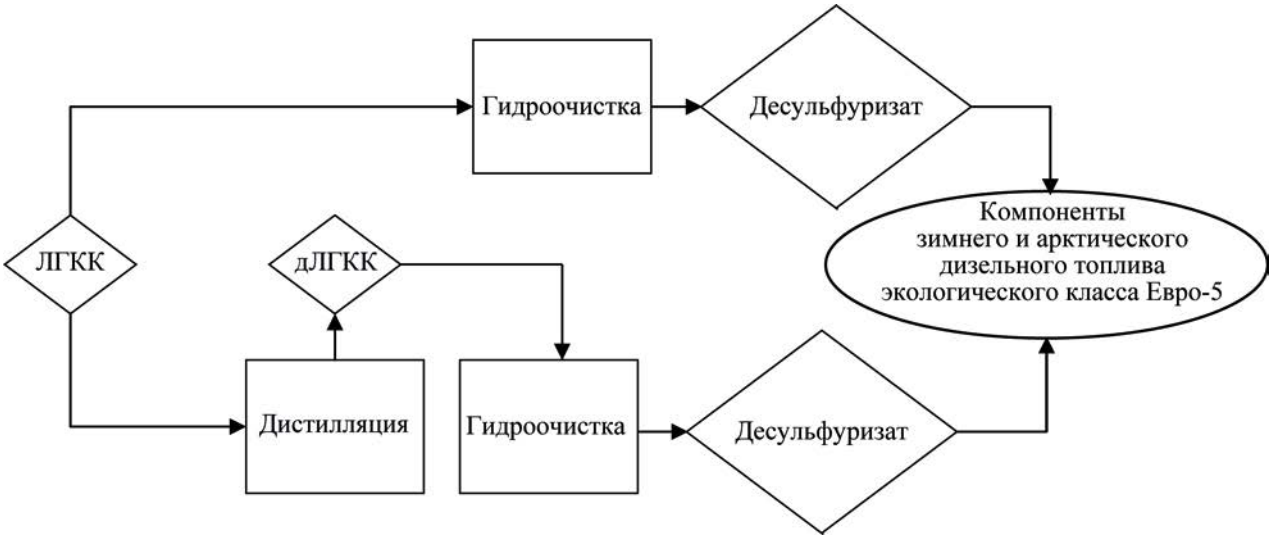

Рис. 1. Схема лабораторной гидрогенизационной переработки ЛГКК.

чи сырья. Катализатор в виде неподвижного слоя загружали в реактор колонного типа, обогреваемый электронагревателем. Процесс проводили в следующих условиях: T = 360–380°C, $p(H_2)$ = 6.0–9.0 МПа, v = 0.5; 1.0 $ч^{-1}$, H_2/ сырье = 500; 750 нл/л. Количество времени, необходимого для выхода установки на режим, составляло 1.0–1.5 ч.

Перед проведением процесса гидроочистки проводили активацию катализатора гидроочистки: измельченный катализатор с гранулометрическим составом 0.63–1.00 мм массой 20.00 г помещали в реактор между слоями кварца (размер частиц 1.0–1.5 мм). После опрессовки проводили активацию катализатора в две стадии: осушка и оссернение. Осушку проводили в диапазоне температур 120–140°C в токе водорода в течение 4–6 ч. Этап осернения вели с использованием осерняющей смеси (1 мас. %-ный раствор ДМДС в прямогонной керосиновой фракции). Осерняющую смесь подавали с объемной скоростью 0.5 $ч^{-1}$ при давлении 3.0–5.0 МПа. Температуру постепенно повышали до 240°C, после чего выдерживали реактор в стационарном режиме в течение 2–3 ч и производили повышение температуры до 360°C. При такой температуре процесс вели в стационарном режиме 6–8 ч.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Свойства ЛГКК и дистиллятной фракции ЛГКК

Сведения об основных физико-химических свойствах ЛГКК и его дистиллята ЛГКК (дЛГКК) представлены в табл. 3.

Результаты анализа ЛГКК методом жидкостной хроматографии указывают на высокую ароматичность фракции: общее содержание ароматических УВ составляет 92 мас. % со значительным преобладанием бициклических аренов (78 мас. % на всю фракцию). Несмотря на полуколичественный характер анализа, метод ГХ×ГХ/МС позволяет получить близкие значения: в частности, общее содержание аренов в ЛГКК составило 93.4 отн. %, в том числе 77.7 отн. % бициклических аренов, считая по сумме нафталинов и бифенилов. Обращает на себя внимание также групповой состав моноциклических аренов (алкилбензолов): при их массовой доле в ЛГКК, равной 13 мас. %, результаты ГХ×ГХ/МС позволяют заключить, что основная часть этой группы представлена нафтено-ароматическими соединениями (индены, инданы и тетралины – в сумме 8.9 отн. %), в меньшей степени – алкилбен-

Таблица 3. Основные физико-химические свойства ЛГКК и дЛГКК

Показатель	ЛГКК	дЛГКК (н.к. –300°С)
Плотность при 15°С, г/см^3	980	977
Содержание общей серы, мг/кг	133	112
Содержание ароматических УВ, мас. %	92	90
моноароматические	13	19
биароматические	78	70
полиароматические	2	1
ПТФ, °С	–18	–22
Фракционный состав, °С/ об. %		
н.к.	232	228
10%	251	240
50%	268	257
90%	296	280
к.к.	327	294
Цетановый индекс, единицы	18	19

Таблица 4. Режимы гидрогенизации ЛГКК и дЛГКК

Номер режима	T, °С	$p(H_2)$, МПа	v, ч$^{-1}$	H_2/сырье, нм^3/м^3
1	360			
2	370	9.0	1.0	750
3	380			
4		6.0		
5	370	7.0	0.5	750
6		8.0		
7		9.0		
8		6.0		
9	380	7.0	0.5	750
10		8.0		
11		9.0		
12		6.0		
13	370	7.0	0.5	500
14		8.0		
15		9.0		

золами (5.1 отн. %). Содержание трициклических аренов по данным ВЭЖХ и ГХ×ГХ/МС составило 2.0 мас. % и 1.7 отн. %, соответственно). Высокое содержание бициклических аренов и нафтено-ароматических соединений обусловливает низкий цетановый индекс газойля (равный 18) и относительно высокое значение ПТФ (–18°С). Следует отметить, что низкое содержание серы в ЛГКК (133 мг/кг) является следствием глубокой гидроочистки сырья в сочетании с высокой эффективностью процесса каталитического крекинга. Вместе с тем, исходя из литературных данных, следует ожидать, что сернистые соединения ЛГКК будут представлены наиболее трудноудаляемыми гомологами дибензотиофена, гидроочистка которых протекает крайне медленно даже в относительно жестких условиях [14, 15]. С целью удаления указанных соединений из ЛГКК нами был использован подход, ранее описанный в работе [11, 12], предполагающий дистилляцию ЛГКК для получения дистиллятной фракции, свободной от дибензотиофена и его алкилпроизводных.

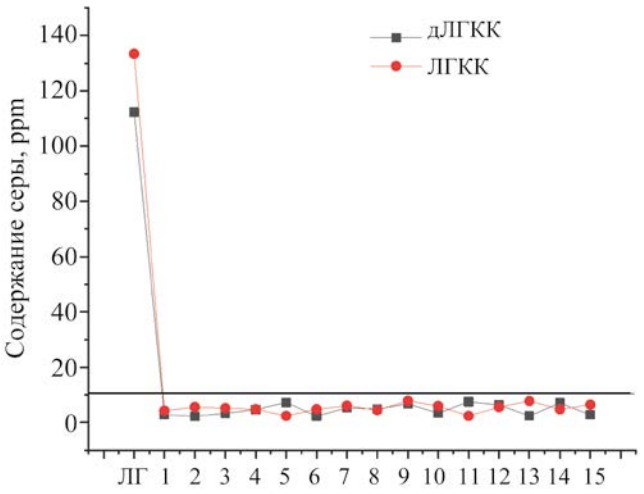

Рис. 2. Изменение содержания общей серы при различных условиях проведения гидрооблагораживания ЛГКК и дЛГКК. ЛГ – легкий газойль (ЛГКК/дЛГКК), 1–15 – номер режима гидрогенизации согласно табл. 4. Горизонтальная линия – предельное значение массовой доли общей серы по ГОСТ 32511/55475 (10 мг/кг).

При проведении простой дистилляции при атмосферном давлении выход дистиллятной фракции (дистиллят ЛГКК – дЛГКК) составил 81 мас. %. Результаты анализа дистиллятной фракции указывают на снижение массовой доли ПАУ (с 2 до 1 мас. % по данным ВЭЖХ) и значительный рост массовой доли моноароматических соединений (с 13 до 19 мас. %), что, очевидно, связано с удалением в результате дистилляции значительного количества более тяжелых ароматических и нафтено-ароматических соединений. Это заключение подтверждается также снижением значений плотности дЛГКК относительно ЛГКК (977 и 980 кг/м^3) и уменьшением ПТФ (с –18 до –22°С). Массовая доля общей серы, как и цетановый индекс, в результате дистилляции изменились незначительно.

Фракции ЛГКК и дЛГКК были далее использованы как сырье гидрогенизации для получения гидрированных образцов.

Гидрогенизация ЛГКК и его дистиллята

Для гидрогенизации ЛГКК и дЛГКК были выбраны 15 различных рабочих режимов, различающихся между собой комбинацией температуры, давления, объемной скорости подачи сырья и кратности H_2/сырье (табл. 4). Испытания по гидроочистке были проведены в указанных режимах с целью исследования влияния изменения условий процесса на качество гидрогенизата. Выход гидрогенизата в расчете на сырье составлял 99 мас. %. Исходя из теоретических представлений, следует ожидать повышения степени дearоматизации с увеличением давления и кратности H_2/сырье и со снижением объемной скорости. Влияние повышения температуры в интервале 360–380°С определяется термодинамическим равновесием реакции дearоматизации в каждом конкретном случае и потому может приводить как к росту степени дearоматизации (ввиду ускорения реакции), так и к ее снижению (в результате снижения константы равновесия арен-нафтен).

Гидрогенизаты. полученные в ходе ряда экспериментов, были проанализированы по основным показателям качества. Согласно требованиям ГОСТ 32511/55475 к ДТ класса К5 в соответствии с ТР ТС 013/2011, массовая доля общей серы в товарном продукте не должна превышать 10 мг/кг. Данные по массовой доле общей серы для гидрогенизанов, полученных из ЛГКК и дЛГКК при различных параметрах процесса, представлены на рис. 2 (горизонтальной линией указанно предельное значение массовой доли общей серы согласно ГОСТ 32511/55475, равное 10 мг/кг). По результатам видно, что при всех режимах массовая доля общей серы в гидрогенизатах составляла менее 10 мг/кг. Этот факт объясняется относительно жесткими условиями проведения гидрогенизации (T = 360–380°С, $p(H_2)$ = 6.0–9.0 МПа) в сочетании с низкой массовой долей общей серы в сырье процесса. Все полученные образцы по показателю «Массовая доля общей серы» удовлетворяют требованиям ГОСТ к компонентам дизельных топлив экологического класса К5 в соответствии с ТР ТС 013/2011.

Исходя из положенной в основу настоящей работы гипотезы, низкотемпературные свойства получаемых образцов гидрогенизатов ЛГКК и дЛГКК должны коррелировать со степенью дearоматизации образцов. Для экспериментального выявления характера указанной корреляции образцы гидрогенизатов были проанализированы: на содержание ароматических углеводородов по группам (моно-, би- и три-циклические, методВЭЖХ); на величину

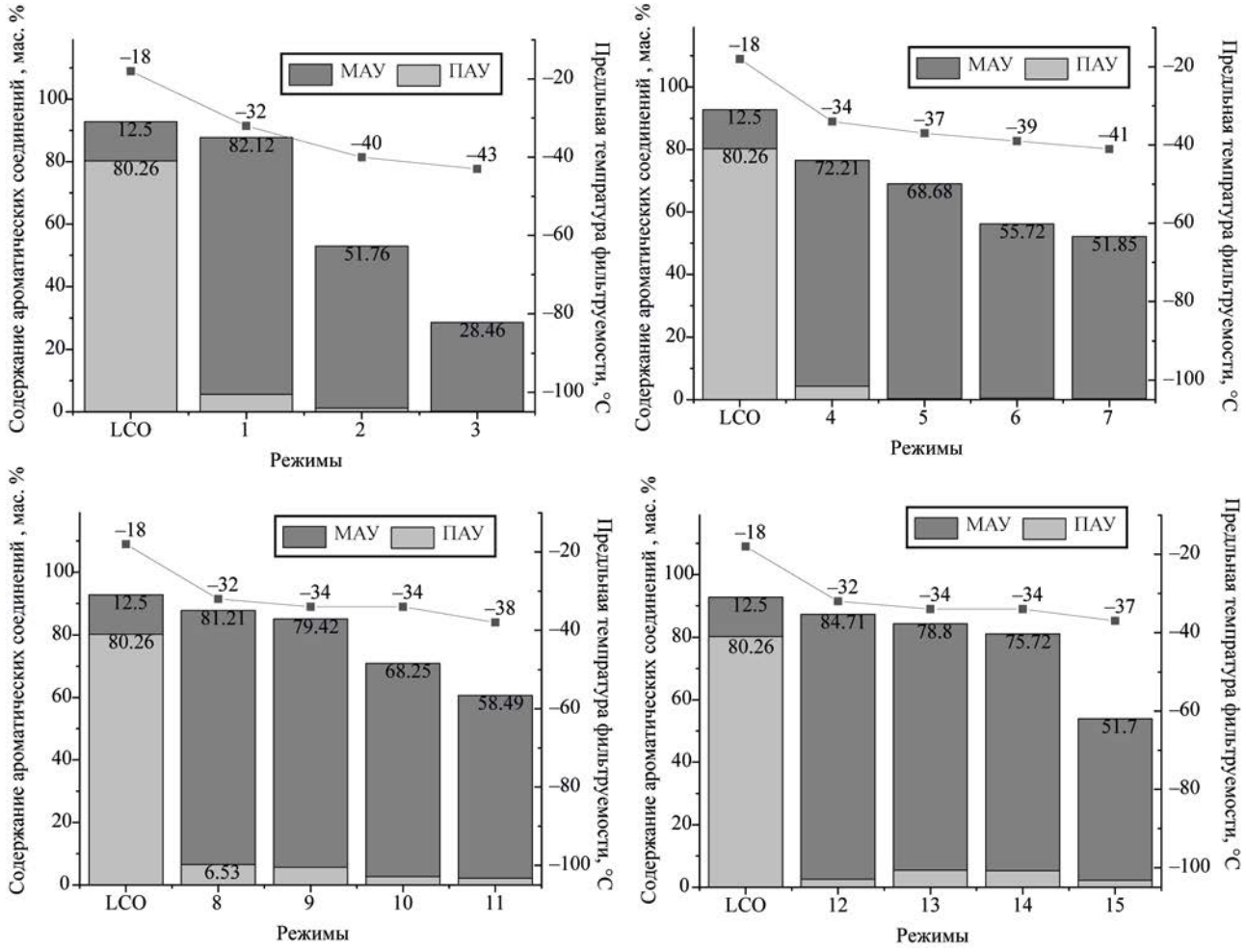

Рис. 3. Изменение массовой доли ароматических соединений и показателя предельной температуры фильтруемости (ПТФ) в гидрогенизатах ЛГКК в зависимости от режима процесса (см. табл. 4).

показателя ПТФ. Полученные данные представлены ниже на рис. 3 и 4.

Во всех испытанных режимах гидрогенизации были получены углеводородные фракции гидрогенизатов, удовлетворяющие указанному требованию ГОСТ 32511/55475 (содержание ПАУ не более 6.5 мас. %; массовая доля моноароматических углеводородов от 28.5 до 84.7 мас. %), пригодные для ДТ экологического класса К5. Предельная температура фильтруемости во всех случаях снижалась по мере увеличения степени деароматизации, которая в свою очередь возрастала с ужесточением режима процесса (рис. 3). Так, при гидрогенизации ЛГКК в режиме №12 был получен гидрогенизат с общим содержанием аренов 84.7 мас. % и ПТФ = –32°С. В более жестком режиме гидрогенизации №3 получен гидрогенизат с общим содержанием аренов 28.5 мас. % и ПТФ = –43°С.

Зависимость между степенью деароматизации и значением ПТФ для образцов, полученных гидрогенизацией дистиллятной фракции (дЛГКК), имела аналогичный вид (рис. 4). При этом при близких значениях содержания ароматических углеводородов в гидрогенизатах ЛГКК и дЛГКК в последнем случае ПТФ имела значительно более низкое значение. Так, при гидрогенизации ЛГКК в режиме № 11 получен образец с общим содержанием аренов 60.6 мас. % и ПТФ = –38°С. Образец гидрогенизата дЛГКК с близкой по значению общей массовой долей аренов 60.3 мас. % был получен в

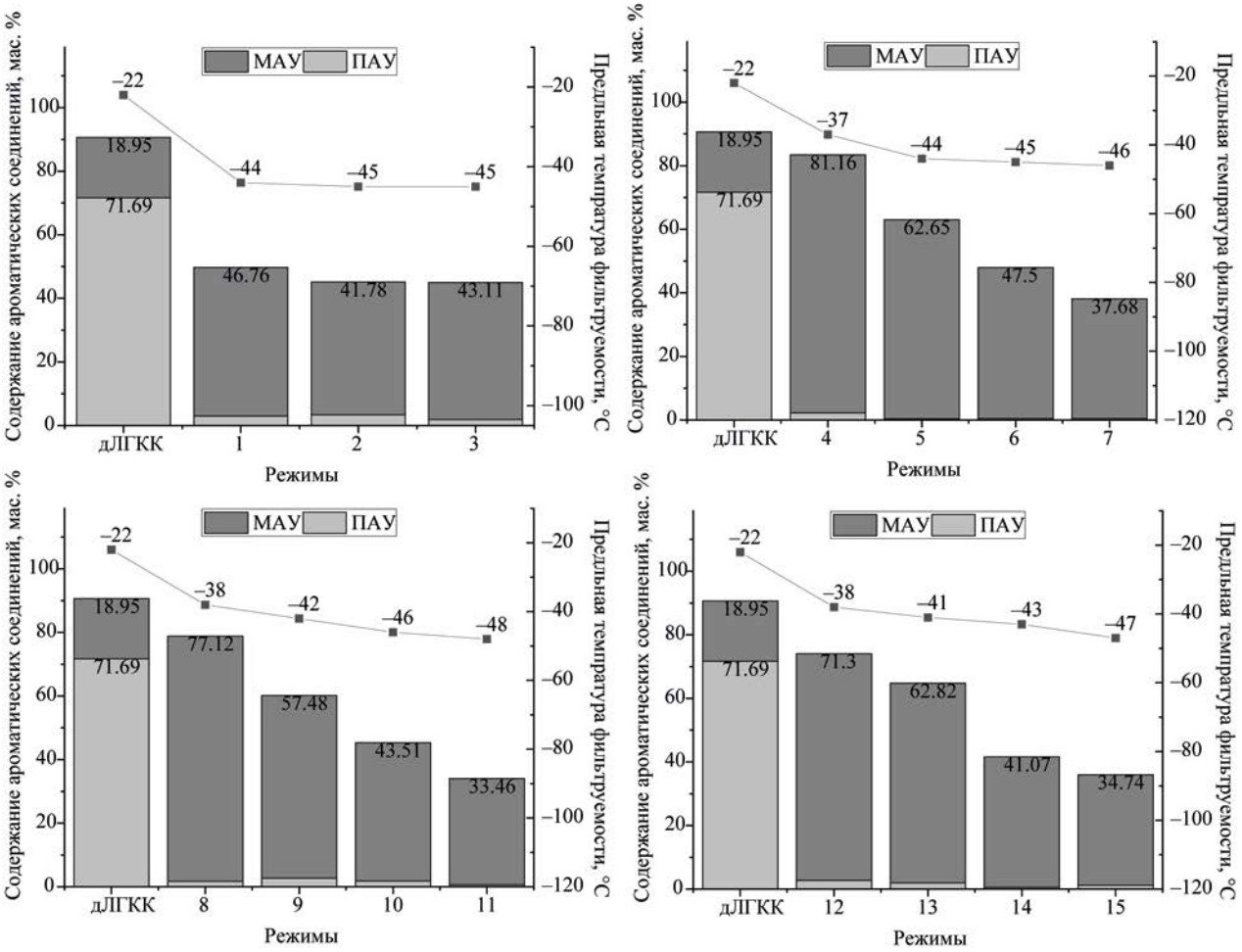

Рис. 4. Изменение массовой доли ароматических соединений и показателя предельной температуры фильтруемости (ПТФ) в гидрогенизатах дЛГКК в зависимости от режима процесса (см. табл. 4).

режиме № 9 и имел значение ПТФ = –42°С. Такое различие объясняется пониженным содержанием в дЛГКК тяжелых фракций, содержащих трициклические углеводороды, с наиболее высокими температурами кипения и застывания.

Сравнивая между собой результаты гидрооблагораживания ЛГКК и дЛГКК в одинаковых режимах, следует отметить, что в большинстве случаев более высокая степень деароматизации отвечала более легкому сырью. В частности, в режиме № 1 из ЛГКК и дЛГКК были получены образцы гидрогенизатов с общим содержанием ароматических УВ 87.7 и 49.7 мас. %, соответственно. Несоблюдение этой закономерности в ряде случаев (например, для режима № 1) объясняется постепенным снижением активности катализатора в ходе испытаний (все эксперименты были проведены с использованием одной загрузки катализатора), проводимых последовательно, что, однако, не искажает общих выводов.

Таким образом, во всех режимах гидрогенизации ЛГКК были получены углеводородные фракции, удовлетворяющие требованиям к зимним дизельным топливам классов 0–3 по показателю ПТФ (от –32 до –43°С) согласно ГОСТ 32511-2013 (не выше –32°С). При гидрогенизации дЛГКК в режимах № 1, 4, 5, 8, 9, 12, 13, 14 были также получены гидрогенизаты с значением показателя ПТФ в интервале от –37 до –44°С, удовлетворяющие требованиям к зимним дизельным топливам классов

Таблица 5. Групповой состав гидрогенизатов на основе дЛГКК в зависимости от режимов гидроочистки

Класс соединений	Содержание, отн. %		
	дЛГКК	гидрогенизаты	
		режим 11	режим 7
Алканы	0.10	1.948	1.297
Алкены + нафтены	–	4.022	5.082
Декалины, бициклические углеводороды, диены	–	54.811	66.746
Бензолы	0.41	1.884	1.827
Нафталины	78.41	0.854	0.532
Инданы + тетралины	2.58	32.76	21.381
Индены + дигидронафталины	0.73	1.259	0.794
Бифенилы	14.26	0.077	0.047
Флуорены	1.56	0.005	0.023
ПАУ	1.66	0.018	0.019
Адамантаны	–	0.008	0.005
Трициклические насыщенные УВ	–	1.988	1.946
Неклассифицированные	0.29	0.366	0.301

0–3 по показателю ПТФ (от –32 до –43) согласно ГОСТ 32511-2013. При этом в режимах № 2, 3, 6, 7, 10, 11, 15 были получены гидрогенизаты с значением ПТФ от –44 до –48°С, удовлетворяющие по данному показателю требованиям к арктическому дизельному топливу (класс 4 по ГОСТ 32511 или марка А-44 по ГОСТ 55475).

Из данных, полученных методом ГХ×ГХ/МС, представленных в табл. 5, видно, что при гидрогенизации дЛГКК при выбранных режимах процесса легко протекает гидрирование бифенилов, флуоренов и полиароматических УВ (остаточное содержание которых равно 0.047–0.077 отн. %, 0.005–0.023 отн. %, 0.018–0.019 отн. %, соответственно). При режимах № 7 и 11 параллельно с гидрообессериванием дЛГКК протекало гидрирование нафталинов в тетралины и декалины, на что указывает также снижение плотности с 977.0 для сырья до 882.7 и 890.6 кг/м^3, соответственно. Существенным образом снизилась доля нафталинов (78.41 и Δ = –77.88/–77.56 отн. %), а доля группы «Инданы и тетралины» возросла значительно (2.58 и Δ = 18.80/30.18 отн. %). Таким образом, снижение плотности, ПТФ и рост цетанового индекса для полученных гидрогенизатов обусловлены протеканием реакций гидрирования тетралинов и инданов в декалины и гидринданы, соответственно.

Помимо массовых долей общей серы и полиароматических соединений, а также предельной температуры фильтруемости требованиями ГОСТ нормируются показатели плотности и цетанового индекса (ЦИ) ДТ. Цетановые индексы ЛГКК и дЛГКК составляли 18 и 19 пунктов, соответственно (табл. 3). Полученные гидрогенизаты ввиду протекания процесса дearоматизации характеризовались значительно более высокими значениями ЦИ (от 20 до 26 пунктов для гидрогенизатов ЛГКК и от 22 до 29 пунктов для гидрогенизатов дЛГКК). Плотность гидрогенизатов заметно снижалась относительно сырья и составляла от 980 до 895 кг/м^3 для гидрогенизатов ЛГКК и от 977 до 882 кг/м^3 пунктов для гидрогенизатов дЛГКК (рис. 5). Между ростом ЦИ и снижением плотности наблюдалась прямая корреляция. Вместе с тем, оба показателя оставались вне нормативных значений, заданных требованиями ГОСТ 32511 (плотность 800–850 кг/м^3 и ЦИ 43–46 пунктов).

Ввиду того, что полученные гидрогенизаты не удовлетворяют требованиям ГОСТ по показателю плотности и ЦИ, их прямое использование как компонентов ДТ невозможно. В то же время с целью расширения общего пула компонентов для производства ЗДТ и АДТ полученные гидрогенизаты могут быть использованы как компоненты компаундированных топлив.

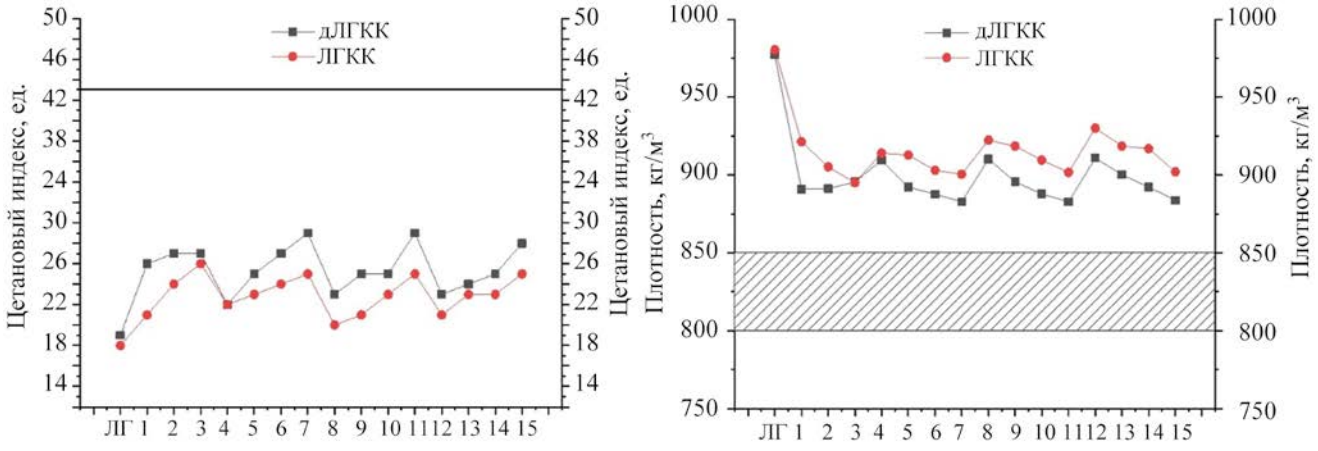

Рис. 5. Изменение цетанового индекса (слева) и плотности (справа) в гидрогенизатах ЛГКК и дЛГКК в зависимости от режима процесса. Горизонтальной чертой и заштрихованной зоной отражены границы нормативных значений согласно ГОСТ.

Компаундирование нафтеномаротических гидрогенизатов

Исходя из полученных данных ясно, что для получения при компаундировании продукта, удовлетворяющего требованиям ГОСТ, необходимо смешивать гидрогенизаты ЛГКК/дЛГКК с фракциями, имеющими значительный запас качества по показателям плотности и ЦИ. Как известно, их наименьшие значения характерны для УВ класса алканов. Отсюда следует, что предпочтительным вторым компонентом смеси должна быть фракция ДТ, богатая парафинами.

В качестве первого потенциального компонента для компаундирования с гидрогенизатами ЛГКК/дЛГКК была взята дизельная фракция гидроизомеризации (ДФГИ). Особенность этой фракции, вырабатываемой на блоках гидроизомеризации масляных фракций и гачей, – высокое содержание парафинов, определяющее низкое значение плотности и высокое значение ЦИ (табл. 6). При этом ДФГИ глубоко очищена как от серы, так и от ароматических УВ, а низкое значение ПТФ (–58°С) указывает на высокое содержание в ДФГИ изопарафинов по отношению к парафинам нормального строения. Таким образом, эта фракция, имеющая недостаточное значение плотности (795 кг/м^3 при нормативе 800–850 кг/м^3) и избыточное значение ЦИ (62 единицы при нормативе для зимних ДТ не менее 43 единиц), представляется оптимальным компонентом для смешения с нафтеноароматическими гидрогенизатами ЛГКК/дЛГКК.

Из образцов, полученных гидрогенизацией ЛГКК и дЛГКК, для компаундирования были выбраны гидрогенизаты A_3 и F_{11}, полученные в режи-

Таблица 6. Физико-химические свойства дизельной фракции гидроизомеризации (ДФГИ)

Показатель	Значение
Плотность при 15°С, кг/м^3	795.1
Фракционный состав, °С/ об. %	
н.к.	190
50%	245
90%	261
95%	264
Содержание общей серы, мг/кг	2.9
Содержание ароматических углеводородов, мас. %	2.9
Цетановый индекс, единицы	62
Предельная температура фильтруемости, °С	–58

Таблица 7. Физико-химические свойства образцов гидрогенизатов A_3 и F_{11}, полученных из ЛГКК и дЛГКК

Показатель	Гидрогенизат ЛГКК (A_3)	Гидрогенизат дЛГКК (F_{11})
Плотность при 15°С, кг/м^3	895.1	882.7
Содержание общей серы, мг/кг	5.2	7.5
Содержание ароматических углеводородов, мас. %		
общее	28.62	34.07
моноароматические	28.46	33.46
биароматические	0.16	0.61
полиароматические	0	0
Предельная температура фильтруемости, °С	–43	–48
Фракционный состав, °С/ об. %		
н.к.	205	192
50%	235	234
95%	273	260
к.к.	287	270
Температура вспышки в закрытом тигле, °С	51	55
ЦИ, единицы	26	29

мах процесса №3 и №11, соответственно. Свойства образцов A_3 и F_{11} представлены в табл. 7.

Для выявления оптимального состава смесей ДФГИ с гидрогенизатами ЛГКК/дЛГКК были приготовлены смеси с различным соотношением (15 : 85, 35 : 65, 50 : 50, 65 : 35, 85 : 15 об.), для которых были определены значения плотности и ЦИ (рис. 6). Смеси, полученные из различных гидрогенизатов, были исследованы на показатель плотности и произведен расчет ЦИ (рис. 6).

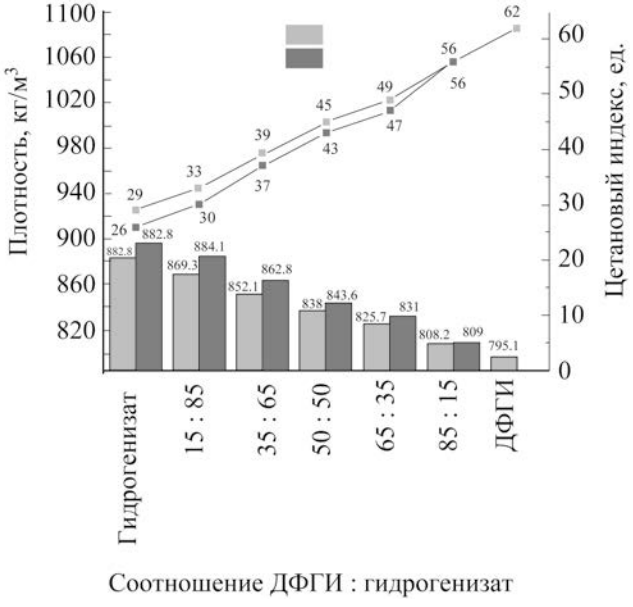

Рис. 6. Значения плотности и цетанового индекса для смесей ДФГИ с гидрогенизатами A_3 и F_{11}.

Интерполяцией полученных данных могут быть установлены предельные концентрации нафтеноароматического компонента (A_3/F_{11}), при которых получаемый компаунд соответствует требованиям ГОСТ по показателям плотности и ЦИ. Согласно требованиям ГОСТ 55475, значение плотности зимних и арктических ДТ должно находиться в интервале 800–855 кг/м^3. Кондиционный продукт в данном случае получается добавлением F_{11} к ДФГИ в концентрации 5.7–68.6 об. %; в случае A_3 интервал концентраций равен 5.4–59.0 об. % Максимальное значение плотности для топлив классов 2–4 согласно ГОСТ 32511 составляет 840 кг/м^3; предельные концентрации A_3 и F_{11}, отвечающие кондиционным по показателю плотности смесям, в данном случае составляют 51.4 и 44.3 об. %, соответственно. Оба упомянутых стандарта ГОСТ нормируют значение ЦИ для зимних и арктических ДТ (не менее 43 единиц). Предельные концентрации гидрогенизатов A_3 и F_{11} в смеси с ДФГИ, отвечающие смесям с ЦИ не менее 43 единиц, составляют 55.2 и 50.0 об. %, соответственно. Таким образом, предельные концентрации нафтеноароматических компонентов A_3 и F_{11} в двухкомпонентных смесях с ДФГИ зависят от применяемых требований ГОСТ. При получе-

Таблица 8. Физико-химические свойства компаундов ДФГИ с гидрогенизатами A_3/F_{11} (50 : 50 об.)

Наименование	A_3+ДФГИ	F_{11}+ДФГИ	Требования ГОСТ 55475 (для марки А-48)	Требования ГОСТ 32511 (для класса 4)
Плотность при 15°С, кг/м^3	843.6	838.0	800.0–855.0	800.0–840.0
Массовая доля общей серы, мг/кг	5.2	6.1	<10	
Массовая доля ароматических углеводородов, мас. %				
общее	27.18	22.01	–	-
моноароматические	26.57	21.58	–	-
биароматические	0.61	0.43	<8 (по сумме)	
полиароматические	0.00	0.00		
Предельная температура фильтруемости, °С	–48	–54	<–48	<–44
Фракционный состав, °С/об. %				
н.к.	207	206	–	
10%	221	219	>180	
50%	240	234	–	
95%	265	260	<360	
к.к.	277	270	–	
Цетановый индекс, единицы	43	45	>43	

нии базового топлива по ГОСТ 55475 предельные концентрации A_3/F_{11} определяются требованиями к показателю ЦИ; в случае ГОСТ 32511 – требованиями к показателю плотности. Расширенные сведения о физико-химических свойствах компаундов ДФГИ с гидрогенизатами A_3/F_{11} (50 : 50 об.) представлены в табл. 8.

Было определено оптимальное соотношение ДФГИ и гидрогенизатов. Смешение гидрогенизата, полученного из ЛГКК (смесь 1), и гидрогенизата, полученного дЛГКК, (смесь 2) с ДФГИ велось в объемном соотношении 50 : 50. Свойства полученных образцов дизельных топлив в сравнении с требованиями ГОСТ также представлены в табл. 8.

Полученные данные позволяют заключить, что смеси нафтеноароматических гидрогенизатов A_3 и F_{11} с ДФГИ (50 : 50 об.) по представленным показателям качества удовлетворяют требованиям ГОСТ 55475 к арктическому ДТ марки А-48. Смесь на основе гидрогенизата F_{11} удовлетворяет также требованиям ГОСТ 32511 к топливу класса 4, в то время как смесь на основе A_3 имеет ненормативное значение плотности (843.6 кг/м^3). Представленные данные демонстрируют принципиальную возможность вовлечения гидрогенизатов ЛГКК/дЛГКК в производство зимних и арктических ДТ путем компаундирования с дизельной фракцией гидроизомеризации (ДФГИ).

Получение арктического ДТ на основе зимнего ДТ

Получение арктического дизельного топлива из зимнего путем введения депрессорных присадок практически является невозможным. Снижение конца кипения приводит к образованию побочной фракции, требующей дополнительных технологии и путей реализации товара. Поскольку полученные нафтеноароматические гидрогенизаты обладают весьма низким показателем ПТФ, было выдвинуто предположение о возможности их компаундирования с зимними дизельными топливами для улучшения низкотемпературных свойств продукта.

Для оценки возможности такого пути использования гидрогенизата дЛГКК для испытаний были выбраны гидрогенизат F_{11} с показателем ПТФ = –48°С и фракция зимнего дизельного топлива (ЗДТ) (табл. 9).

Таблица 9. Физико-химические свойства нефтепродуктов (ЗДТ и гидрогенизат F_{11})

Показатель	ЗДТ	Гидрогенизат дЛГКК F_{11}
Плотность при 15°С, кг/м^3	828.5	882.8
Содержание общей серы, мг/кг	6.2	7.5
Содержание полициклических ароматических углеводородов, мас. %	4.3	0.61
Предельная температура фильтруемости, °С	–36	–48
Фракционный состав, °С/ об. %		
н.к.	174	192
10%	226	219
50%	269	234
95%	310	255
к.к.	320	268
Температура вспышки в закрытом тигле, °С	64.1	54.8
ЦИ, единицы	55	29

Компаундированием смесей ЗДТ с гидрогенизатом F_{11} был получен ряд смесей, для каждой из которых были определены показатели плотности, ЦИ и ПТФ (рис. 7). Интерполяцией экспериментальных значений была рассчитана предельная концентрация гидрогенизата F_{11} в смеси с ЗДТ, составляющая 21.1 об. % при применении требований ГОСТ 32511 и 46.7 об. % для ГОСТ 55475. В последнем случае при смешении ЗДТ с F_{11} в указанном соотношении полученная смесь характеризуется показателем ПТФ = (–41)–(–42°С), что не удовлетворяет требованиям к показателю ПТФ для ДТ марки А-44 по ГОСТ 55475.

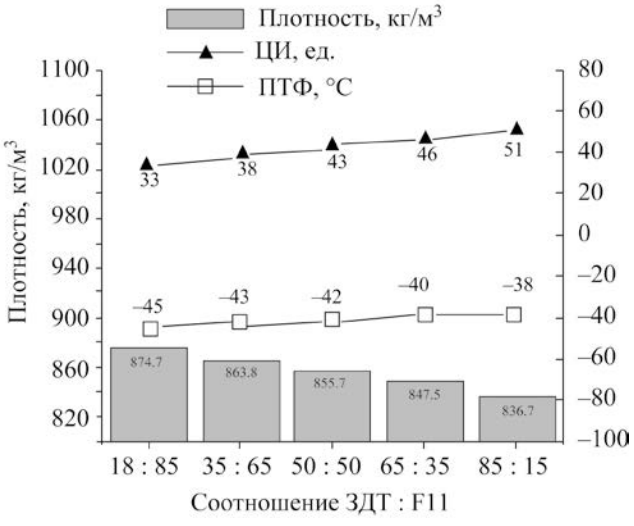

Рис. 7. Свойства смесей ЗДТ с гидрогенизатом дЛГКК.

Коррекция качества в данном случае может быть достигнута путём добавления к компаунду 10 мас. % ДФГИ – компонента, имеющего значительный запас качества по показателям плотности, цетанового индекса и ПТФ. Основные физико-химические свойства трехкомпонентной смеси, содержащей 45 мас. % гидрогенизата F_{11} 45 мас. % ЗДТ и 10 мас. % ДФГИ, представлены в табл. 10. По испытанным показателям смесь полностью соответствует требованиям ГОСТ 55475 к арктическому дизельному топливу марки А-44. Таким образом, представленные данные демонстрируют принципиальную возможность вовлечения нафтеноароматических гидрогенизатов дЛГКК в состав арктических дизельных топлив, получаемых на основе зимних ДТ.

С повышением глубины деароматизации ароматического сырья следует ожидать дальнейшего снижения показателей плотности и ПТФ гидрогенизата, а также возрастания значения показателя ЦИ. Таким образом, можно предположить, что полученные в таких условиях деароматизаты будут иметь больший диапазон допустимых концентраций при смешении с парафинистыми дизельными фракциями, а также будут более эффективно снижать ПТФ смеси при компаундировании, что может открыть дополнительные возможности их применения в производстве зимних и арктических дизельных топлив.

Таблица 10. Свойства трехкомпонентной смеси ЗДТ+F11+ДФГИ (45:45:10 мас.%)

Показатель	Значение
Плотность при 15°С, кг/м^3	849.6
Содержание общей серы, мг/кг	Менее 10
Содержание ароматических углеводородов, мас. %	4.1
Цетановый индекс, единицы	44
Предельная температура фильтруемости, °С	–44
Фракционный состав, °С/ об.	
н.к.	185
50%	249
95%	276
Температура вспышки в закрытом тигле, °С	71

ВЫВОДЫ

На основании теоретических представлений и литературных данных сформулирована гипотеза о возможности создания процесса переработки легкого газойля каталитического крекинга с получением компонентов зимних и арктических дизельных топлив экологического класса К5 в соответствии с ТР ТС 013/2011. С целью экспериментальной проверки гипотезы было проведено экспериментальное исследование по гидрогенизации ЛГКК и его дистиллятной фракции с $T_{к.к.}$ = 294°С.

Было установлено, что как выбранный образец ЛГКК, так и его дистиллятная фракция ЛГКК характеризуется низкой массовой долей общей серы (133 и 112 мг/кг, соответственно) и высоким содержанием ароматических углеводородов (90–92 мас. % по данным ВЭЖХ, 93 отн. % по данным ГХ×ГХ/МС) с явным преобладанием бициклических аренов рядов нафталина и бифенила. Дистиллят ЛГКК отличался от исходного газойля меньшим содержанием трициклических аренов.

Гидрогенизация ЛГКК и дЛГКК была проведена с использованием промышленного NiMoAl-катализатора марки ГО-38А в 15 различных режимах (T = 360, 370, 380°С; $p(H_2)$ = 6–9 МПа; v = 0.5, 1.0 ч$^{-1}$; H_2/сырье = 500, 750 нм^3/м^3) с получением 30 образцов гидрогенизатов. Массовая доля общей серы во всех полученных образцах не превышала 10 мг/кг. Углубление степени дearоматизации (снижение массовой доли аренов) в гидрогенизатах отвечало повышенным значениям T, $p(H_2)$ и кратности H_2/сырье и более низкому соотношению объемной скорости подачи сырья. При этом при общем содержании аренов в гидрогенизатах до 85 мас. % на би+трициклические арены приходилось не более 6.5 мас. %

Показано, что с углублением степени дearоматизации происходило снижение плотности и ПТФ и рост ЦИ гидрогенизата. При этом в одинаковых условиях гидрогенизаты, полученные из дЛГКК, характеризовались более низкими значениями плотности и ПТФ по сравнению с гидрогенизатами ЛГКК. Наилучший образец гидрогенизата ЛГКК (A_3) был получен при T = 380°С, $p(H_2)$ = 9.0 МПа, v = 1.0 ч$^{-1}$, H_2/сырье = 750 нм^3/м^3: ω_{Ap} = 28.6 мас. %, ρ_{15} = 895.1 кг/м^3, ЦИ = 26 ед. и ПТФ = –43°С (режим № 3). Наилучший образец гидрогенизата дЛГКК (F_{11}) был получен при T = 380°С, $p(H_2)$ = 9.0 МПа, v = 0,5 ч$^{-1}$, H_2/сырье = 750 нм^3/м^3 (режим № 11) и характеризовался ω_{Ap} = 34.07 мас. %, ρ_{15} = 882.8 кг/м^3, ЦИ = 29 ед. и ПТФ = –48°С. Показатели качества указывают на возможность вовлечения гидрогенизата A_3 в состав зимних дизельных топлив, гидрогенизата F_{11} – в состав арктических; вовлечение ввиду ненормативных значений плотности и ЦИ для полученных гидрогенизатов может быть осуществлено путем компаундирования с фракциями ДТ, имеющими запас качества по показателям плотности и ЦИ. Компаундирование с дизельной фракцией гидроизомеризации ДФГИ (ρ_{15} = 795.1 кг/м^3, ЦИ = 62 ед. и ПТФ = –58°С) позволяло получать смесь, удовлетворяющую требованиям к арктическим топливам по показателям ω_{Ap}, ω_S, ρ_{15}, ЦИ, ПТФ, фракционному составу и $T_{всп.}$ Для получения топлива, удовлетворяющего требованиям ГОСТ 55475 к перечисленным показателям,

предельная объемная доля гидрогенизатов A_3 и F_{11} в смеси с ДФГИ составляла 59.0 и 68.6 мас. %, соответственно. Показана возможность приготовления арктического дизельного топлива марки А-44 путем добавления к одной объёмной части зимнего дизельного топлива марки З-32 (ρ_{15} = 828.5 кг/м^3, ЦИ = 55 ед. и ПТФ = –36°С) одной части гидрогенизата дЛГКК (F_{11}, ρ_{15} = 882.8 кг/м^3, ЦИ = 29 ед. и ПТФ = –48°С) и 0.1 объемной части ДФГИ.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность АО «ТАНЕКО» за предоставленные для исследований образцы лёгкого газойля каталитического крекинга (ЛГКК), дизельной фракции гидроизомеризации (ДФГИ) и зимнего дизельного топлива (ЗДТ).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

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

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

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

Утепбергенова Асия Шарафаддиновна, и.о. м.н.с., аспирант, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-0419-2412

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

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Указ Президента Российской Федерации от 26.10.2020 Г. № 645 О Стратегии развития Арктической Зоны Российской Федерации и обеспечения национальной безопасности на период до 2035 года. 2020. С. 35.
2. *Bogdanov I., Altynov A., Kirgina M.* Hydrogen-free upgrading on ZSM-5 type zeolite catalyst – efficient way to obtain low-freezing diesel fuel // South African J Chem Eng. 2022. V. 41. N March. P. 1–9. https://doi.org/10.1016/j.sajce.2022.03.010
3. ГОСТ Р 55475-2013 Топливо дизельное зимнее и арктическое депарафинированное. Технические Условия 2013. С. 12.
4. *Лебедев Б.Л., Афанасьев И.П., Ишмурзин А.В., Талаев С.Ю., Штеба В.Э., Камешков А.В., Домнин П.И.* Производство зимнего дизельного топлива в России // Нефтепереработка и нефтехимия. 2015. С. 19–27.
5. *Kirgina M., Bogdanov I., Belinskaya N., Altynov A., Morozova Y.* Expansion of the feedstock base for the production of diesel fuel by involving the heavy fractions and cold flow improvers // Oil Gas Sci Technol. 2020. V. 75. № 31. P. 8. https://doi.org/10.2516/ogst/2020026
6. *Иванова Л.В., Кошелев В.Н., Буров Е.А.* Влияние группового углеводородного состава дизельных топлив на их эксплуатационные свойства // Нефтехимия. 2014. Т. 54. № 6. С. 478–484. https://doi.org/10.7868/s0028242114060069 [*Ivanova L.V., Koshelev V.N., Burov E.A.* // Petrol. Chemistry. 2014. V. 54. № 6. P. 466–472. https://doi.org/10.1134/S0965544114060061].
7. *Tomášek J., Matějovský L., Lamblová M.B.J.* Properties and composition of products from hydrotreating of straight-run gas oil and its mixtures with light cycle oil over sulfidic Ni-Mo/Al_2O_3 catalyst // ACS Omega. 2020. V. 5. № 43. P. 27922–27932. https://doi.org/10.1021/acsomega.0c03259
8. *Осипенко Д.Ф., Грохотова Е.В., Сидоров С.М., Фатхудинова Э.Н.* Улучшение низкотемпературных свойств дизельного топлива // Нефтегазовое дело. 2005. С. 110–124. https://doi.org/10.1016/B0-12-369400-0/00320-3
9. *Богомолова Т.С., Смирнова М.Ю., Климов О.В., Носков А.С.* Способ получения низкозастывающего дизельного топлива // Патент РФ № 2 773 434. 2022.
10. *Томина Н.Н., Максимов Н.М., Солманов П.С., Заносина И.И., Пимерзин А.А.* Гидроочистка вакуумного газойля на модифицированных Ni–Mo/Al_2O_3-катализаторах // Нефтехимия. 2016. Т. 56. № 5. С. 527–534. https://doi.org/10.7868/s002824211605018x [*Tomina N.N., Maksimov N.M., Solmanov P.S., Zanozina I.I., Pimerzin A.A.* // Petrol. Chemistry. 2016. V. 56. № 8. P. 753–760. https://doi.org/10.1134/S096554411608017X].

11. З*уйков А.В., Чернышева Е.А., Сидоров Ю.В., Хавкин В.А., Гуляева Л.А.* Особенности производства малосернистого дизельного топлива с низким содержанием полициклических ароматических углеводородов // Нефтепереработка и Нефтехимия. 2013. № 1. С. 11–15.
12. *Якупов И.Р., Юрченко В.В., Ахметов А.В., Имашева М.У., Ахметов А.Ф.* Оценка дистиллятов легкого газойля каталитического крекинга как сырья для установки гидроочискти дизельных фракций // Нефтегазовое дело. 2014. № 5. С. 209–222.
13. *Yakupov I.R., Yurchenko V.V., Akhmetov A.V., Imasheva M.U., Akhmetov A.F.* Qualification of light cycle gas oil fractions as raw material of diesel oil cut hydrotreating unit // SOCAR Proceedings. 2015. № 2. P. 68–72. https://doi.org/10.5510/OGP20150200244
14. *Багрий Е.И., Цодиков М.В.* Гидрирование аценафтена и флуорена в проточной системе на промышленных алюмооксидных катализаторах // Нефтехимия. 2014. Т. 54. № 2. С. 101–105 https://doi.org/10.7868/s0028242114020026 [*Bagriy E.I., Tsodikov M.V.* // Petrol. Chemistry. 2014. V. 54. № 2. P. 101-104. https://doi.org/10.1134/S0965544114020029].
15. *Atsushi I., Dumeignil Fr., Jeayoung L., Mitsuhashi K., Qian Ei.W., Kabe T.* Hydrodesulfurization of sulfur-containing polyaromatic compounds in light gas oil using noble metal catalysts // Appl Catal A Gen. 2005. V. 289. № 2. P. 163–173. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.04.056
16. *Tao X., Zhou Y., Wei Q., Ding S., Zhou W., Liu T.* Inhibiting effects of nitrogen compounds on deep hydrodesulfurization of straight-run gas oil over a NiW/Al_2O_3 catalyst // Fuel. 2017. V. 188. P. 401–407. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.09.055

НЕФТЕХИМИЯ, 2023, том 63, № 3, с. 380–390

УДК 66.061:66.067.8.0813:544.57

КОМПЛЕКСНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АДСОРБЕНТОВ И УЛЬТРАЗВУКОВОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ В ПРОЦЕССЕ УДАЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ ИЗ МАЗУТА

© 2023 г. Н. С. Коботаева[1,*], Т. С. Скороходова[1]

[1] Институт химии нефти СО РАН, Томск, 634055 Россия
[*]E-mail: nat@ipc.tsc.ru

Поступила в редакцию 30 апреля 2021 г.
После доработки 10 марта 2023 г.
Принята к публикации 30 июня 2023 г.

Рассмотрена возможность удаления металлов (Ni, V, Cr, Fe Ti, Mo) из мазута с использованием ультразвуковой обработки и адсорбентов: технический углерод; углеродные нанотрубки; оксигидроксид алюминия AlO(OH); оксигидроксид железа FeO(OH); диоксид титана (TiO_2). Показано, что при комплексном использовании адсорбентов и ультразвука степень удаления металлов несколько выше, чем при использовании только адсорбентов. Соединения железа, хрома и молибдена, предположительно образующие комплексы с компонентами нефтяного сырья за счет межмолекулярных связей, удаляются практически полностью (более 95%). Степень удаления соединений титана из мазута не более 60%. Для данных металлов не найдено какой-либо зависимости степени извлечения от физико-химических свойств адсорбентов. Максимальная степень удаления при комплексном воздействии оксигидроксида железа и ультразвуковой обработки составляет для V и Ni 37 и 23% соответственно, что может быть связано с самым высоким отрицательным зарядом поверхности адсорбента из всех исследованных и самой высокой величиной площади удельной поверхности.

Ключевые слова: ультразвуковая обработка, адсорбенты, технический углерод, углеродные нанотрубки, оксигидроксид алюминия, оксигидроксид железа, диоксид титана, мазут

DOI: 10.31857/S0028242123030085, **EDN:** JBTNQH

В настоящее время акценты в нефтяной отрасли смещаются в сторону добычи и переработки тяжелого, высоковязкого низкозастывающего сернистого нефтяного сырья и нефтяных остатков. В этой связи особое внимание уделяется технологиям, позволяющим вовлекать такие углеводородные системы в переработку [1, 2]. По мере «утяжеления» нефтяного сырья, в нем увеличивается доля смолисто-асфальтеновых веществ, металлов и серы, которые непосредственно контактируют с катализатором, приводя к его быстрому отравлению – осмолению и зауглероживанию его активной поверхности. Особенно опасны металлы, главным образом V и Ni, которые необратимо дезактивируют катализатор и ускоряют процессы коррозии оборудования [3–7].

Тяжелое нефтяное сырье (ТНС) по высокому содержанию Ni и V может составить конкуренцию рудам. Запасы ванадия в горнодобывающей промышленности России оцениваются величиной примерно 5 млн т, а только одно из наиболее крупных металлоносных месторождений нефти (Ромашкинское месторождение Волго-Уральского бассейна) содержит 419.9 тыс. т ванадия [8, 9]. Поэтому извлечение металлов не только объективно необходимо, но еще и рентабельно. В связи с этим, возрастает интерес к проблеме деметаллизации тяжелого нефтяного сырья как для увеличения эффективности и снижения затрат на его переработку, так и для производства концентрата металлов в качестве одного из товарных продуктов или полупродуктов.

Возможна предварительная подготовка нефтяного сырья, которая проводится с использованием экстракционно-осадительных, адсорбционных и адсорбционно-каталитических процессов.

Адсорбционная деметаллизация, основанная на высокой адсорбируемости смолисто-асфальтеновых компонентов и приуроченности к последним основной доли тяжелых металлов, имеет ряд преимуществ по сравнению с другими процессами, т.к. считается наиболее экономичной благодаря простоте условий эксплуатации и возможности регенерации адсорбентов [6, 10]. Из внедренных в нефтеперерабатывающую промышленность установок термоадсорбционного облагораживания углеводородных остатков можно отметить установку АРТ по деасфальтизация остатков (США), а из рекомендованных к внедрению – установки 3D фирмы Барко (дискриминационная деструктивная дистилляция, США), а также АКО (адсорбционно-контактная очистка) и ЭТКК (экспресс-термоконтактный крекинг), созданные в России [11–13].

В процессе АРТ для очистки мазута и других видов остаточного сырья используют широкопористый синтетический микросферический адсорбент на основе каолина (Арткат), имеющий низкую удельную поверхность, но большой диаметр пор. Подобный по назначению и аппаратурному оформлению процесс (АКО) разработан в России во ВНИИ НП; в нем в качестве адсорбента используют дешевый природный мелкозернистый каолин ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$) [13–15]. В этом процессе испытывали и другие адсорбенты, например порошкообразный нефтяной кокс и окатыши железной руды [16, 17].

Процесс ЭТКК находится в стадии разработки в Уфимском государственном нефтяном техническом университете; в качестве адсорбента используют пылевидные и порошкообразные природные рудные (и нерудные) материалы и отходы их переработки (горелая порода, железорудный концентрат, огарок обжига колчедана, каолин. В литературе имеются сведения об успешном использовании подобных материалов в процессах адсорбционной очистки нефтяных фракций от соединений металлов [12, 18].

Неплохие результаты в процессе адсорбционной очистки показали следующие адсорбенты: твердый отход обогащения бурых углей [7, 19]; никель, железо или кобальт Ренея [20]; марганцевая руда [21]; цеолиты, активированные оксидами металлов [22, 23]; гидроксилапатит [24]. Однако данные сорбенты были изучены только на уровне лабораторных и пилотных экспериментов.

Среди альтернативных процессов деметаллизации нефтяного сырья можно выделить физические методы воздействия, как правило, сопровождающие или протекающие совместно с процессами гетерогенного катализа. К ним, в частности, относятся: обработка нефтепродуктов волновым полем [25–28]; комбинированное воздействие на нефть магнитного и акустического полей [29–31], результатом которого может быть разрушение асфальтеновых структур, аккумулирующих основное количество металлов; плазмохимический пиролиз нефтяных остатков [32]; кавитационные и вибрационные воздействия в присутствии ПАВ с последующим центрифугированием [33–35]. Использование ультразвука (УЗ) способствует достаточно равномерному распределению адсорбента в объеме нефтяного сырья и препятствует агрегации наноматериала. Часть исследуемых адсорбентов является либо отходами химических технологий, которые до настоящего времени не нашли практического применения (оксигидроксиды железа – отходы станций водоподготовки), либо выпускаются в промышленных масштабах (технический углерод, рутильный пигмент).

В настоящей работе для удаления соединений металлов из мазута использовали наноразмерные оксиды и оксигидроксиды металлов (оксигидроксиды алюминия и железа, диоксид титана), углеродные носители (углеродные нанотрубки и технический углерод) с одновременным воздействием на сырье ультразвуком. Все материалы находились в нанодисперсном состоянии и обладали высокой удельной поверхностью, что позволило обеспечить большую площадь контакта с нефтяным сырьем.

Мазут является удобным объектом для исследования, т.к. в нем концентрируется основная часть потенциально токсичных элементов (ПТЭ) – V, Ni, Cr, Co, Mo, Pb, Cu [36].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Используемые материалы. В качестве объектов исследования был выбран остаток (после отго-

Таблица 1. Физико-химические характеристики мазута

Определяемые параметры	Значения
Вязкость условная, °ВУ (ГОСТ 6528-84)	
при 50°С	Нет свободного истечения
при 80°С	7.69
при 100°С	3.73
Массовая доля общей серы, мас. % (ГОСТ Р 51947-2002)	1.07
Плотность при 20°С, кг/м^3 (ГОСТ 3900-85)	0.013
Компонентный состав, мас. %	
Масла	85.67
Смолы	12.44
Асфальтены	1.89

на газойлевой фракции 162–370°С из мазута) ЗАО «Черниговский НПЗ», с температурой кипения выше 370°С, физико-химические свойства и состав которого приведен в табл. 1.

Экспериментальное оборудование. Наличие металлов в нефтяных объектах определяли методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой – АЭС-ИСП (Thermo Scientific, США). Использовали спектрометр iCAP 6500 Duo фирмы Thermo Scientific с приставкой ISOMIST (с охлаждением до +5°С) при прямом вводе в него растворов нефти и нефтяных остатков в органических растворителях. При выборе органического растворителя исходили из следующих требований: доступность, невысокая стоимость, растворимость в них нефтяных образцов, температура кипения около 140°С. Перечисленным требованиям наиболее удовлетворяет *о*-ксилол. Для получения градуировочных графиков использовали раствор Conostan S01 (Oil Analysis Standarts), содержащий 19 элементов (концентрация c = 900 ppm). Растворы нефтепродуктов в *о*-ксилоле вводили в спектрометр и измеряли величину аналитического сигнала. С помощью таблиц спектральных линий и базы данных атомно-эмиссионного спектрометра iCAP 6500 Duo выбирали чувствительные линии элементов. При анализе спектров подбирали участки, свободные от углеродсодержащих молекулярных полос и аргоновых линий.

Анализы по определению физико-химических характеристик исходного мазута выполнены в аккредитованной лаборатории углеводородов и высокомолекулярных соединений нефти Института химии нефти СО РАН. Были определены следующие физико-химические характеристики мазута: плотность по ГОСТ 3900-85; вязкость кинематическая по ГОСТ 33-2000; содержание серы по ГОСТ Р 51859-2002; содержание смол и асфальтенов, СТО 1246–2011, ИХН СО РАН.

Для создания УЗ в работе использовали ультразвуковой дезинтеграторе типа UD-20 (мощность 256 Вт, частота 22 кГц).

Расчет удельной поверхности материалов проводили по методу БЭТ. Изотерма адсорбции молекулярного азота при температуре 77.4 K получена на анализаторе поверхности и пористости Micromeritics ASAP 2020.

Исследование размера и формы частиц оксигидроксида алюминия, наноразмерного оксигидроксида железа, диоксида титана, углеродных нанотрубок проводили методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с помощью электронного микроскопа JEM 100 CX II (JEOL). Объект для ПЭМ готовили путем помещения навески образца в водно-спиртовую смесь (20 об. % этанола и 80 об. % дистиллированной воды). Из полученной суспензии микропипеткой отбирали каплю и помещали на сетку для электронной микроскопии с предварительно нанесенной формваровой пленкой.

Дзета-потенциал частиц образцов определяли по электрофоретической подвижности частиц в U-образной ячейке с золотыми электродами с фиксацией фронта методом динамического свето-

Таблица 2. Физико-химические свойства адсорбентов

Название адсорбента	$S_{уд}$, м^2/г	Дзета-потенциал поверхности, $\zeta_{ср}$, мВ
ТУ(П354)	110	–6.37
МУНТ	180	–1.6
ОГAl	250	+32.3
ОГFe	260	–26.2
TiO_2	165	–3.65

рассеяния на приборе ZetaSizer Nano Zs (Malvern, Великобритания). Прибор интегрирован с автоматическим титратором, что позволяет провести измерение дзета-потенциала наночастиц при различных значениях pH и определить точку нулевого заряда.

Расчет степени удаления микроэлементов из мазута осуществляли по формуле:

$$X = \frac{W_0 - W_k}{W_0} \times 100,$$

где X – степень удаления микроэлемента из мазута, %; W_0 – содержание микроэлемента в исходном сырье, ppm; W_k – содержание микроэлемента в сырье после обработки сорбентами и УЗ, ppm.

Методика удаления металлов (Ni, V, Mo, Ti, Cr, Fe) из мазута в присутствии сорбентов и ультразвукового воздействия. В стеклянный стакан, объемом 250 см^3, помещенный на магнитную мешалку RET basic C (IKA Ret, Германия), наливали 10 г мазута и нагревали до температуры 90°C. Далее при непрерывном перемешивании (500 об/мин) добавляли адсорбент (0.5, 1.0, 2.0 или 3.0%). Полученную смесь обрабатывали ультразвуком (УЗ) в течении 5 мин и далее перемешивали еще в течение 2 ч при температуре 90°C. По окончанию реакции смесь переносили в стакан для центрифугирования, центрифугировали 5 мин на приборе Hermle Z400 (Hermle Labortechnikб Германия, 7000 об/мин). Раствор мазута в *о*-ксилоле (10 мг мазута в 10 см^3 *о*-ксилола вводили в спектрометр и измеряли величину аналитического сигнала%; присутствие твердой фазы в данном растворе контролировали визуально).

Характеристики сорбентов. В качестве твердых адсорбентов были выбраны: оксигидроксид алюминия (ОГAl), оксигидроксид железа (отходы станций водоподготовки, ОГFe), диоксид титана («титановые белила», TiO_2), многослойные углеродные нанотрубки «BaytubesC 150 P» (Bayer MaterialScience AG) с числом слоев 3–15, диаметром 13–16 нм, длиной 1–10 мкм (МУНТ); технический углерод (ТУ).

В табл. 2 представлены физико-химические свойства адсорбентов, используемых в данной работе.

Нановолокнистый оксигидроксид алюминия (AlO(OH)) был получен по реакции гидролиза и окисления нанопорошка алюмонитридной композиции с водой по методике [37]. Микрофотография (ПЭМ ВР) оксигидроксида алюминия представлена на рис. 1а. Нанолисты, представленные на ПЭМ-изображениях в плоскости наблюдения, имеют неоднородную электронную плотность, что вызвано неплоской структурой и наличием на них складок. Толщина листа 3–4 нм и средняя длина примерно 200 нм.

Наноразмерный оксигидроксид железа (FeO(OH)), представляющий собой отходы станций водоподготовки, был получен в виде осадка в результате окисления минеральных солей подземных вод Томской области кислородом воздуха. Основу осадка составляют различные оксиды и оксигидроксиды железа и марганца (примерно 65–70%) с небольшими примесями оксидов других металлов (в основном Al_2O_3 – 13.5% и SiO_2 – 7.0%) [37]. Минеральный осадок во влажном состоянии имеет сметанообразную консистенцию желто-коричневого цвета. При температуре 25°C он агломерируется, но легко растирается в пыль. Отдельные частицы осадка имеют размер 0.02–0.03 мкм (рис. 1б), что

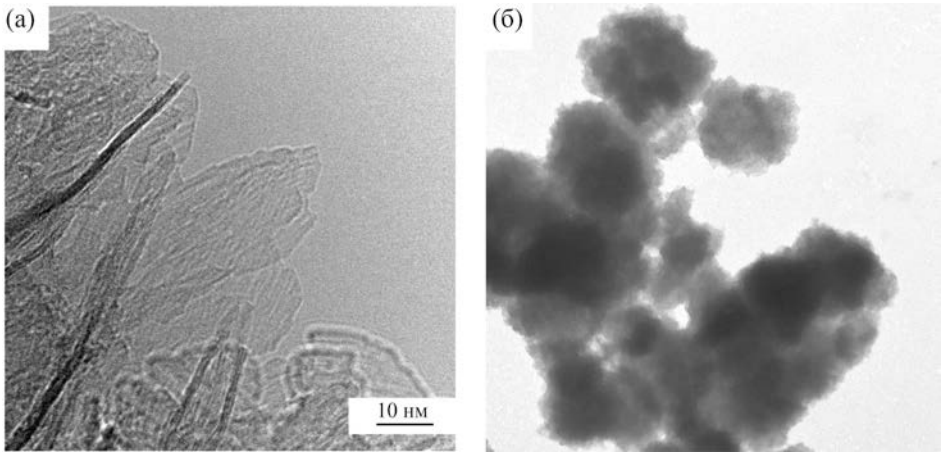

Рис. 1. ПЭМ ВР-изображения фрагментов нанолистов ОГАl (а) и ОГFe (б).

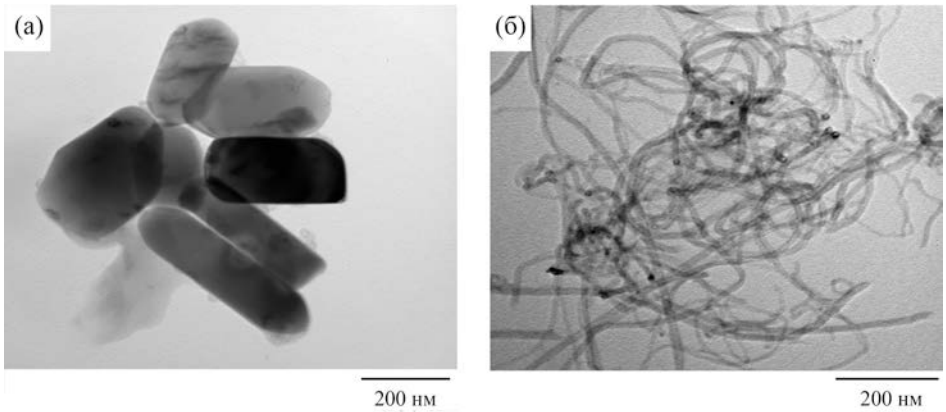

Рис. 2. Микрофотографии (ПЭМ ВР): а – TiO_2; б – МУНТ.

соответствует наносостоянию вещества. Оксигидроксиды железа обладает достаточно высокой сорбционной емкостью [38].

Диоксид титана получают в промышленности в виде «титановых белил»; по данным РФА он содержит только фазу рутила (кристалличность – 75.7%). Микрофотография образца представлена на рис. 2а.

Согласно микрофотографиям кристаллы рутильных пигментов имеют ограненную форму со средними размерами в пределах 250–300 нм на 400–500 нм.

Многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ) с числом слоев 3–15, диаметром 13–16 нм, длиной 1–10 мкм (рис. 2б). Атомы углерода в углеродных нанотрубках находятся в sp^2-гибридизации и имеют 3D размерную пространственную конфигурацию. Углеродные нанотрубки отличаются необычной электронной структурой их графеновых стенок [39]. Благодаря скручиванию графеновой плоскости двойные связи –C=C–, инертные в графите, приобретают повышенную реакционную способность в МУНТ, приближаясь по характеру к двойным связям фуллеренов и, поэтому, по аналогии с фуллеренами, могут образовывать поверхностные π-комплексы, например, с металлами.

Технический углерод (ТУ) получен в Институте проблем переработки углеводородов СО РАН (г. Омск). Особенность ТУ – наличие на его поверхности протоногенных функциональных групп – центров ионной адсорбции. Функциональные группы образуются уже в процессе получения – термоокислительного пиролиза углеводородов с

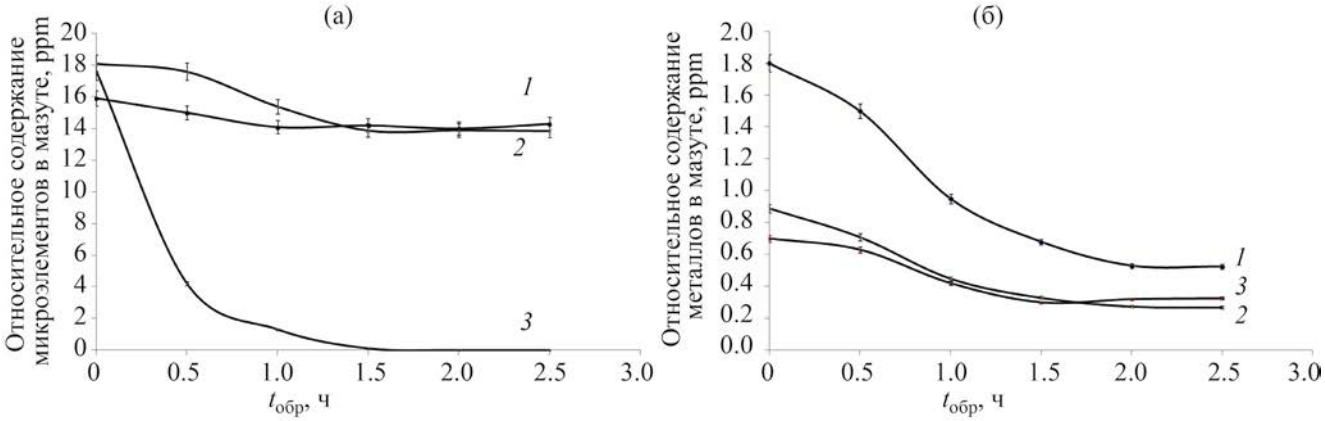

Рис. 3. Зависимость остаточного содержания металлов в мазуте от времени обработки на адсорбенте AlO(OH): а) *1*– ванадий, *2* – никель, *3* – железо; б) *1* – молибден, *2* – титан, *3* – хром.

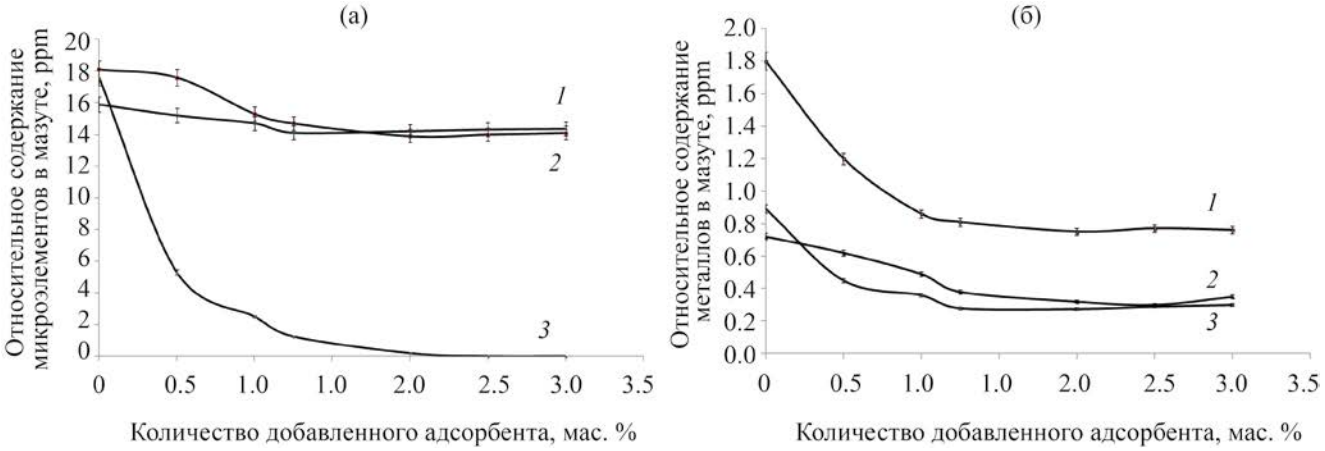

Рис. 4. Зависимость остаточного содержания металлов в мазуте от концентрации адсорбента – оксигидроксида алюминия. а) *1*– ванадий, *2* – никель, *3* – железо; б) *1* – молибден, *2* – титан, *3* – хром.

последующим окислением смеси 20%-ным раствором пероксида водорода при 100°C. Кислород в составе технического углерода находится в гидроксильных, карбонильных, эфирных и карбоксильных группах [41].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДНИЕ

При исследовании процесса выделения металлов из мазута были определены оптимальные параметры процесса обработки мазута, такие как концентрация адсорбента и время адсорбции в условиях обработки.

Зависимость степени извлечения металлов из азута от времени обработки и концентрации адсорбента представлена на рис. 3 и рис. 4 на примере оксигидроксида алюминия. Согласно рис. 3 остаточное содержание металлов в мазуте уменьшается с увеличением времени обработки до 1.5–2 ч и далее фактически не меняется. Можно предположить, что с увеличением времени обработки (время перемешивания) достигается более равномерное распределение адсорбента в объеме мазута. Температуру обработки выбирали, учитывая показатели вязкости мазута, представленные в табл. 1. Температура процесса 90°C.

Согласно рис. 4 максимальное удаление металлов наблюдается при концентрации адсорбента от 1.25 до 2.0 %. Дальнейшее увеличение концентрации не меняет величину остаточного содержания металлов в мазуте, что может быть связано с

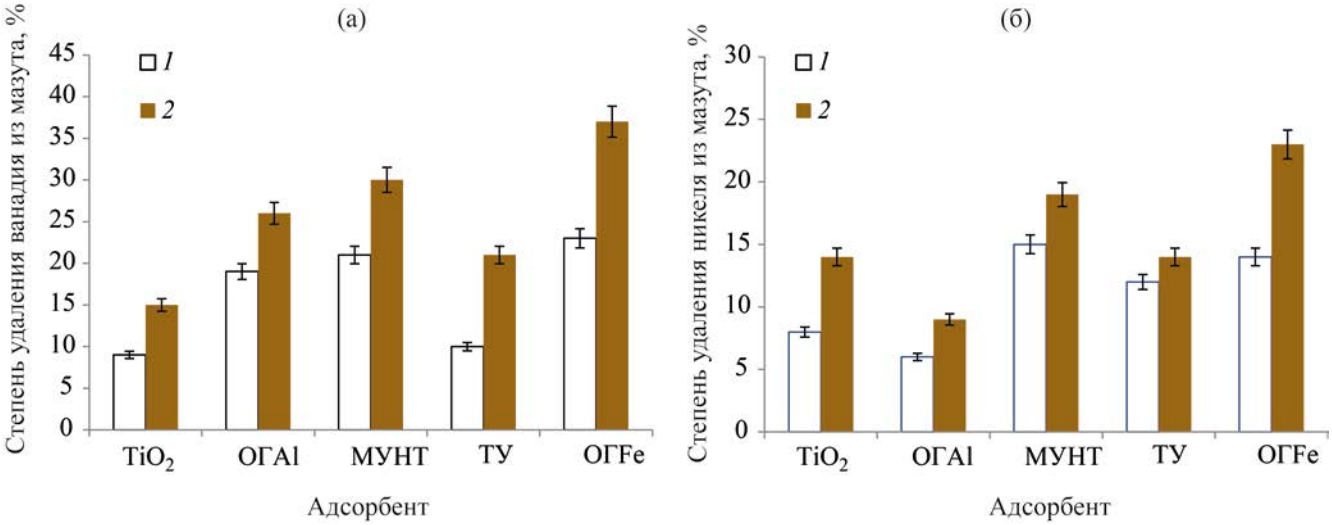

Рис. 5. Зависимость степени удаления ванадия (а) и никеля (б) из мазута от вида адсорбента и воздействия УЗ: *1* – обработка мазута в присутствии адсорбентов; *2* – обработка мазута в присутствии адсорбентов и УЗ.

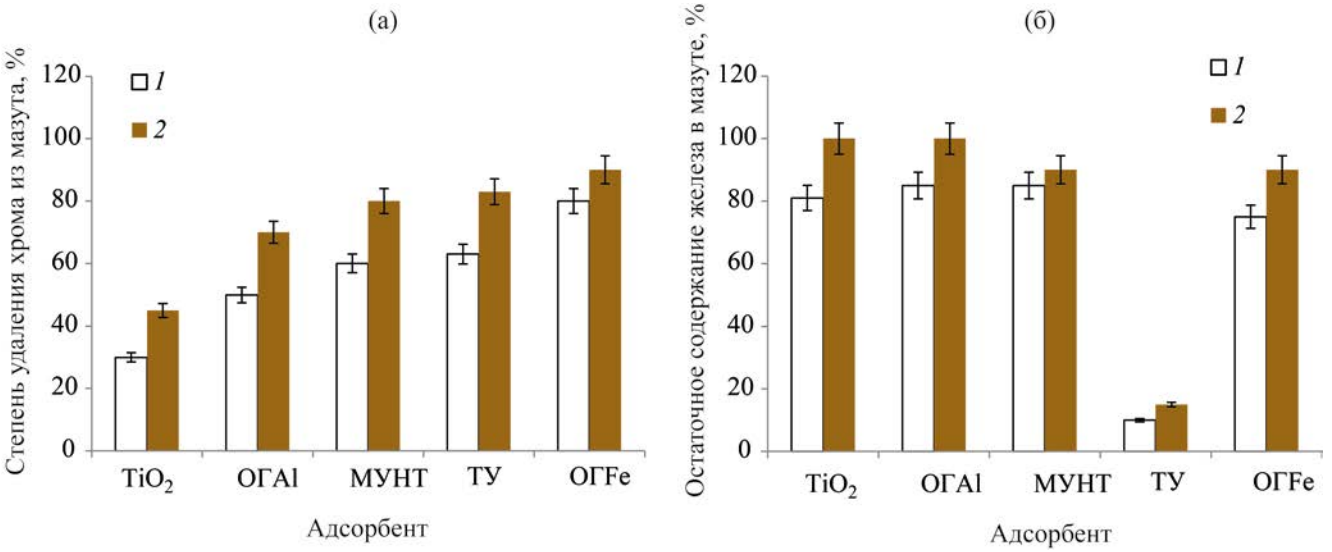

Рис. 6. Зависимость степени удаления хрома (а) и железа (б) из мазута от вида адсорбента и воздействия УЗ: *1* – обработка мазута в присутствии адсорбентов; *2* – обработка мазута в присутствии адсорбентов и УЗ.

уменьшением адсорбционной емкости сорбента в результате его агрегации. Поэтому, для дальнейших исследований была выбрана концентрация адсорбента – 1.5%. Подобные закономерности получены и при использовании других материалов.

На рис. 5–7 представлены гистограммы, отражающие степень удаления Ni, V, Cr, Fe, Vo и Ti из мазута после его обработки адсорбентами и ультразвуком.

Согласно полученным результатам, при обработке мазута адсорбентами с одновременным использованием УЗ лучшие результаты получены для железа, хрома, молибдена и титана, степени удаления которых находится в пределах от 80 до 99%. Максимальное удаление ванадия составляет 37%, никеля – 24%.

Степень выделения того или иного микроэлемента из мазута зависит от нескольких факторов:

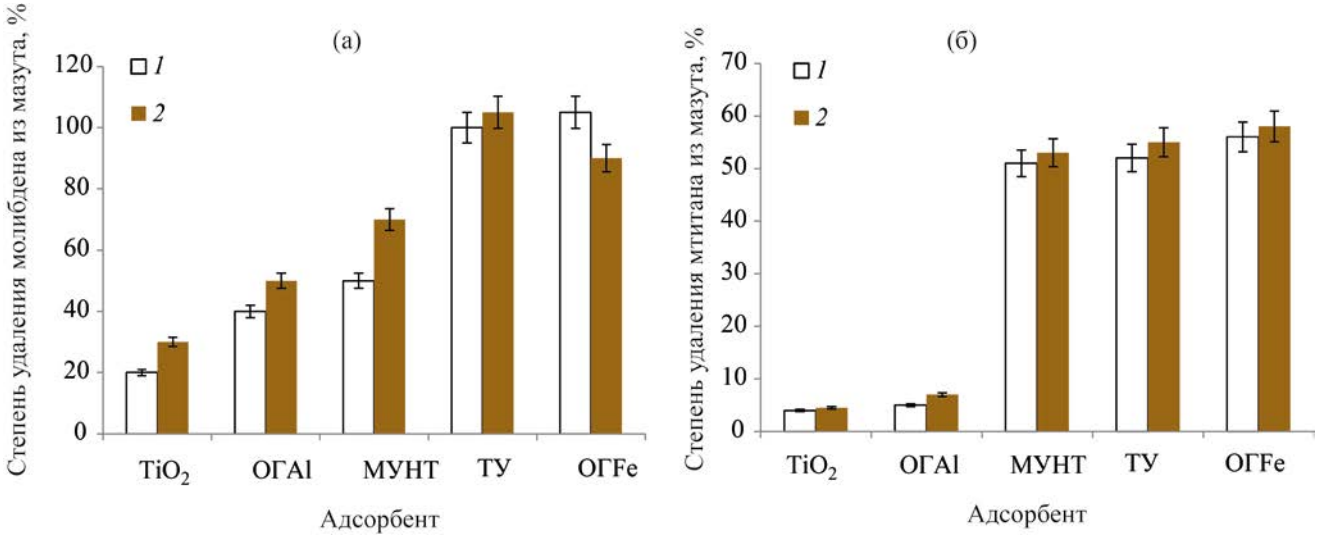

Рис. 7. Зависимость степени удаления молибдена (а) и титана (б) из мазута от вида адсорбента и воздействия УЗ: *1* – обработка мазута в присутствии адсорбентов; *2* – обработка мазута в присутствии адсорбентов и УЗ.

формы нахождения данного микроэлемента в нефтяном сырье; возможности разрушения нефтяного комплекса микроэлемента под действием УЗ; возможности адсорбции комплексов или продуктов их разрушения на активных центрах поверхности адсорбента с учетом его физико-химических свойств.

К настоящему времени в нефтях обнаружено присутствие более 50 микроэлементов: Fe, Ni, V, Al, Na, Ca, Cu, Mg, Mn, Ba, Si, Cr, Sn, Pb, K, Mo, Sr, Co, Be, Li, Ru, Ag, Bi, Ti, Cd, U, La, Ce, Nb, Th, Au, Sb, As, Zn, P и др.; микроэлементы присутствуют во всех нефтяных фракциях, начиная с бензиновых, и количество их обычно возрастает с повышением температуры кипения фракции, достигая максимума в остатках [41].

Анализ научных публикаций относительно формы существования микроэлементов в нефтяных фракциях показал [42–46], что высокомолекулярные соединения железа представлены комплексами с тетрадентатными лигандами, имеющими смешанные донорные атомы. Примерами таких лигандов являются β-кетоимины, β-дикетоны, *о*-меркаптоанилы и β-дитионы. Для таких соединений характерно полное отсутствие ароматичности и легкость кислотного деметаллирования. Природа низкомолекулярных соединений железа в нефти до сих пор не ясна, однако, допускается возможность существования железопорфириновых комплексов, аналогичных найденным в сланцах [47, 48].

Авторы работ [9, 49] отмечают большие расхождения в опубликованных различными исследователями результатах определения хрома и молибдена в нефтях одних и тех же нефтеносных провинций. Это может косвенно указывать на высокую способность нефтяных компонентов к связыванию этих металлов, но сравнительно небольшую прочность образующихся соединений. Вероятнее всего, это металлокомплексы, подобные соединениям молибдена, обнаруженные в современных морских осадках [49].

Сведения о химической природе соединений элементов подгруппы титана в литературе отсутствуют. Учитывая высокую способность этих элементов к донорно-акцепторным взаимодействиям, можно предполагать, что они концентрируются в смолисто-асфальтеновой части нефти [48].

Ванадий и никель в нефтяных объектах присутствуют, в основном, в виде металлопорфириновых соединений (циклические тетрапиррольные структуры с многоконтурной системой сопряжения), причем это сложная смесь алкилпорфиринов (сложная смесь алкилированных соединений). Общее число гомологов, содержащихся в нефтях [50, 51], в измеримых количествах превышает 100, что с учетом возможной изомерии может соот-

ветствовать 1000 индивидуальным компонентам. Алкилпорфирины входят в состав асфальтеновых агрегатов посредством совокупности различных нековалентных взаимодействий. Химическая природа непорфириновых соединений ванадия и никеля изучена недостаточно.

Таким образом, железо, хром и молибден, предположительно образующие комплексы с компонентами нефтяного сырья за счет межмолекулярных взаимодействий, достаточно легко удаляются уже с использованием только адсорбентов и в большей степени с использованием адсорбентов и УЗ.

При использовании только адсорбентов степень удаления ванадия и никеля лежит в пределах 7.0–24 и 7–17% соответственно. Дополнительное воздействие УЗ позволяет повысить степень удаления ванадия и никеля до величин 37 и 24% соответственно. Можно предположить, что УЗ разрушает не только асфальтеновые агрегаты, но и сами алкилпорфирины. В работах [32–34] показано, что под действием ультразвука возможно разрушение свободных высокомолекулярных соединений линейного и разветвленного строения и алкилароматических УВ с длинными боковыми цепями. В результате такого разрыва в исследуемой системе образуются свободные радикалы различной молекулярной массы и строения. Эти радикалы обладают высокой реакционной способностью и в силу своей природы вступают в реакции инициирования с молекулами других УВ или рекомбинируют с другими свободными радикалами, образовавшимися под действием ультразвука.

Найти связь между физико-химическими свойствами адсорбента и их адсорбционной активностью относительно металлоорганических соединений нефтяных объектов достаточно сложно без знаний о трансформациях соединений металлов нефти под действием УЗ.

Согласно данным, представленным ранее в табл. 2, из всех исследуемых адсорбентов только ОГAl имеют положительный заряд поверхности. Другие адсорбенты по величине отрицательного заряда располагаются в ряд – ОГFe > ТУ > МУНТ > TiO_2.

На данном этапе исследований мы можем также отметить:

– Mo и Cr удаляются достаточно легко с использованием УЗ и сорбентов, имеющих достаточно высокий отрицательный потенциал поверхности (ОГFe, ТУ);

– Fe легче удаляется на адсорбентах с положительным и невысоким отрицательным потенциалом поверхности (ОГAl, МУНТ, TiO_2);

– Ni и V удаляются из мазута с выходом до 37% при использовании оксогидроксида железа, имеющего отрицательный и самый высокий заряд поверхности адсорбента из всех исследованных

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследована возможность удаления металлов (Ni, V, Mo, Ti, Cr и Fe) из мазута с использованием ультразвуковой обработки и адсорбентов с различной удельной поверхностью и знаком потенциала поверхности ($\zeta_{ср}$) – технический углерод, углеродные нанотрубки, оксигидроксид алюминия, оксигидроксид железа, двуокись титана.

Показано, что при комплексном использование адсорбентов и ультразвука степень удаления металлов несколько выше, чем при использовании только адсорбентов. Соединения железа, хрома и молибдена, предположительно образующие комплексы с компонентами нефтяного сырья за счет межмолекулярных связей удаляются практически полностью (более 95%). Степень удаления соединений титана из мазута не более 60%. Для данных металлов не найдено какой-либо зависимости степени извлечения от физико-химических свойств адсорбентов.

Максимальная степень удаления ванадия и никеля 37 и 23% соответственно наблюдается при комплексном воздействии оксигидроксида железа и ультразвуковой обработки, что может быть связано с самым высоким отрицательным зарядом поверхности адсорбента из всех исследованных и самой высокой величиной площади удельной поверхности.

Необходимо отметить, что влияние ультразвуковой обработки на содержание основных металлов (ванадий и никель) в выбранных условиях эксперимента (мощность – 2–6 Вт/см^2,частота поля – 22 кГц, время обработки 5 мин) незначительно (37 и 23%). Работа по этому направлению требует дальнейших более детальных исследований.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук (проект V.46.2.1), финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Коботаева Наталья Станиславовна, д.х.н., ORCID: https://orcid.org/0000-0002-3540-3921

Скороходова Татьяна Сергеевна, к.х.н., ORCID: https://orcid.org/0000-0001-9983-9532

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Каминский Э.Ф., Хавкин В.А.* Глубокая переработка нефти: Технологический и экологический аспекты. М.: Техника, 2001. 384 с.
2. *Гаррис Н.А., Полетаева О.Ю., Латыпов Р.Ю.* Проблемы транспортирования тяжелых нефтей // Транспорт и хранение нефтепродуктов и углеводородного сырья. 2013. № 3. С. 3–6.
3. *Надиров Н.К., Котова А.В., Камьянов В.Ф., Титов В.И., Алешин Г.Н.* Металлы в нефтях. М.: Наука, 1984. 448 с.
4. *Ахметов Ф.А., Красильникова Ю.В.* Деметаллизация тяжелых нефтяных остатков – основная проблема глубокой переработки нефти // Башкирский химический журнал. 2011. Т. 18. № 2. С. 93–98.
5. *Нукенов Д.Н., Пунанова С.А., Агафонова З.Г.* Металлы в нефтях, их концентрации и методы извлечения. М.: ГЕОС, 2001. С. 77.
6. *Антипенко В.Р.* Металлы в нефтях. Основные аспекты исследований и способы удаления (обзор) // Нефтехимия. 1999. Т. 39. № 6. С. 403–413.
7. *Магомедов Р.Н., Попова А.З., Марютина Т.А., Кадиев К.М., Хаджиев С.Н.* Состояние и перспективы деметаллизации тяжелого нефтяного сырья (обзор) // Нефтехимия. 2015. Т. 55. № 4. С. 257–290 [*Magomedov R.N., Popova A.Z., Maryutina T.A., Kadiev K.M., Khadzhiev S.N.* Curent status and prospectsof demetallization of heavy petroleum feedstock (revier) // Petrol. Chemistry. 2015. V. 55. № 5. P. 423–443. https://doi.org//10.1134/S0965544115060092].
8. *Шпирт М.Я., Нукенов Д.Н., Пунанова С.А., Висалиев М.Я.* Принципы получения ценных металлов из горючих ископаемых // Химия твердого топлива. 2013. № 2. С. 3–6. https://doi.org//10.7868/S0023117713020114
9. *Суханова А.А., Петрова Ю.Э.* Ресурсная база попутных компонентов тяжелых нефтей России // Нефтегазовая геология. Теория и практика. 2008. № 3. С. 1–5.
10. *Татауров К.А., Синицин* С.А. Обзор адсорбционных методов деметализации тяжелого нефтяного сырья // Технология нефти и газа. 2005. № 4. С. 24–27.
11. *Ахметов С.А., Галимов Ж.Ф., Галимов Р.Р.* Перспективная модель безостановочной переработки мазута в высококачественные моторные топлива // Известия высших учебных заведений. Нефть и газ. 2003. № 5. С. 129–131.
12. *Коган Ю.С., Конь М.Я.*. Переработка остаточного сырья на установках каталитического крекинга за рубежом. Темат. обзор. сер. Переработка нефти. М.: ЦНИИТЭнефтехим. 1988. Вып. 8. С. 29–32.
13. *Тараканов Г.В., Нурахмедова А.Ф., Рамазанова А.Р., Савенкова И.В.* Термоадсорбционное облагораживание углеводородных остатков // Вестник АГТУ. 2016. № 1 (61). С. 7–13.
14. *Мархевка В.И., Мелик-Ахназаров Т.Х., Соляр Б.З., Козлов М.Е., Либерзон И.М., Холина А.Л.* Разработка технологии адсорбционно-каталитической очистки мазута // ХТТМ. 1990. № 1. С. 3–6.
15. *Мелик-Ахназаров Т.Х., Аладышева Э.З., Глазов Л.Ш., Басов Р.В., Либерзон И.М., Берман Л.А., Климцева Е.А., Еркин В.Н., Козлов И.Т., Карпова Н.М.* Безотходная переработка нефтяных остатков в моторные топлива с предварительным адсорбционно-каталитическим // Химия и технология топлив и масел. 1993. № 9. С. 35–37.
16. *Смидович Е.В.* Технология переработки нефти и газа. Ч. 2. М.: Химия, 1980. С. 96–103.
17. *Pfeiffer R., Borey D., Jahnig* C. Flued coking of heavy hydrocarbons // Patent US № 288113014. Published 19.08.1953.
18. *Ахметов С.А., Ахметов С.С., Галимов Р.Р., Ишмияров М.Х.* Способ деструктивно-адсорбционной переработки тяжелых нефтяных остатков и устройство для его осуществления // Патент РФ № 2280674. Опубл. 27.02.2006.
19. *Галимов Ж.Ф., Ахметов С.А., Гибайдулина Х.М., Квитко В.Ж., Газизов М.Х.* Контакт-адсорбент для термоконтактной переработки нефтяных остатков // Патент РФ № 2176546. Б.И. 2001. С. 6–7.
20. *Dean R.A., Girdler R.B., Dean R.A., Girdler R.B.* Improvement relation to the removal of metals from petroleum fraction // Patent Great Britain № 920748. Publlished 13.05.1963.
21. *Надиров Н.К., Батракова Л.Х., Сарсенбаева Б.К., Жумашева К.С.* Адсорбционный метод извлечения ванадия из Каражанбасской нефти // Нефтехимия. 1992. Т. 32. № 4. С. 359–362.
22. *Ongarbayev Y., Oteuli Sh., Tileuberdi Y., Maldybaev G., Nurzhanova S.* Demetallization and desulfurization

of heavy oil residues by adsorbent // Petrol. Sci. & Tech. 2019. № 37. P. 1045–1052. https://doi.org/10.1080/10916466.2019.1570257
23. *Ongarbayev Y., Oteuli Sh., Tileuberdi Y., Maldybaev G., Nurzhanova S.* Demetallization of heavy vacuum residuum by titanium-vanadium zeolite adsorbents // STUDIA UBB CHEMIA. 2020. LXV. № 1. P. 219–231. https://doi.org/10.24193/subbchem.2020.1.17
24. *Татауров К.А., Синицин С.А.* Способ получения жидких нефтепродуктов деметаллизацией тяжелого нефтяного сырья // Патент РФ № 2286380. 2005. БИ. 2006. № 30 (19).
25. *Трутнев Ю.А., Муфазалов Р.Ш., Мухортов Н.Я., Митенков Ф.М., Зарипов Р.К., Певницкий А.В., Соловьев В.П., Тюпанов А.А.* Способ деметаллизации сырой нефти и устройство для ее осуществления // Патент РФ № 2133766. 1999. БИ. № 27
26. *Гиниятуллин В.М.* Реологическое поведение тяжелого нефтяного сырья в процессе контактной деметаллизации в волновом поле. Автореф. дисс. канд. техн. наук: Уфа: Уфим. гос. нефт. техн. ун-т, 1998. 24 с.
27. *Имашев У.Б., Ганиев Р.Ф., Везирев В.В.* // Материалы Международной конференции «Проблемы комплексного освоения трудно извлекаемых запасов нефти и природных битумов (добыча и переработка)». Казань: ИОФХ КНЦ РАН.1994. С. 89.
28. *Винокуров В.А., Фролов В.И., Крестовников М.П., Лесин С.В., Шишкин Ю.Л.* Исследование влияния волнового процесса на нефти // Нефтепереработка и нефтехимия. 2012. № 8. С. 3–7.
29. *Галимов Р.А., Марданшин Р.Н., Харлампиди Х.Э.* Многостадийная активация нефтей в электромагнитном поле // Вестник Казанского ун-тета, 2008. № 4. С. 121–126.
30. *Леоненко В.В., Сафонов Г.А.* Магнитно-акустическая обработка нефти Талаканского месторождения // Нефтепереработка и нефтехимия. 2005. № 3. С. 10–14.
31. *Пивоварова Н.А., Клепова Н.А., Белинский Б.И., Туманян Б.П.* Влияние магнитного поля на результаты перегонки нефтяных остатков // Нефтепереработка и нефтехимия. 2003. № 12. С. 23–26.
32. *Гарифзянова Г.Г., Гарифзянов Г.Г.* Пиролиз гудрона плазмохимическим методом // Химия и технология топлив и масел. 2006. № 3. С. 15–17.
33. *Василенко П.А., Нукенов Д.Н., Пунанова С.А., Якубсон К.И.* // Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений. 2002. № 5. С. 41.
34. *Нукенов Д.Н., Пунанова С.А., Агафонова З.Г.* Металлы в нефтях, их концентрация и методы извлечения. М.: ГЕОС, 2001. С. 77.
Нусупбекова Д.А., Нурмамбетов К.Э., Нурмамбетова Д.А., Нукенов Д.Н. Способ извлечения металлов из высоковязких нефтей // Патент РФ № 23169. 2010. БИ. № 11. Опубл. 15.11.2010.
35. *Хаджиев С.Н., Шпирт М.Я.* Микроэлементы в нефтях и продуктах их переработки. М.: Наука, 2012. 222 с.
36. *Лернер М.И., Давыдович В.И., Сваровская Н.В., Глазкова Е.А.* Способ получения нановолокон оксидно-гидроксидных фаз алюминия // Патент РФ № 2328447. 2008. БИ. № 19. С. 4.
37. *Шварцев С.Л.* Гидрогеохимия. М.: Недра. 1996. 422 с.
38. *Коботаева Н.С., Борило А.В., Скороходова Т.С., Сироткина Е.Е.* Сорбент для очистки нефтяных газов от сероводорода // Патент РФ № 2541081. 2015. БИ. 2015. № 4.
39. *Вуль А.Я., Соколов В.И.* Исследование наноуглерода в России: от фуллеренов к нанотрубкам и наноалмазам // Российские нанотехнологии. 2007. Т. 2. № 3–4. С. 17–30.
40. *Раздьяконова Г.И., Пьянова Л.Г., Суровикин Ю.В., Лихолобов В.А.* Свойства и методы анализа углеродных материалов: монография. Омск: Изд-во ОмГТУ, 2014. 176 с.
41. *Golebiowski S.* Rozmimszszenie wanadu, niklu i porfiryn destylatach ropy naftowej // Nafta (PRL). 1971. V. 27. № 11. P. 378–380.
42. *Yen T.F.* Role of trace metals in petroleum /. Ed. T.F. Yen. Ann. Arbor. Sci. Publsen Michigan, 1975. 230 p.
43. *Антипенко В.Р., Мелков В.Н., Титов В.И.* Микроэлементы и формы их существования в нефтях // Нефтехимия. 1979. Т. 19. № 5. С. 723–737.
44. *Hodgson G.W., Hitchon B., Taguchi K., Baker B.L., Peake E.* Geochemistry of porphyrins, chlorins and polycyclic aromatics in soils, sediments and sedimentary rocks // Geochim. Cosmochim. Acta. 1968. № 32. P. 737–772.
45. *Dunning H.N., Moore J.M.* Interfacial activities and porphyrin contents of petroleum extracts // Industr. Engng. Chem. 1955. V. 45. № 8. P. 1759–1765.
46. *Hodgson G.W., Holmes M.A., Halpern B.* // Geochim. Cosmochim. Act. 1970. № 34. P. 1107–1109.
47. *Надиров Н.К., Котова А.В., Камьянов В.Ф., Титов В.И., Алешин Г.Н., Солодухин В.П., Бакирова С.Ф., Глухов Г.Г., Корябина Н.М.* Новые нефти Казахстана и их использование: металлы в нефтях. Алма-Ата: Наука, 1984. 448 с.
48. *Bertain K.K., Turekian K.K.* Molybdenium in marine deposits // Geochim. Cosmochim. Acta. 1973. V. 37. № 6. P. 1416–1419.
49. *Антипенко В.Р., Серебренникова О.В., Титов В.И.* Состав и химическая структура нефтяных порфиринов // Нефтехимия. 1979. № 3. С. 323–333.
50. *Серебренникова О.В., Белоконь Т.В.* Геохимия порфиринов. Новосибирск: Наука, 1984. 86 с.

НЕФТЕХИМИЯ, 2023, том 63, № 3, с. 391–400

УДК 665.642 665.64.097.3

КРЕКИНГ ТЯЖЕЛОЙ НЕФТИ В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЫ В ПРИСУТСТВИИ НАНОРАЗМЕРНОГО ПОРОШКА ОКСИДА ЖЕЛЕЗА: ПРЕВРАЩЕНИЕ АСФАЛЬТЕНОВ И КИНЕТИКА ПРОЦЕССА

© 2023 г. Н. Н. Свириденко[1,*]

[1] Институт химии нефти СО РАН, Томск, 634055 Россия
[*]E-mail: nikita26sviridenko@gmail.com

Поступила в редакцию 30 августа 2022 г.
После доработки 15 марта 2023 г.
Принята к публикации 20 июля 2023 г.

Проведено исследование зависимости состава и структуры продуктов каталитического крекинга в сверхкритической воде (СКВ) тяжелой нефти Ашальчинского месторождения Альметьевского района республики Татарстан в присутствии наноразмерного порошка (НРП) оксида железа(III). Установлено, что крекинг в присутствии 0.01%-ного НРП оксида железа в среде СКВ позволяет увеличить выход светлых фракций более чем на 34 мас. % и снизить содержание смолисто-асфальтеновых компонентов в 2.1 раза по сравнению с исходной нефтью. Показано, что использование катализатора НРП оксида железа приводит к образованию асфальтенов коксоподобной структуры с низким атомным отношением H/C (до 0.75). Рассчитаны константы скоростей реакций превращений компонентов тяжелой нефти Ашальчинского месторождения, протекающих при термическом и каталитическом крекингах.

Ключевые слова: тяжелая нефть, наноразмерный порошок, асфальтены, сверхкритическая вода

DOI: 10.31857/S0028242123030097, **EDN:** JCFNPD

В связи с постоянно растущим спросом на энергию и истощением запасов легких и средних нефтей, тяжелые нефти привлекают внимание всего мира [1]. По сравнению с легкой нефтью тяжелая характеризуется более высокими вязкостью, плотностью и содержанием смолисто-асфальтеновых компонентов (до 35–45 мас. %). В свою очередь асфальтены в своем составе концентрируют значительные количества металлов (до 1000 г/т на сырье) и гетероатомов. Таким образом, присутствие данных веществ – одна из основных проблем переработки тяжелых нефтей [2].

Асфальтены представляют собой наиболее сложные компоненты нефти [3]. Это высококонденсированные полиароматические макромолекулы с алициклическими заместителями, связанные между собой алифатическими цепями [4]. В термических процессах они преобразуются в кокс, присутствие которого приводит к дезактивации катализаторов, закоксовыванию стенок реактора и, как результат, к низкой конверсии сырья [5]. По мере истощения запасов традиционных нефтей с вовлечением в процесс переработки все более тяжелых нефтей со значительным содержанием асфальтенов данные проблемы будут усугубляться [6]. В настоящее время для увеличения конверсии подобного сырья применяют многочисленные технологии, позволяющие избежать существенного коксообразования [7].

Для нивелирования приведенных недостатков термического/каталитического крекинга тяжелого сырья и улучшения качества получаемых дистиллятных фракций целесообразным оказывается использование доноров водорода, наиболее доступным и дешевым из которых является вода [8].

Термические процессы переработки нефтей с использованием воды можно разделить на три типа: акватермолиз; паровой крекинг; крекинг в

Таблица 1. Физико-химические характеристики тяжелой нефти Ашальчинского месторождения

Характеристика	Нефть
Вязкость при 20°C, мм^2/с	1999.8
Содержание серы, мас. %	4.74
Отношение H/C	1.52
Массовый состав, %:	
Масла	67.6
Смолы	26.2
Асфальтены	6.2
Фракционный состав, мас. %:	
Н.К.–200°C	4.6
200–360°C	27.9
> 360°C	67.5

сверхкритической воде (СКВ) [9–12]. Свойства СКВ при переработке тяжелой нефти способствуют не только получению ценных продуктов, но и замедлению агрегации вторичных асфальтенов, а также кокса [13, 14]. В результате такого облагораживания тяжелых нефтей образуется более легкая «синтетическая нефть» при низком выходе продуктов уплотнения. При этом в качестве катализаторов чаще всего используют: дисперсные катализаторы; наноразмерные порошки; водорастворимые или нефтерастворимые прекурсоры катализаторов [15–18].

Цель данной работы – изучение зависимости состава продуктов крекинга тяжелой нефти в СКВ в присутствии наноразмерного порошка оксида железа(III).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования была взята тяжелая нефть Ашальчинского месторождения Альметьевского района республики Татарстан, основные физико-химические характеристики которой представлены в табл. 1.

Крекинг (термический и каталитический) тяжелой нефти проводили в стационарном режиме в автоклавах объемом 12 см^3. Масса нефти, загружаемая в реактор, составляла 7 г. Процесс проводили при 450ºC в течение 100 мин. Данные условия, как показано в ранее проделанных работах [19], являются оптимальными.

В качестве катализатора был взят наноразмерный порошок оксида железа (Fe_2O_3) со средним размером частиц 114 нм и удельной поверхностью 6.7 м^2/г, количество которого варьировали от 0.01 до 0.10 мас. % от массы нефти. Катализатор загружали в реактор с нефтью и водой и для равномерного распределения частиц гомогенизировали в ультразвуковой ванне в течение 5 мин при частоте 30 ГГц. Количество воды, необходимое для достижения сверхкритических (СК) условий в реакторе, составляло 19 мас. % от количества нефти. Давление в реакторе определяли с помощью мембранного тензодатчика СДВИ-40(60)-14-4-20. Давление в экспериментах составляло 27–29 МПа, а для перехода воды в сверхкритическое состояние необходимо 22 МПа. Для минимизации погрешности в экспериментах каждый опыт проводили 3 раза.

Определение материального баланса процесса крекинга. Выход газообразных продуктов, образующихся при термической обработке, определяли по потере массы реактора с образцом после дегазирования. Жидкие продукты удаляли декантацией, после чего дополнительно промывали реактор несколькими порциями хлороформа. Высушенный от растворителя образец взвешивали и фильтровали для разделения жидких и включающих катализатор твердых продуктов крекинга. Отфильтрованные кокс и катализатор взвешивали.

Массы декантированной жидкости и фильтра объединяли и определяли суммарный выход жидких продуктов. За массу «кокса» принимали сумму разницы между массой реактора до эксперимента и после полного удаления жидких продуктов и массой отфильтрованных твердых продуктов (за вычетом массы катализатора).

Определение вещественного состава жидких продуктов. Содержание асфальтенов определяли, разбавляя пробу образца *н*-гексаном в объемном соотношении 1:40. Далее раствор выдерживали в течение суток для осаждения асфальтенов, после чего фильтровали. Фильтр с полученным осадком помещали в аппарат-экстрактор Сокслета и промывали горячим *н*-гексаном от соосажденных масел и смол, затем хлороформом вымывали асфальтены. После отгонки растворителя асфальтены сушили до постоянного веса.

Гексановый раствор присоединяли к деасфальтенизированному образцу, растворитель отгоняли.

Таблица 2. Выход продуктов каталитического крекинга тяжелой нефти в отсутствие и присутствии НРП оксида железа(III) в условиях СКВ и без нее. Условия процесса: температура 450°C; 100 мин; катализатор – 0.01–0.1 мас. % НРП Fe_2O_3

Выход, мас. %	Нефть	Термический крекинг	Каталитический крекинг без СКВ			Каталитический крекинг в СКВ		
			0.01	0.05	0.10	0.01	0.05	0.10
Газ	0.0	1.2	3.1	5.6	5.8	2.0	2.2	2.3
Кокс	0.0	2.0	0.6	1.4	3.1	0.3	0.4	0.5
Фракционный состав, мас. %								
Н.К. – 200°C	4.6	7.7	27.0	17.8	10.1	35.1	24.8	20.1
200–360°C	27.9	30.1	39.0	42.2	41.8	31.8	36.0	39.4
>360°C	67.5	59.4	30.3	33.0	39.2	30.8	36.6	37.7
Н.К. – 360°C	32.5	37.8	66.0	60.0	51.9	66.9	60.8	59.5
Вещественный состав, мас. %								
Масла	67.6	70.4	78.1	77.5	78.7	82.6	75.4	75.3
Смолы	26.2	19.0	13.8	11.0	8.5	11.0	18.6	17.7
Асфальтены	6.2	7.4	4.4	4.5	3.9	4.1	3.4	4.2

Содержание масел и смол в полученных мальтенах определяли методом жидкостно-адсорбционной хроматографии на предварительно прокаленном силикагеле марки АСК (соотношение 1 : 20) в аппарате Сокслета. Масла смывали горячим *н*-гексаном, смолы – спирт-бензольной смесью (объемное соотношение 1:1). Затем растворители отгоняли и образцы высушивали до постоянной массы.

Определение фракционного состава жидких продуктов. Фракционный состав жидких продуктов крекинга определяли на хроматографе «Кристалл-2000М» с пламенно-ионизационным детектором, используя кварцевую капиллярную колонку 25 м×0.22 мм со стационарной фазой SE-54, газ-носитель – гелий. Условия анализа: линейное повышение температуры от 40 до 290°C, скорость нагрева термостата колонки 15°C/мин. Идентификацию углеводородов для разделения отрезков хроматограмм на бензиновую (Н.К. – 200°C) и дизельную (200–360°C) фракции проводили по временам удерживания *н*-алканов с использованием калибровочной смеси C_8–C_{40} (Sigma Aldrich).

Определение содержания серы. В в жидких образцах определение серы проводили с помощью рентгенофлуоресцентного энергодисперсионного анализатора серы в нефтях и нефтепродуктах «Спектроскан S» (ГОСТ Р 51947–2002). Диапазон измерений массовой доли серы от 0.0007 до 5.0%.

Структурно-групповой анализ молекул асфальтенов. Асфальтены, выделенные из тяжелой нефти и жидких продуктов крекинга, исследовали методом структурно-группового анализа (СГА) по методике, основанной на использовании совокупности результатов определения их элементного состава, молекулярных масс и данных спектроскопии протонного магнитного резонанса (ПМР) [20].

Элементный состав асфальтенов устанавливали на CHNS-анализаторе Vario EL Cube. Молекулярные массы измеряли криоскопическим методом в нафталине на созданном в ИХН СО РАН приборе «Крион». Спектры ПМР снимали на Фурье-спектрометре AVANCE-AV-300 при 1%-ной концентрации смол и асфальтенов с использованием в качестве растворителя дейтерохлороформа; внутренний стандарт – гексаметилдисилоксан.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для исследования влияния катализатора на состав продуктов крекинга Ашальчинской нефти были проведены эксперименты с использованием различного количества НРП Fe_2O_3. Согласно данным фракционного состава максимальному выходу светлых фракций (27 мас. % бензиновых и 39 мас. % дизельных) способствует использование 0.01 мас. % НРП Fe_2O_3 (табл. 2). С увеличением количества катализатора реакции крекинга де-

струкция компонентов нефти с образованием газа и конденсация с образованием кокса – ускоряются. Так, выход светлых фракций при крекинге нефти с 0.10 мас. % оксида железа(III) составил 51.9 мас. %; при этом содержание остаточных фракций, выкипающих при температуре свыше 360°C, максимально среди всех каталитических экспериментов (39.2 мас. %).

Стоит отметить, что использование железа способствует деструкции смол и асфальтенов – содержание данных веществ снижается в 1.4–3 и 1.4–1.8 раз, соответственно, по сравнению с исходной нефтью. При этом выход масел практически не изменяется и составляет ≈78.0 мас. %. Полученный результат указывает на то, что при использовании НРП оксида железа дополнительный выход светлых фракций обусловлен преимущественно деструкцией смол и асфальтенов. Совокупные данные о выходе побочных продуктов, бензиновых и дизельных фракций, а также глубине деструкции смолисто-асфальтеновых компонентов указывают на то, что оптимальное количество НРП железа составляет 0.01 мас. %.

Использование СКВ в процессе каталитического крекинга нефти в присутствии НРП Fe_2O_3 способствует замедлению образования побочных продуктов (газа и кокса) – их суммарное содержание снижается в 1.6–3.2 раза по сравнению с каталитическим крекингом без СКВ, что согласуется с другими работами [21, 22]. Наибольшая глубина деструкции смолисто-асфальтеновых веществ наблюдается в эксперименте с использованием установленного ранее оптимального количества катализатора (0.01 мас. %) и составляет 17.3 мас. % (сумма снижения содержания смол и асфальтенов по сравнению с исходным сырьем). Соответственно, в указанной точке максимальным оказывается выход масел (82.6 мас. %), из которых 66.9 мас. % представлены компонентами целевых фракций, выкипающих до 360°C. Соотношение бензиновых фракций к дизельным при этом увеличивается с 0.7 без СКВ до 1.1 в ее присутствии. Вероятно, такие результаты обусловлены протеканием реакций гидрирования образующихся при крекинге радикалов [22]. Увеличение количества НРП приводит к снижению глубины деструкции САВ нефти в 1.5 раза.

Для установления основных направлений деструкции асфальтенов и влияния на данный процесс присутствия НРП Fe_2O_3 и СКВ был выполнен структурно-групповой анализ асфальтенов, выделенных из исходной нефти и продуктов ее крекинга (табл. 3). Согласно полученным данным, усредненная молекула асфальтенов исходной нефти имеет молекулярную массу 1285 а.е.м. и состоит из трех блоков, содержащих суммарно 16.9 колец – 11.4 ароматических и 5.5 нафтеновых. Атомное отношение H/C составляет 1.11. При этом на каждую усредненную молекулу приходится по 3 атома кислорода, 4 атома серы и 2 – азота.

При крекинге нефти без катализатора увеличиваются молекулярная масса усредненных молекул асфальтенов (с 1285 до 1390 а.е.м.) и общее число колец в них (на 1.4). Уменьшаются число блоков (с 2.9 до 2.5) и средняя длина алкильных заместителей (с 3.65 до 3.31). Количество атомов углерода в алифатических фрагментах снижается с 18.4 до 16.2 атомов. Указанные структурные изменения обусловлены протеканием реакций деалкилирования и ароматизации.

Крекинг нефти с 0.01 мас. % порошка оксида железа приводит к снижению молекулярной массы асфальтенов с 1285 до 781 а.е.м. и количества блоков, приходящихся на одну усредненную молекулу, с 2.9 до 1.1. Также снижаются атомное отношение H/C (с 1.11 до 0.73), общее количество колец (на 2.1) и число атомов углерода в алифатических фрагментах (с 18.4 до 5.5). Представленные данные позволяют сделать вывод о том, что ядро усредненной молекулы асфальтенов составляют ароматические кольца, тогда как нафтеновые циклы расположены по периферии.

При каталитическом крекинге нефти в СКВ в асфальтенах наблюдается увеличение атомного отношения H/C с 0.73 до 0.75. За счет замедления реакций деалкилирования в асфальтенах возрастает средняя длина алкильных заместителей с 2.57 до 2.69 и количества атомов углерода в алифатических фрагментах с 5.5 до 6.3. Помимо этого, стоит отметить снижение числа атомов серы в молекулах в присутствии Fe_2O_3, как в среде СКВ, так и без, что обусловлено разрывом связей C–S [23, 24].

Далее нами были рассчитаны константы скорости реакций превращения компонентов Ашальчинской нефти согласно формализованной схеме, представленной на рис. 1 [20]. Известно, что при крекинге тяжелого нефтяного сырья протекает

Таблица 3. Структурно-групповые параметры асфальтенов тяжелой нефти и продуктов термического и каталитического крекинга

Параметр	Асфальтены, %			
	исходная нефть	после термического крекинга	крекинг + 0.01 мас. % Fe_2O_3	
			без СКВ	в СКВ
ММ, а.е.м	1285	1390	781	721
H/C	1.11	1.07	0.73	0.75
Число атомов в усредненной молекуле				
H	92.5	97.3	37.6	35.2
C	83.6	90.9	51.9	47.0
N	1.5	1.6	0.9	0.8
S	3.9	3.0	1.2	1.0
O	2.8	5.2	4.3	5.0
Число колец				
$К_о$	16.9	18.3	14.8	13.5
$К_а$	11.4	12.1	12.2	11.0
$К_н$	5.5	6.2	2.6	2.5
m_a	2.9	2.5	1.1	1.0
f_a	51.3	55.0	74.3	72.1
σ	0.50	0.44	0.32	0.35
n	3.65	3.31	2.57	2.69
Число атомов углерода разного типа в усредненной молекуле				
$С_а$	42.9	50.0	38.5	38.6
$С_н$	22.3	24.7	7.8	6.8
$С_п$	18.4	16.2	5.5	6.3

ММ – молекулярная масса, $С_а$ – в ароматических и $С_н$ – в нафтеновых кольцах, $С_п$ – в алифатических фрагментах. Число колец: $К_о$ – общее, $К_а$ – ароматических, $К_н$ – насыщенных. Доля атомов углерода f_a – в ароматических. σ_a – степень замещенности ароматических ядер, m_a – число блоков в молекуле, n – средняя длина алкильных заместителей.

большое количество параллельно идущих радикально-цепных реакций распада и конденсации его компонентов [25, 26]. Используемая в работе схема включает реакции, приводящие к образованию основных продуктов крекинга – газа, жидких продуктов (масел, смол и асфальтенов), кокса.

Константы k_2, k_3, k_4, k_6, k_8 и k_9 характеризуют скорости реакций крекинга масел, смол и асфальтенов, приводящих к накоплению в составе продуктов соединений с меньшей молекулярной массой, а константы k_1, k_5, k_7, k_{10} – скорости реакций конденсации, приводящие в конечном итоге к обра-

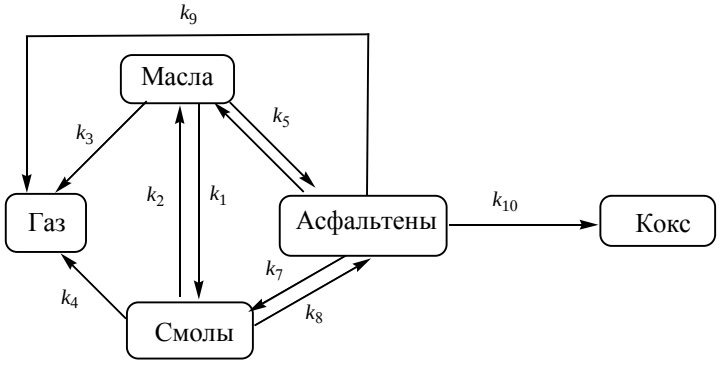

Рис. 1. Формализованный механизм термических превращений компонентов нефти.

Таблица 4. Константы скоростей реакций термического и каталитического крекинга тяжелой нефти Ашальчинского месторождения

Константы скоростей реакций ($мин^{-1}\times10^{-4}$)	Термический крекинг	Крекинг +НРП Fe_2O_3	Крекинг +НРП Fe_2O_3 в СКВ
k_1	11.0	130.0	110.0
k_2	55.0	760.0	850.0
k_3	1.0	3.5	2.2
k_4	1.4	1.8	1.2
k_5	2.4	3.0	2.0
k_6	1.3	3.8	5.0
k_7	5.5	0.9	3.0
k_8	2.0	66.0	72.0
k_9	0.5	3.2	1.7
k_{10}	25.0	12.0	6.0

зованию кокса. Расчет констант проводили на основании экспериментальных данных при различных продолжительностях процессов от 20 до 120 мин, полученных при различных продолжительностях процесса, методом прямого поиска для решения обратной задачи с помощью программы, прописанной в Pascal ABC [20], где подбирались константы скорости реакции для получения концентраций компонентов (полученных экспериментально) в зависимости от продолжительности процесса.

Полученные значения констант скоростей (табл. 4) свидетельствуют о том, что при любом крекинге нефти достаточно быстро протекают реакции k_2, k_{10} и k_1. При этом относительно низкими значениями характеризуются следующие константы скоростей реакций: образование газа из масел, смол и асфальтенов (k_3, k_4 и k_9, соответственно), образование и деструкция асфальтенов (k_5–k_8).

Использование оптимального количества НРП железа при крекинге Ашальчинской нефти приводит к увеличению констант скоростей следующих реакций: образования масел из смол (k_2) и обратной реакции (k_1), газа из смол (k_4), масел (k_3) и асфальтенов (k_9), а также деструкции асфальтенов с образованием смол (k_8). Соответственно; замедляются реакции конденсации – смол в асфальтены (k_7) и далее – асфальтенов в кокс (k_{10}). Вероятно, это объясняется адсорбцией асфальтенов на поверхности НРП и дальнейшей их деструкцией по связям C–C, C–O и C–S с образованием низкомолекулярных компонентов.

В среде СКВ значения констант скоростей реакций образования побочных продуктов (k_3, k_4, k_9 и k_{10}) снижаются, в то время как константы k_2 (деструкция смол с образованием масел) и k_8 (деструкция асфальтенов с образованием смол) увеличиваются (по сравнению с крекингом и каталитическим крекингом без СКВ). При этом в СКВ наблюдается ускорение деструкции асфальтенов с образованием масел (k_6) и смол (k_8). Вероятно, радикалы, образующиеся в процессе крекинга в СКВ, при разрыве связей C–S, C–O и C–C взаимодействуют с водородом, образовавшимся при диссоциации воды на поверхности частиц НРП оксида железа [27, 28]. Соответственно, асфальтены и смолы разрушаются с образованием компонентов меньшей молекулярной массы, а не конденсируются до кокса как при термическом крекинге.

На рис. 2 показаны сравнения экспериментальных и расчетных данных изменения содержания компонентов тяжелой нефти в исследуемых термических процессах. Видно, что экспериментальные данные по содержанию асфальтенов, газообразных продуктов и кокса хорошо коррелируют с расчетными данными для всех трех экспериментов. Полученные данные по содержанию смол и масел в продуктах термического крекинга нефти также хорошо сходятся с расчетными значениями, величина аппроксимации (R^2) 0.9478 для масел и 0.9921 для смол. В тоже время для процессов с катализатором в среде СКВ и без, наблюдаются несколько меньшие значения R^2 по сравнению с расчетными

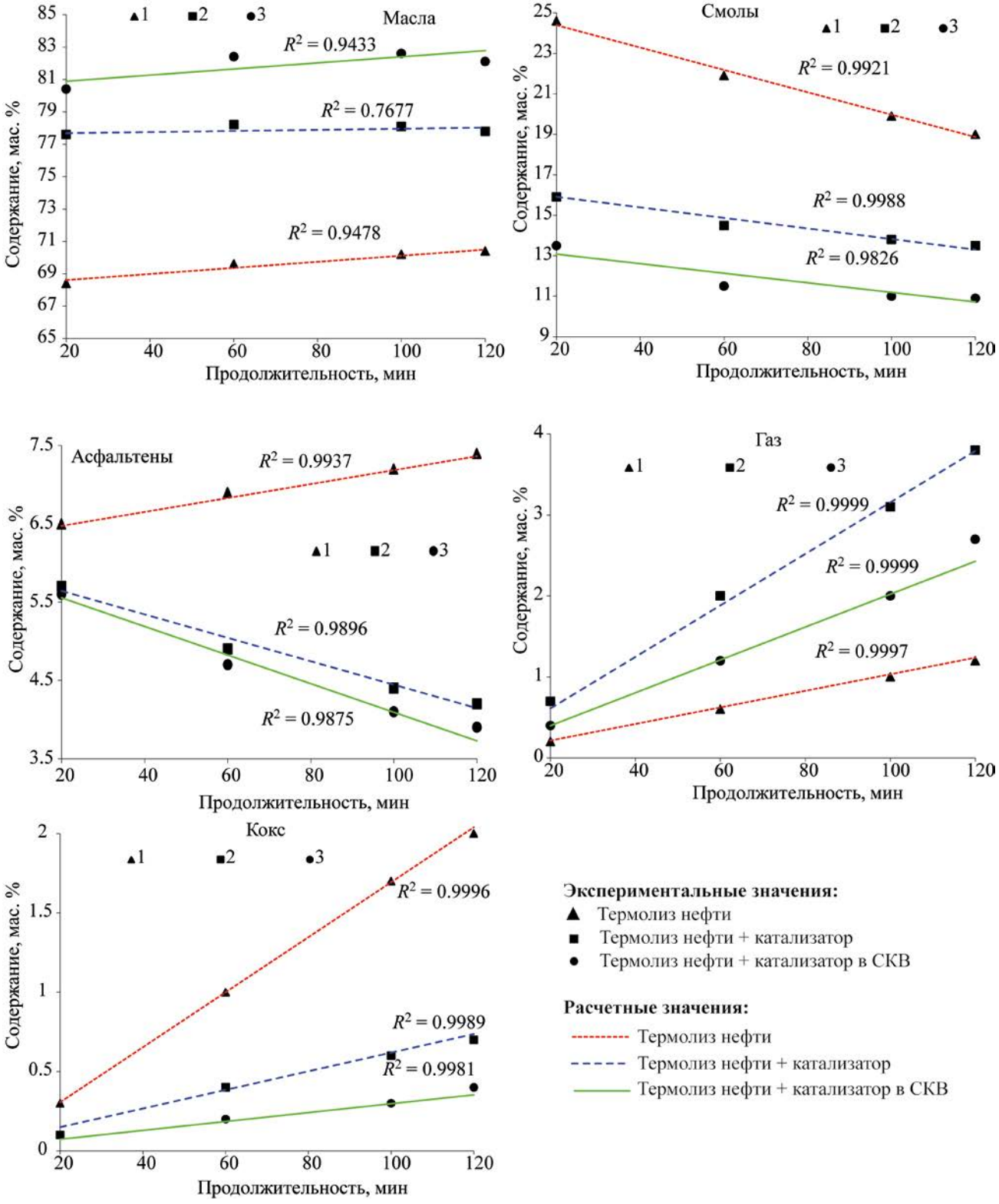

Рис. 2. Сравнение экспериментальных и расчетных значений изменения содержания компонентов тяжелой нефти в различных процессах термолиза: 1 – термолиз нефти; 2 – термолиз нефти с катализатором; 3 – термолиз нефти в среде СКВ с катализатором.

результатами на 0.1231 и 0.0382 соответственно. В случае экспериментального содержания масел в продуктах крекинга нефти с катализатором (линия 2) наблюдается наибольшее отклонение значения величины аппроксимации, составляющее 0.7677. Что, в первую очередь, вероятно обусловлено ускорением образования смол и асфальтенов за счет масел.

На основании литературных данных и результатов, полученных в представленной работе, можно предположить, что при крекинге тяжелой нефти на поверхности оксида железа(III) в среде СКВ протекает ряд следующих превращений. Водород, полученный при диссоциации воды на поверхности НРП Fe_2O_3, взаимодействует с образующимися при крекинге радикалами, что приводит к замедлению реакций конденсации и, следовательно, снижению выхода конечного продукта – кокса [28]. Еще одним источника водорода является реакция между образовавшимся в процессе крекинга оксидом углерода(II) и водой. Одновременно углеводороды, находящиеся на поверхности катализатора, могут взаимодействовать с кислородом решетки оксида железа, образуя кетоны и альдегиды; Fe(III) при этом восстанавливается до двухвалентного состояния ($Fe^{3+}\rightarrow Fe^{2+}$). Кроме того, может протекать и обратная реакция – окисление железа продиссоциировавшей на поверхности катализатора воды ($Fe^{2+}\rightarrow Fe^{3+}$), как описано в работе [29].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследована зависимость различного количества катализатора, а также присутствия сверхкритической воды на состав и структуру продуктов каталитического крекинга тяжелой нефти. Показано, что совокупное использование оптимального количества НРП (0.01 мас. %) и СКВ позволяет за счет более глубокой деструкции смолисто-асфальтеновых веществ увеличить выход светлых фракций.

Установлены структурные изменения средних молекул асфальтенов при крекинге тяжелой нефти в присутствии НРП железа, а также при крекинге с НРП в среде СКВ. Показано, что усредненные молекулы асфальтенов, полученных при крекинге с НРП, становятся одноблочными и состоят из ароматического ядра окруженного нафтеновыми кольцами с этильными и пропильными заместителями. Присутствие в системе СКВ существенного влияния на структуру данных компонентов не оказывает.

Определены константы скоростей реакции термических превращений нефти в присутствии НРП оксида железа и СКВ. Использование этого оксида приводит к увеличению констант скоростей реакций крекинга компонентов нефти (k_1, k_2, k_6 и k_8), замедляя реакции конденсации по маршруту смолы → асфальтены → кокс. В среде СКВ за счет частичного гидрирования образующихся продуктов данные закономерности сохраняются, однако, протекают с большей скоростью.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (FWRN-2021-0005).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРЕ

Свириденко Никита Николаевич, канд. хим. наук, с.н.с., ORCID: https://orcid.org/0000-0001-5700-8474

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Canıaz 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. I. 104569. https://doi.org/10.1016/j.supflu.2019.104569
2. *Yakubov M., Abilova G., Tazeeva E., Yakubova S., Tazeev D., Mironov N., Milordov D.A* Comparative analysis of vanadyl porphyrins isolated from resins of heavy oils with high and low vanadium content // Processes. 2021. V. 9. I. 2235. https://doi.org/10.3390/pr9122235
3. *Antipenko V.R., Grinko A.A.* Parameters of macrostructure of insoluble products obtained by thermolysis of resins and asphaltenes of the Usinskaya oil // Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering. 2021. V. 332. P. 123–131. https://doi.org/10.18799/24131830/2021/04/3155
4. *Korneev D.S., Pevneva G.S., Golovko A.K.* Thermal transformations of asphaltenes at a temperature of 120°C //

J. of Siberian Federal University. Chemistry. 2019. V. 12. P. 101–117. https://doi.org/10.17516/1998-2836-0110
5. *Chen X., Li T., Xin L., Yang Y., Shan H., Yang C.* Inductive effect of basic nitrogen compounds on coke formation during the catalytic cracking process // Catalysis Communications. 2016. V. 74. P. 95–98. https://doi.org/10.1016/j.catcom.2015.11.008
6. *Nal'gieva Kh.V., Kopytov M.A.* Study of the thermolysis products of asphaltenes from the vacuum residue of Usinskoe oil produced in supercritical water // Solid Fuel Chemistry. 2022. V. 56. P. 116–122. https://doi.org/10.3103/S0361521922020070
7. *Hosseinpour M., Soltani M., Noofeli A., Nathwani J.* An Optimization study on heavy oil upgrading in supercritical water through the response surface methodology (RSM) // Fuel. 2020. V. 271. I. 117618. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117618
8. *Eletskii P.M., Sosnin G.A., Zaikina O.O., Kukushkin R.G., Yakovlev V.A.* 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
9. *Eletskii P.M., Mironenko O.O., Kukushkin R.G., Sosnin G.A., Yakovlev V.A.* Catalytic steam cracking of heavy oil feedstocks: a review // Catalysis in Industry. 2018. V. 10. № 3. P. 185–201. https://doi.org/10.1134/S2070050418030042
10. *Chao K., Chen Y., Li J., Zhang X., Dong B.* Upgrading and visbreaking of super-heavy oil by catalytic aquathermolysis with aromatic sulfonic copper // Fuel Processing Technology. 2012. V. 104. P. 174–180. https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.05.010
11. *Sosnin G.A., Zaikina O.O., Eletskii P.M., Yakovlev V.A.* Catalytic steam cracking of vacuum residue in presence of dispersed catalysts based on Mo, Ni, Fe, Co, Al metals // Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering. 2018. V. 329. № 12. P. 145–154. https://doi.org/10.18799/24131830/2018/12/30
12. *Urazov K.K., Sviridenko N.N., Iovik Y.A., Kolobova E.N., Grabchenko M.V., Kurzina I.A., Mukhamatdinov I.I.* Effect of hydrogen-donor of heavy crude oil catalytic aquathermolysis in the presence of a nickel-based catalyst // Catalysts. 2022. V. 12. I. 1154. https://doi.org/10.3390/catal12101154
13. *Vilcaez 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
14. *Sato T., Mori S., Watanabe M., Sasaki M., Itoh N.* Upgrading of bitumen with formic acid in supercritical water // J. of Supercritical Fluids. 2010. V. 55. P. 232–240. https://doi.org/10.1016/j.supflu.2010.07.010
15. *Vakhin A.V., Aliev F.A., Mukhamatdinov I.I., Sitnov S.A., Kudryashov S.I., Afanasiev I.S., Petrashov O.V., Nurgaliev D.K.* Extra-heavy oil aquathermolysis using nickel-based catalyst: some aspects of *in situ* transformation of catalyst precursor // Catalysts. 2021. V. 11. № 2. P. 189. https://doi.org/10.3390/catal11020189
16. *Chen Q., Liu Y., Zhao J.* Intensified viscosity reduction of heavy oil by using reservoir minerals and chemical agents in aquathermolysis // Advanced Materials Research. 2011. V. 236–238. P. 839–843. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.236-238.839
17. *Suwaid M.A., Varfolomeev M.A., Al-Muntaser A.A., Abdaljalil N.I., Djimasbe R., Rodionov N.O., Zinnatullin A., Vagizov F.G.* Using the oil-soluble copper-based catalysts with different organic ligands for in-situ catalytic upgrading of heavy oil // Fuel. 2022. V. 312. I. 122914. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.122914
18. *Petrukhina N.N., Kayukova G.P., Romanov G.V., Tumanyan B.P., Foss L.E., Kosachev I.P., Musin R.Z., Ramazanova A.I., Vakhin A.V.* Conversion processes for high-viscosity heavy crude oil in catalytic and non-catalytic aquathermolysis // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. 2014. V. 50. P. 315–326. https://doi.org/10.1007/s10553-014-0528-y
19. *Кривцов Е.Б., Свириденко Н.Н., Головко А.К.* Инициированный крекинга природного битума для увеличения выхода дистиллятных фракций // Изв. Томского политехнического ун-та. 2013. Т. 323. № 3. С. 37–42.
20. *Дмитриев Д.Е., Головко А.К.* Превращение смол и асфальтенов при термической обработке тяжелых нефтей // Нефтехимия. 2010. Т. 50. № 2. С. 118–125 [*Dmitriev D.E., Golovko A.K.* Transformations of resins and asphaltenes during the thermal treatment of heavy oils // Petrol. Chemistry. 2010. V. 50. P. 106–113. https://doi.org/10.1134/S0965544110020040].
21. *Fedyaeva O.N., Vostrikov A.A.* The products of heavy sulfur-rich oil conversion in a counter supercritical water flow and their desulfurization by ZnO nanoparticles // J. of Supercritical Fluids. 2016. V. 111. P. 121–128. https://doi.org/10.1016/j.supflu.2016.01.020
22. *Hosseinpour M., Fatemi S., Ahmadi S.J., Morimoto M., Akizuki M., Oshima Y., Fumoto E.* The synergistic effect between supercritical water and redox properties of iron oxide nanoparticles for *in situ* catalytic upgrading heavy oil with formic acid. isotopic study // Applied Catalysis B: Environmental. 2018. V. 230. P. 91–101. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.02.030
23. *Chen Y., Wang K., Yang J.-Y., Yuan P.-Q., Cheng Z.-M., Yuan W.-K.* Dealkylation of aromatics in subcritical and supercritical water: involvement of carbonium mechanism // Industrial & Engineering Chemistry Research.

2016. V. 55. P. 9578–9585. https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b02323

24. *Chibiryaev A.M., Kozhevnikov I.V., Martyanov O.N.* Transformation of petroleum asphaltenes in supercritical alcohols – a tool to change H/C ratio and remove S- and N-atoms from refined products // Catalysis Today. 2019. V. 329. P. 177–186. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.10.066
25. *Esfahani F.T., Ehsni M.R., Ivakpour J.* A kinetic model for delayed coking process of Iranian vacuum residues // Petrol. Science and Technology. 2019. V. 37. № 19. P. 2049–2057. https://doi.org/10.1080/10916466.2018.1482323
26. *Кривцов Е.Б., Гончаров А.В.* Влияние добавок стирола на кинетику крекинга компонетнов высокосернистого гудрона // Нефтехимия. 2020. Т. 60. № 3. С. 394–400. https://doi.org/10.31857/S0028242120030119 [*Krivtsov E.B., Goncharov A.V.* Effect of Styrene Additives on the Cracking Kinetics of Components of High-Sulfur Vacuum Residue. // Petrol. Chemistry. 2020. V. 60. P. 358–364. https://doi.org/10.1134/S0965544120030111].
27. *Al-muntaser A.A., Varfolomeev M.A., Suwai, 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. I. 118957. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118957
28. *Sviridenko N.N., Akimov A.S.* Structural changes of asphaltenes during cracking in supercritical water in the presence of disperse catalysts // J. of Supercritical Fluids. 2023. V. 192. I. 105784. https://doi.org/10.1016/j.supflu.2022.105784
29. *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 // J. of Supercritical Fluids. 2016. V. 110. P. 75–82. https://doi.org/10.1016/j.supflu.2015.12.014

НЕФТЕХИМИЯ, 2023, том 63, № 3, с. 401–415

УДК: 544.478.1+547.42+547.729+547.841+665.9

ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ПОЛИЭТИЛЕНИМИНА В КАЧЕСТВЕ ЛИГАНДА В РОДИЙ-КАТАЛИЗИРУЕМОМ ТАНДЕМНОМ ГИДРОФОРМИЛИРОВАНИИ–ГИДРИРОВАНИИ ОЛЕФИНОВ

© 2023 г. Д. Н. Горбунов[1,*], М. В. Ненашева[1], Е. А. Кувандыкова[1], С. В. Кардашев[1], Э. А. Караханов[1]

[1] Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, 119991 Россия
[*]E-mail: gorbunovdn@petrol.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 10 марта 2023 г.
После доработки 27 апреля 2023 г.
Принята к публикации 12 мая 2023

Разработаны три родиевые каталитические системы на основе полиэтиленимина (ПЭИ, PEI), активные в тандемном гидроформилировании–гидрировании непредельных субстратов: гомогенная система с дистилляционным отделением продукта; двухфазная система с распределением продукта и катализатора в неполярную и полярную фазы соответственно; твердый катализатор, полученный из ПЭИ и (3-хлорпропил)триэтоксисилана, отделяемый от смеси продуктов центрифугированием. Для всех систем показана возможность многократного использования в гидроформилировании–гидрировании с частичным сохранением активности в обеих стадиях тандемного процесса. Установлена важная роль метилирования ПЭИ (или его NH- и NH_2-фрагментов в твердом материале) для обеспечения активности систем в гидроформилировании.

Ключевые слова: гидроформилирование, тандемные реакции, восстановительное гидроформилирование, олефины, спирты, синтез-газ, комплексы родия, полиэтиленимин, отделение и рециркуляция катализатора

DOI: 10.31857/S0028242123030103, **EDN:** JCIADO

Тандемная реакция гидроформилирования–гидрирования (восстановительное гидроформилирование, или гидрогидроксиметилирование) – каталитический процесс, позволяющий получать первичные спирты из олефинов. В случае, когда образующиеся в реакции гидроформилирования интермедиаты – альдегиды – гидрируются до спиртов без изменения условий реакции и замены катализатора, реализуется авто-тандемный «*one-pot*»-процесс (схема 1).

В промышленности реализован процесс получения высших первичных спиртов из олефинов на кобальт-фосфиновом катализаторе [1], однако комплексы родия, наиболее активного металла в гидроформилировании, на данный момент не применяются в одностадийном синтезе спиртов. В то же время, известен ряд родиевых каталитических систем, активных не только в гидроформилировании, но и в гидрировании альдегидов в присутствии синтез-газа [2]. В большинстве случаев для этого используются донорные лиганды, повышающие электронную плотность на атоме родия, такие как алифатические фосфины [3] и третичные амины [4]. Фосфиновые лиганды обеспечивают высокую активность и селективность системы в гидроформилировании, однако их недостатками являются токсичность и склонность к окислению в присутствии кислорода воздуха. Последнее свойство у донорных алифатических фосфинов выражено в большей степени, чем у более распространенных в катализе фосфинов с ароматическими заместителями. Эти недостатки сказываются также на

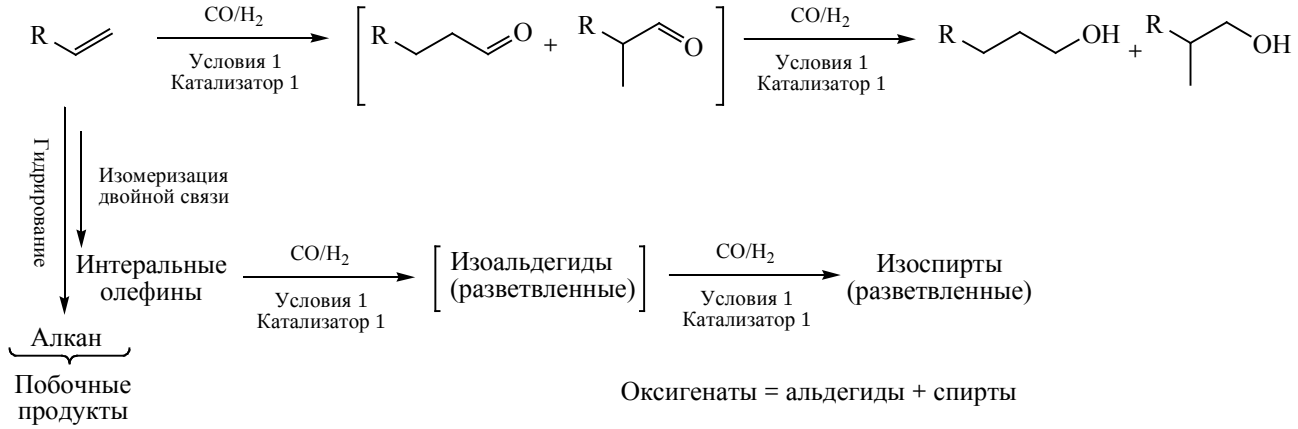

Схема 1. Авто-тандемное гидроформилирование–гидрирование олефинов.

сложности синтеза и эксплуатации, и, следовательно, стоимости фосфиновых лигандов. Третичные амины являются более доступной и экологически безопасной альтернативой, хотя на данный момент их родиевые комплексы характеризуются менее высокой активностью в гидроформилировании по сравнению с фосфорсодержащими аналогами.

Впервые способность систем Rh/NR_3 катализировать тандемное гидроформилирование–гидрирование олефинов была продемонстрирована в 1970-х гг. [5, 6]. В течение следующих двух десятилетий также было создано несколько твердых полимерных катализаторов данного типа [7–11]. В последнее время интерес к таким системам возрастает [12]. Так, два года назад группой немецких ученых проведено подробное исследование связи строения азотсодержащего лиганда и активности его комплекса в тандемном гидроформилировании–гидрировании [13], группа проф. Monflier из Франции активно применяет системы Rh/NR_3 в модификации сложных непредельных субстратов, таких как эфиры непредельных жирных кислот [14–16]. С 2021 г. ведутся разработки двухфазных систем такого типа для тандемного гидроформилирования–гидрирования маслорастворимых субстратов [17–19]; в их числе и работа, выполненная в нашей лаборатории [20]. При участии американских коллег, мы также синтезировали серию твердых родиевых катализаторов на основе гибридных материалов, в которых азотсодержащие полимеры – полиаллиламин и полиэтиленимин – были привиты на мезопористый носитель – оксид кремния [21]. За исключением одной работы, когда реакцию проводили в среде ионных жидкостей [19], в упомянутых исследованиях высоких показателей активности системы в гидроформилировании–гидрировании удавалось достичь только при большом избытке третичных атомов азота относительно атомов родия. Это обстоятельство задает направление для разработки новых каталитических систем, в которых принципиальна высокая концентрация NR_3-групп для создания необходимого микроокружения родия.

Настоящая работа посвящена исследованию потенциала использования полиэтиленимина в родиевых системах для тандемного гидроформилирования–гидрирования. Полиэтиленимин (ПЭИ) производится в промышленных масштабах для применения в изготовлении бумаги, ПАВ, косметики, эпоксидных и полиуретановых смол и др. [22, 23]. Он характеризуется высокой концентрацией азотных центров, в т.ч. доступных для модификации. В работе показано, что родиевые каталитические системы на основе ПЭИ могут быть успешно применены для восстановительного гидроформилирования в условиях как гомогенного, так и двухфазного катализа. Кроме того, продемонстрирована возможность создания нового твердого гибридного катализатора на основе ПЭИ с высоким содержанием третичных атомов азота. Подходы к созданию различных типов каталитических систем направлены на реализацию разных способов отделения и рециркуляции катализатора в зависимости

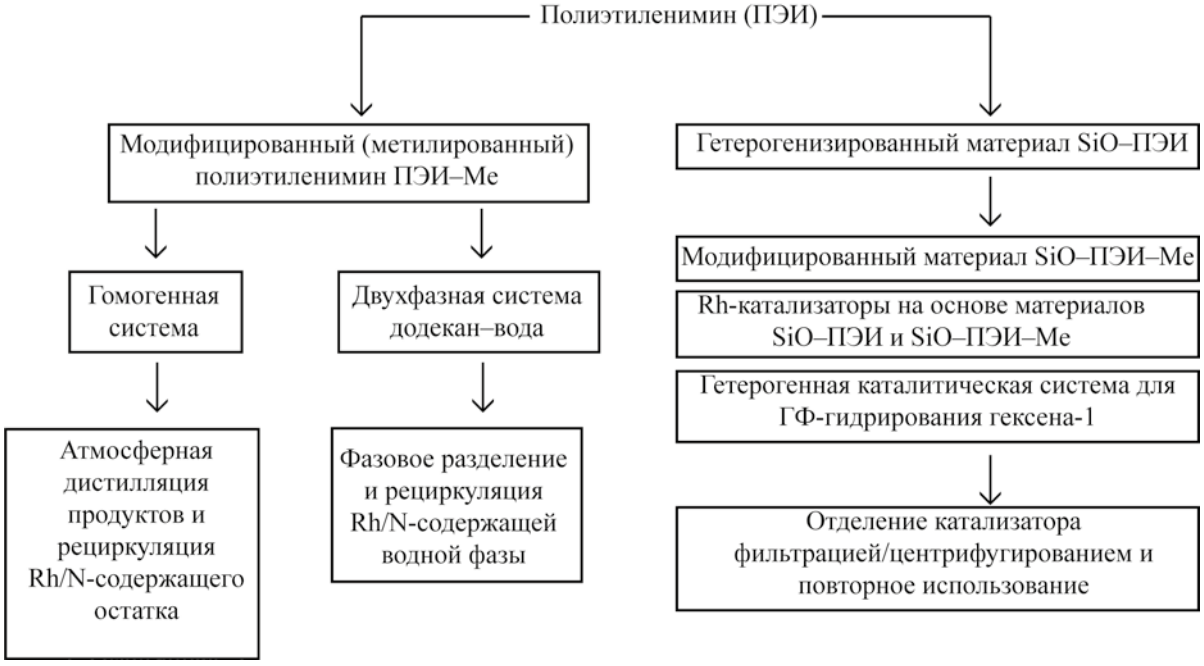

Схема 2. Подходы к созданию каталитических систем на основе полиэтиленимина и способы их отделения и рециркуляции.

от тех требований, которые накладывает использование субстратов с разной молекулярной массой [24]. Так, для короткоцепочечных ($<C_5$) олефинов это дистилляционное отделение продуктов с рециркуляцией тяжелого остатка, для олефинов с длиной цепи $>C_5$ это может быть превращение в двухфазных системах или на гетерогенизированном катализаторе (схема 2).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

В работе использованы: гексен-1 (98%, «Merck»), октен-1 (98%, «Aldrich»), циклогексен (99%, «Sigma-Aldrich»), стирол («Merck»), тримеры пропилена (смесь изомеров, «Нижнекамскнефтехим»), разветвленный ПЭИ (среднечисловая молекулярная масса 600 а.е.м., среднемассовая молекулярная масса 800 а.е.м., «Sigma-Aldrich»), муравьиная кислота (95%, «Sigma-Aldrich»), водный раствор формальдегида (37%-ный, «Sigma-Aldrich»), (3-хлорпропил)триэтоксисилан (95%, «Sigma-Aldrich»), водный раствор аммиака (25%-ный, ч.д.а, ООО «КомпонентРеактив»), толуол (х.ч., ООО «КомпонентРеактив»), додекан (99%, «Merck»), гидроксид натрия (ч.д.а., «Химмед»), *н*-гептан (ч., ООО «КомпонентРеактив»), хлористый метилен (х.ч., ООО «КомпонентРеактив»).

Подготовка растворителей была выполнена по стандартным методикам.

Синтез ацетилацетонатодикарбонила родия $Rh(acac)(CO)_2$ проводили по известной методике [27] из хлорида родия(III) $RhCl_3 \cdot 4H_2O$ (ОАО Аурат).

Синтез ПЭИ–Me и Rh/ПЭИ–Me

Методики метилирования ПЭИ была разработана на основе методиеи, приведенной в работе [28]. К 5 г ПЭИ-600 добавляли 20 мл формальдегида (37%-ный водный раствор.) и 20 мл муравьиной кислоты. Смесь перемешивали при кипячении с обратным холодильником в течение 8 ч, далее 16 ч – при комнатной температуре. После завершения реакции к полученной смеси добавляли избыток водного раствора NaOH. Полученную смесь,

приобретавшую оранжевый цвет, переносили в делительную воронку и оставляли на сутки, в результате чего происходило расслоение смеси. Верхний слой (вязкую жидкость оранжевого цвета) – продукт реакции – отделяли от водной фазы. Выход ПЭИ–Me составил 4.5 г.

Для опытов по гидроформилированию–гидрированию гексена-1 в двухфазных условиях, а также по гидроформилированию–гидрированию других субстратов проводили предформирование раствора ацетилацетоната дикарбонила родия в метилированнном ПЭИ. Для этого 1.2 г полученного ПЭИ–Me перемешивали с 10 мг $Rh(acac)(CO)_2$ при 65°C в течение 2 ч. В результате $Rh(acac)(CO)_2$ полностью растворялся, и образовывался вязкий темно-оранжевый раствор. В остальных экспериментах с участием ПЭИ и ПЭИ–Me полимер и $Rh(acac)(CO)_2$ загружали в реактор поочередно.

Синтез материалов SiO–ПЭИ и SiO–ПЭИ–Me и катализаторов на их основе

Для синтеза материала SiO–ПЭИ адаптировали методики, приведенные в работах [29, 30]. 1.5 мг ПЭИ-600 и 1.15 г триэтаноламина растворяли в 20 мл этанола. В другой колбе 4 мл (3-хлорпропил)триэтоксисилана растворяли в 25 мл этанола. Далее это т раствор прикапывали к раствору ПЭИ-600 при перемешивании. Смесь кипятили 12 ч, далее отгоняли этанол на роторном испарителе. В оставшуюся вязкую массу добавляли 15 мл водного раствора аммиака (25%-ного) и перемешивали при комнатной температуре в течение 1.5 ч, после чего упаривали на роторном испарителе. Полученное твердое вещество желтого цвета растирали в ступке, перемешивали с этанолом при нагревании (60°C) в течение 2 ч, отделяли промывочный раствор на центрифуге и повторяли промывку. При помощи свежей порции этанола твердое вещество переносили в колбу и сушили сначала на роторном испарителе, затем в муфельной печи 6 ч при температуре 90°C. После двукратной промывки и просушки был получен бледно-желтый сыпучий порошок SiO–ПЭИ массой 2.1 г

Для синтеза SiO–ПЭИ–Me в круглодонную колбу загружали 300 мг SiO–ПЭИ, 3 мл 37%-ного водного раствора формальдегида и смесь 3 мл муравьиной кислоты с 0.3 мл воды. Смесь кипятили в течение 7 ч, затем перемешивали без нагревания 12 ч. Твердое вещество отделяли центрифугированием и промывали метанолом при нагревании (60°C, два раза по 2 ч), заливали хлористым метиленом, переносили в круглодонную колбу и сушили на роторном испарителе. Масса полученного белого порошка SiO–ПЭИ–Me составила 295 мг. Изучение состава и строения материалов SiO_2–ПЭИ и SiO_2–ПЭИ–Me проводили методами ИК-спектроскопии и элементного анализа.

Нанесение родия на материалы SiO–ПЭИ и SiO–ПЭИ–Me проводили следующим образом: в круглодонную колбу загружали 250 мг материала, 25 мг $Rh(acac)(CO)_2$ и 5 мл хлористого метилена; смесь перемешивали при комнатной температуре 24 ч, дважды промывали толуолом (по 2 мл) и сушили на роторном испарителе. В случае SiO–ПЭИ порошок приобретал бледно-зеленый, а в случае SiO–ПЭИ–Me – ярко-желтый цвет. Массы порошков составили 237 и 245 мг, соответственно.

Каталитические эксперименты

Каталитические эксперименты по гидроформилированию–гидрированию жидких субстратов проводили в кварцевых пробирках, в которые загружали необходимые реагенты и магнитный якорь. После этого пробирки помещали в автоклав и закрывали его. В опытах по гидроформилированию–гидрированию этилена растворитель, фазу Rh/ПЭИ и магнитный якорь загружали непосредственно в автоклав. Автоклавы продували синтез-газом, далее закачивали необходимое его количество (и, при необходимости, этилен, измеряя разницу в массе автоклава до и после его загрузки) и вели реакцию при перемешивании 700 об/мин и определенной температуре. После охлаждения и разгерметизации автоклава к реакционной смеси добавляли внутренний стандарт (если не указано другое) и перемешивали смесь около 30 с. В качестве внутренних стандартов использовали *н*-гептан (для определения пропанола-1, пропаналя, углеводородов C_6) и *н*-додекан (для гептанола-1 и гептаналя). После этого смесь анализировали методом ГЖХ.

В экспериментах по изучению стабильности катализаторов опыты проводили в различных условиях в зависимости от типа каталитической системы.

Гомогенную смесь после гидроформилирования–гидрирования этилена оставляли в автоклаве, который подсоединяли к термостату, заполненному силиконовым маслом. К автоклаву впоследствии через переходник присоединяли дефлегматор, соединенный с прямым холодильником. Перегонку вели токе аргона при температуре 130°C до тех пор, пока в автоклаве оставалось около 20% от исходного объема жидкости. Оставшуюся жидкость и дистиллят анализировали методом ГЖХ. После этого к остатку добавляли толуол до общего объема 10 мл, автоклав закрывали, продували синтез-газом и закачивали новые порции синтез-газа и этилена. В случае двухфазной системы *н*-додекан–вода/ПЭИ смесь отстаивали в кварцевой пробирке до спадания образующейся пены и полного расслоения (около 1 ч); верхний органический слой отделяли, добавляли новую порцию *н*-додекана и гексена-1, помещали пробирку в автоклав и проводили следующую реакцию.

При испытаниях в присутствии твердых катализаторов реакционную смесь подвергали центрифугированию, жидкость декантировали, а катализатор промывали толуолом (2 мл), снова центрифугировали и декантировали. После этого для проведения следующей реакции добавляли новые порции толуола и гексена-1.

Приборы и оборудование

Анализ жидких продуктов методом ГЖХ осуществляли на хроматографе «Хромос» с пламенно-ионизационным детектором, капиллярной колонкой длиной 50 м, заполненной фазой DB-5, при программировании температуры от 60 до 230°C; газ-носитель – гелий.

Спектры ЯМР ^{1}H регистрировали на приборе Varian XL-400 с рабочей частотой 400 МГц. Определение N, H и C в образцах SiO–ПЭИ и SiO–ПЭИ–Me проводили с помощью универсального элементного CHNOS-анализатора Vario MICRO cube. Для анализа брали навеску образца 0.8–1.0 мг, которую сжигали при температуре 950ºC в потоке гелия как транспортного газа; при этом в момент вспышки пробы, находящейся в оловянной лодочке, в кислороде достигается температура 1800ºC.

Газообразные продукты деструкции (азот, углекислый газ, вода) разделяли на термодесорбционной колонке прибора в потоке гелия и детектировали с помощью катарометра. Расчет содержания C, H и N производили автоматически по программе прибора с учетом предварительно установленных по стандартным образцам калибровочных коэффициентов.

Спектрофотометрическое определение кремния осуществляли на приборе Cary-100 в виде синего кремнемолибденового комплекса. Площадь поверхности была определены на приборе Gemini VII 2390 (V1.02t) фирмы Micromeritics по стандартной методике. Перед анализом образец дегазировали в течение 12 ч при температуре 120°C и давлении 3×10^{-4} МПа.

Изотермы адсорбции и десорбции регистрировали при температуре 77 K. Расчет проводили с использованием стандартного программного обеспечения. Удельную площадь поверхности рассчитывали по модели Брунауэра–Эммета–Тэллера (BET) при относительном парциальном давлении $P/P_0 = 0.2$.

Анализ носителей методом ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием был выполнен на приборе Nicolet IR2000 (Thermo Scientific) с использованием метода многократного нарушенного полного внутреннего отражения при помощи приставки Multireflection HATR, содержащей кристалл ZnSe 45° для различных диапазонов длин волн с разрешением 4 нм. Количественное определение родия в образцах SiO–ПЭИ/Rh и SiO–ПЭИ–Me/Rh было выполнено методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ICP AES) с помощью прибора ICPE-9000 фирмы SHIMADZU.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Разветвленный ПЭИ со средней молекулярной массой 600 а.е.м. представляет собой умеренно-вязкую жидкость. В структуре разветвленного полимера присутствует некоторое количество третичных атомов азота, поэтому мы предположили, что ПЭИ может выступать в качестве лиганда в тандемном гидроформилировании–гидрировании. Однако после трехчасового воздействии синтез-газа ($CO:H_2 = 1:1$, 5.0 МПа) на гексен-1 (0.5 мл) в присутствии 5 мг ПЭИ-600 и 2 мг ацетилацетоната дикарбонила родия (100°C, растворитель толуол)

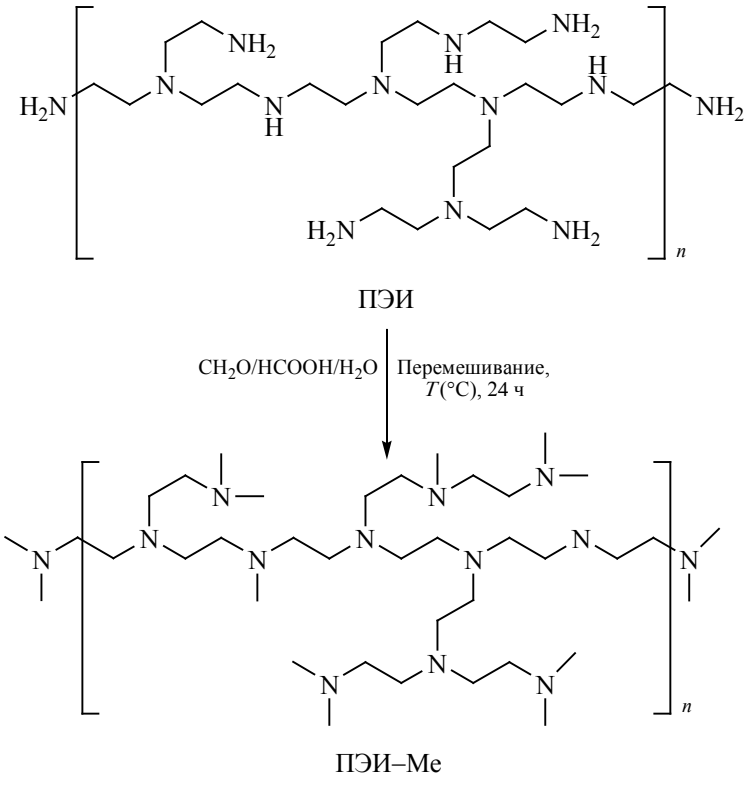

Схема 3. Модификация NH_2-групп ПЭИ-600 с получением метилированного производного ПЭИ–Me.

методом ГЖХ были обнаружены лишь следовые количества альдегидов и интернальных гексенов, основная же масса гексена-1 не претерпела превращений. При этом в аналогичных условиях без добавления ПЭИ реакции гидроформилирования и изомеризации проходят достаточно активно и выход альдегидов после трех часов реакции составляет 98% с соотношением продуктов *н*:*изо* = 0.9 (здесь и далее указано отношение суммы количеств гептанола-1 и гептаналя к сумме количеств разветвленных спиртов и альдегидов). Эти данные указывают на то, что ПЭИ даже в небольших количествах (5 мг), по-видимому, связывает родий слишком прочно, чтобы в условиях реакции из него могли образовываться активные в гидроформилировании гидридокарбонильные комплексы. Основываясь на литературных данных [6, 13], а также на предыдущем опыте работы с азотсодержащими материалами в нашей лаборатории [21], мы предположили, то увеличивать активность можно посредством модификации ПЭИ метильными группами, увеличив, таким образом, количество третичных атомов азота и изменив пространственное окружение родия в каталитической системе.

Модификацию ПЭИ проводили по реакции Эшвайлера–Кларка взаимодействием полимера со смесью формальдегида и муравьиной кислоты (схема 3).

Полученную фазу после отделения исследовали методом спектроскопии ЯМР. Спектры исходного ПЭИ-600 и полученного ПЭИ–Me представлены на рис. 1.

В спектре исходного ПЭИ-600 протоны аминогрупп не проявляются из-за сильного взаимодействия с растворителем; в спектре ПЭИ–Me видны принципиальные изменения в сравнении с исходным образцом: в области 2.07 м.д. имеются сигналы протонов метильных групп, связанных с атомами азота. Соотношения интегральных интенсивностей сигналов метильных и метиленовых групп макромолекулы близко к 1:1, что подтверждает успешную модификацию ПЭИ. Кроме

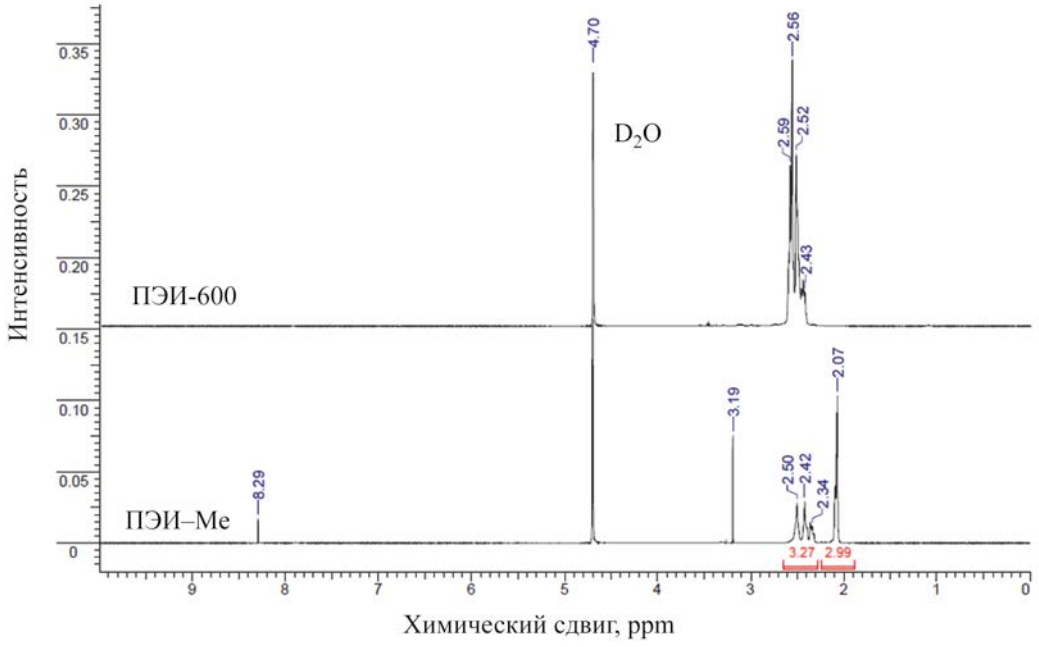

Рис. 1. Спектры ^{1}H ЯМР в D_2O ПЭИ-600 до и после метилирования.

того, в спектре содержатся сигналы при 8.29 и 3.19 м.д. Чтобы сделать более обоснованные предположения о природе этих сигналов, дополнительно были зарегистрированы спектры ЯМР ^{13}C ПЭИ и ПЭИ–Me в D_2O. После метилирования в спектре ^{13}C появляется новый сигнал при 170.37 м.д. Этот сигнал и сигнал при 8.29 м.д. в ^{1}H спектре, согласно литературным данным, соответствуют формиат-аниону [25]. Сигнал при 3.19 м.д. в таком случае можно отнести к протонам при соседних с протонированными атомами азота атомах углерода в полимере ($R–C\underline{\mathbf{H}}_2–NH^+R_2$). Предположительно, несмотря на обработку избытком щелочи, некоторое количество аминогрупп в метилированном полимере остается в виде формиата. Интегральные интенсивности сигналов протона формиата и остальных протонов соотносятся как 1:125, что свидетельствует о сравнительно небольшой доле протонированных аминогрупп: учитывая нерегулярность строения разветвленного ПЭИ, нижнюю границу этого отношения в случае связывания всех атомов азота с муравьиной кислотой можно грубо оценить как 1:8–1:9. Тем не менее, представляется вероятным, что присутствие ионных фрагментов в полимерной молекуле способствует достаточно высокой растворимости ПЭИ–Me в воде, которая была необходима при проведении опытов в условиях двухфазного катализа (см. далее). Так, при добавлении раствора щелочи в D_2O в ампулу для ЯМР-спектроскопии, содержащую раствор ПЭИ–Me в D_2O, мы наблюдали частичное выделение полимера в отдельную фазу. Таким образом, для получения стабильных двухфазных систем желательно частичное сохранение формиат-анионов в структуре макромолекулы.

Полученный ПЭИ–Me был испытан в реакции тандемного гидроформилирования–гидрирования гексена-1 в условиях, аналогичных опыту с ПЭИ. Результаты представлены в табл. 1.

Интересно (см. табл.1), что добавление ПЭИ–Me даже в пятидесятикратно большем количестве не уменьшало конверсию гексена-1 так же критически, как добавление ПЭИ. Масса введенного ПЭИ–Me практически не влияла на конверсию гексена-1. Ее влияние на выход оксигенатов (т.е., на эффективность системы в реакции гидроформилирования) также невелико: он изменяется в пределах 50–62% без явных закономерностей. В то же время, количество добавленного ПЭИ–Me явно коррелирует с выходом спиртов C_7: значения этой величи-

Таблица 1. ПЭИ–Me в реакции гидроформилирование–гидрирование гексена-1 в гомогенных условиях

m(ПЭИ–Me), мг	Конверсия гексена-1, %	Выход оксигенатов, %	Выход спиртов C_7, %	Отношение *н :изо**
–	99	98	0	0.9
5	95	62	2	1.5
50	95	50	5	2.1
150	99	59	13	1.9
250	97	59	28	1.6

Условия: $Rh(acac)(CO)_2$ 2.0 мг, толуол 2.5 мл, гексен-1 0.5 мл; 100°C, давление синтез-газа 5.0 МПа, $CO:H_2$ = 1:1; 3 ч

*Здесь и далее указано отношение суммы количеств гептанола-1 и гептаналя к сумме количеств разветвленных спиртов и альдегидов.

ны практически линейно растут с ростом количества полимера в исследуемом диапазоне значений. Обнаружено, что после реакции в смеси образуется темный мелкодисперсный осадок. При больших загрузках ПЭИ–Me (150–200 мг) полимер также склонен образовывать отдельную вязкую фазу, которая оказалась водорастворимой. Этот факт послужил основанием для попытки использования каталитической системы Rh/ПЭИ–Me в условиях двухфазного катализа, о чем будет подробно рассказано ниже.

Гидроформилирование–гидрирование этилена в гомогенных условиях с дистилляцией продуктов и рециркуляцией катализатора

Основное преимущество ПЭИ перед низкомолекулярными аминами-лигандами для тандемной реакции гидроформилирования–гидрирования состоит в том, что при дистилляционном отделении продуктов реакции от катализатора исключено попадание амина в смесь продуктов-оксигенатов, т.к. полимер, в отличие от низкомолекулярных аминов, нелетуч. В связи с этим, мы предположили, что нелетучий полимерный азотсодержащий лиганд наиболее интересно использовать для гидроформилирования–-гидрирования этилена с последующим дистиляционным отделением C_3-оксигенатов. В добавление к тому, что для них дистилляция, очевидно, является самым простым способом отделения, в гидроформилировании этилена в силу симметрии молекулы не приоритетна региоселективность катализатора, которая на данный момент является слабой стороной систем Rh/третичный амин.

С целью установления возможности такого применения каталитической системы Rh/ПЭИ–Me была проведена серия экспериментов по гидроформилированию–гидрированию этилена с дистилляционным отделением продуктов реакции и последующим повторным использованием родиевого комплекса.

Фотография установки для дистилляции продуктов реакции и результаты трех последовательных опытов представлены на рис. 2.

Система оказалась активной как в гидроформилировании этилена, так и в гидрировании пропаналя, что характерно не для всех систем типа Rh/третичный амин, активных в обеих стадиях в случае жидких непредельных субстратов [21]. Общий выход оксигенатов сохранялся на одном уровне (около 10 ммоль), что с учетом характерных для использованного оборудования материальных потерь легколетучих соединений, а также высокой погрешности взвешивания этилена, соответствует практически полной конверсии этилена в оксигенаты (порядка 90–99%). Таким образом, нижняя оценка активности системы в гидроформилировании характеризуется значением TOF 200 $ч^{-1}$. Выход пропанола-1 в первой реакции был выше, чем во второй, однако не снизился при третьем использовании, составив 3 ммоль за 3 ч, что соответствует значению TOF около 60 $ч^{-1}$.

Хроматограммы дистиллята и остававшейся в автоклаве после отгонки жидкости свидетельствуют о том, что продукты оксосинтеза и внутренний стандарт целиком отгонялись перед началом нового цикла, что исключает накопление продуктов от опыта к опыту. Кроме того, нагрев не приводит к

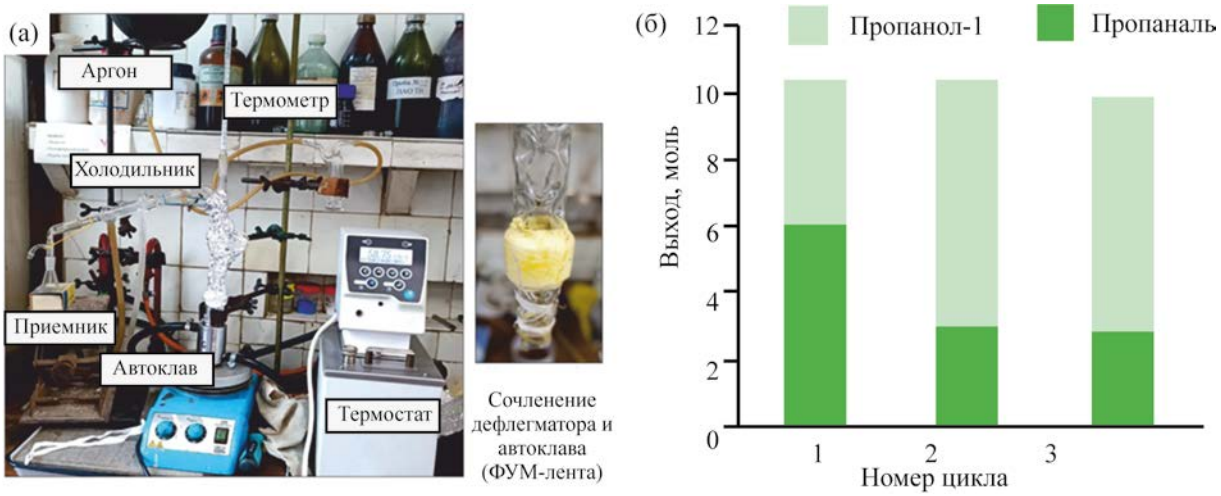

Рис. 2. Гидроформилирование–гидрирование этилена с дистилляционным отделением катализатора: а – установка дистилляции продуктов восстановительного гидроформилирования; б – результаты повторных каталитических испытаний фазы Rh/ПЭИ–Me после дистилляции. *Условия реакции:* раствор Rh/ПЭИ–Me 500 мг, толуол 9.5 мл, этилен 0.55 МПа (0.3 г, 0.0107 моль), 100°C, давление синтез-газа 5.45 МПа, $CO:H_2$ = 1:1, общее давление 6.0 МПа, 3 ч.

протеканию новых реакций, таких как альдольная конденсация пропаналя, т.к. тяжелых продуктов в обеих жидкостях обнаружено не было. Несмотря на некоторое снижение выхода пропанола-1 после первого цикла, возможность многократного использования системы Rh/ПЭИ–Me с частичным сохранением активности в тандемной реакции гидроформилирования–гидрирования этилена с дистилляционным отделением продуктов была убедительно продемонстрирована.

Другие субстраты

В табл. 2 приведены данные хроматографического анализа реакционных смесей после экспериментов с другими субстратами. Данные представлены в виде распределения площадей пиков на хроматограммах, поскольку градуировочных зависимостей для каждого из субстратов относительно внутреннего стандарта не строилось. Согласно им, на качественном уровне можно утверждать, что из всех представленных субстратов, включая ароматический и интернальный олефины, возможно получение соответствующих спиртов. Внутренние двойные связи циклогексена, по-видимому, гидроформилируются медленнее терминальных. В случае октена-1, так же как для гексена-1, наблюдалось формирование изомерных октенов и их гидроформилирование. В жестких условиях и при увеличенном времени реакции удалось получить спирты даже из такого сложного субстрата как промышленная смесь тримеров пропилена, в которой

Таблица 2. Гидроформилирование–гидрирование непредельных субстратов на Rh/ПЭИ–Me

Субстрат	Доля субстрата	Доля оксигенатов	Доля спиртов	Отношение *н*/*изо*
Октен-1	<0.1	0.77	0.11	1.5
Стирол	0.39	0.61	0.11	0.5
Циклогексен	0.85	0.15	0.02	–
Тримеры пропилена*	0.61	0.39	0.09	н/д

Условия реакций: раствор Rh/PEI-Me 50 мг, толуол 2 мл, субстрат 1.9 ммоль, 100°C, давление синтез-газа 5.0 МПа, $CO:H_2$ = 1:1, 4 ч.

* Раствор Rh/ПЭИ в 100 мг, тримеры пропилена 0.5 мл, толуол 3.5 мл, 125°C, 7.0 МПа, $CO:H_2$ = 1:1, 24 ч, автоклав объемом 20 мл.

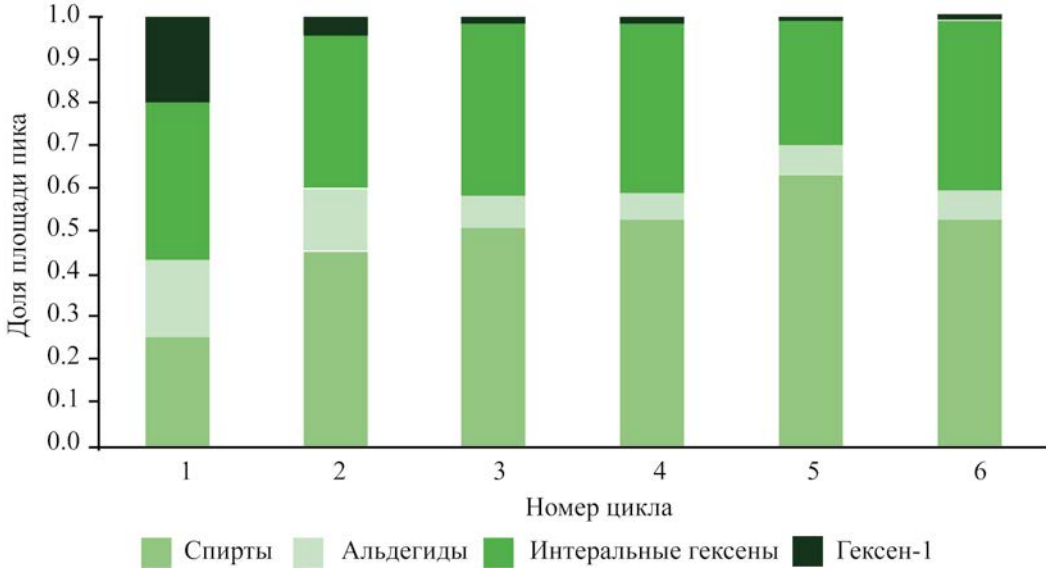

Рис. 3. Гидроформилирование–гидрирование гексена-1 в двухфазной системе додекан-вода с рециркуляцией Rh-содержащей водной фазы. *Условия:* раствор Rh/PEI-Me 250 мг, вода 1.25 мл, гексен-1 0.3 мл, додекан 1.5 мл, 100°C, давление синтез-газа 5.0 МПа, $CO:H_2 = 1:1$, 3 ч.

содержится большое разнообразие углеводородов C_9, в т.ч. разветвленных и интернальных. В ходе тандемной реакции также образуются сложные смеси различных альдегидов и спиртов.

Гидроформилирование–гидрирование в системе Rh/PEI-Me в условиях двухфазного катализа

Как было отмечено выше, при некоторых составах реакционных смесей (как правило, при большом количестве ПЭИ–Me и в отсутствие более полярных низших спиртов и альдегидов, таких как пропанол-1 и пропаналь) после реакции полимер имеет склонность агрегироваться в отдельную вязкую фазу, причем это не сопровождается заметным снижением выходов целевых продуктов. Следовательно, интерес представляет создание эффективной двухфазной каталитической системы на основе метилированного полиэтиленимина. Двухфазная система с фосфиновым лигандом – натриевой солью трифенилфосфин-3,3′,3″-трисульфоновой кислоты – успешно применяется в промышленном гидроформилировании пропилена [26]. Системы такого типа характеризуются легкостью отделения катализатора от продуктов реакции, для которого не требуется ни нагревания, ни введения дополнительных реагентов – оно происходит за счет простого расслоения двух жидких фаз после окончания перемешивания. Ранее нашей группой была разработана двухфазная система типа Rh/третичный амин, активная в тандемном гидроформилировании–гидрировании непредельных субстратов [20]. В наиболее эффективном и стабильном варианте, неполярная фаза, содержащая субстрат и продукты реакции, была образована додеканом, а полярная – триэтаноламином, в котором предварительно растворяли родиевый прекурсор. В случае метилированного полиэтиленимина, аналогичный вариант оказался менее предпочтительным из-за физических характеристик полимерной фазы: она имеет склонность после реакции оседать на стенках реакционного сосуда и агрегируется отдельными частями. Поэтому в настоящей работе было решено использовать систему *н*-додекан–вода/ПЭИ–Me. Для двухфазных реакций использовали тот же раствор $Rh(acac)(CO)_2$ в ПЭИ–Me, что и для гомогенных реакций с этиленом.

Была проведена серия экспериментов с целью установления возможности многократного использования полярной родийсодержащей фазы в системе додекан–вода/ПЭИ–Me. На рис. 3 показаны

результаты хроматографического анализа неполярных реакционных фаз. В этой серии экспериментов оценивали распределение площадей хроматографических пиков продуктов реакции без добавления внутреннего стандарта. После последней реакции смесь проанализировали с добавлением внутренних стандартов (гептан для определения гексенов и октанол-1 для определения оксигенатов), в результате чего было установлено, что в верхней фазе гексены и C_7-оксигенаты присутствуют в количестве около 75% от исходного количества гексена-1. Порядка 10% продуктов реакции также обнаружено посредством экстракции продуктов из водной фазы 2.5 мл чистого додекана, причем более 95% из них приходится на спирты. Не исключено, что оставшаяся часть не только составляет механические потери, но и в некоторой степени продолжает удерживаться полимерсодержащей водной фазой. Тем не менее, установлено, что бо́льшая часть продуктов реакции (и непрореагировавшего субстрата) содержится именно в неполярной фазе, поэтому данные по распределению площадей пиков могут служить для приблизительной оценки стабильности системы.

Двухфазная система продемонстрировала достаточно высокую активность как в гидроформилировании, так и в гидрировании, причем выходы обеих стадий возросли от первого ко второму использованию родийсодержащей фазы. Вероятно, в ходе первого цикла происходит образование активной формы родия, которая по крайней мере частично сохраняется при охлаждении и разгерметизации автоклава до следующей реакции. Далее содержание как спиртов, так и альдегидов в смеси продуктов изменяется незначительно. В предыдущей работе с триэтаноламином [20] мы наблюдали схожие тенденции.

Для оценки степени вымывания родия в органическую фазу, отобранную после пятого цикла, добавили 0.5 мл октена-1 и перемешивали ее в условиях реакции (5.0 МПа синтез-газа и 100°C) в течение получаса. Конверсия октена-1 составила всего 4%, выход альдегидов – около 1%. Для сравнения был проведен аналогичный опыт с раствором 0.25 мг $Rh(acac)(CO)_2$ в 1.8 мл додекана, что соответствует 12% от количества родия, первоначально содержавшегося в полярной фазе в двухфазной системе. В этом случае конверсия октена-1 достигла 98% с выходом альдегидов 58%. Эти данные позволяют сделать вывод, что родий вымывается в неполярную фазу в небольших количествах, существенно менее 10% за цикл, что соответствует стабильности каталитических результатов при многократном использовании.

Хроматографические данные (также в долях от общей площади пиков), описывающие ход реакции во времени, приведены на рис. 4. Поскольку в предыдущей серии опытов показано, что активность системы в первом каталитическом испытании отличается от активности в последующих, временная зависимость состава смеси изучалась на примере повторного (второго) использования водной фазы в реакции гидроформилирования–гидрирования.

Альдегиды и их производные спирты начинают образовываться с первого часа реакции. Максимальное содержание альдегидов в смеси фиксируется после 3 ч реакции. Преимущественно образуются гептаналь и 2-метилгексаналь, которые далее вступают в реакцию гидрирования, при этом гептаналь превращается в спирт быстрее, чем более стерически затрудненный 2-метилгексаналь. Также наблюдалось образование небольшого количества 2-этилпентаналя из гексена-2, который практически не вступал в реакцию гидрирования и оставался в смеси до окончания 18-часового эксперимента.

Использование полиэтиленимина для создания новых твердых катализаторов гидроформилирования–гидрирования

Ранее нами [21] был получен родиевый катализатор на основе гибридного материала WP-1, синтезированного коллегами из Университета Монтаны. Он оказался активен в тандемном гидроформилировании–гидрировании олефинов, однако быстро терял свою гидрирующую способность. Материал WP-1 был получен посредством прививания полиэтиленимина на готовую силикатную матрицу. В настоящей работе мы синтезировали новый гибридный материал, используя другую последовательность стадий. Сначала проводили реакцию ПЭИ с $(EtO)_3Si(CH_2)_3Cl$, в результате которой происходило связывание кремнийсодержащего фрагмента с ПЭИ, а далее, посредством гидролиза и последующего удаления воды на роторном испарителе, – формирование связей Si–O–Si, что приво-

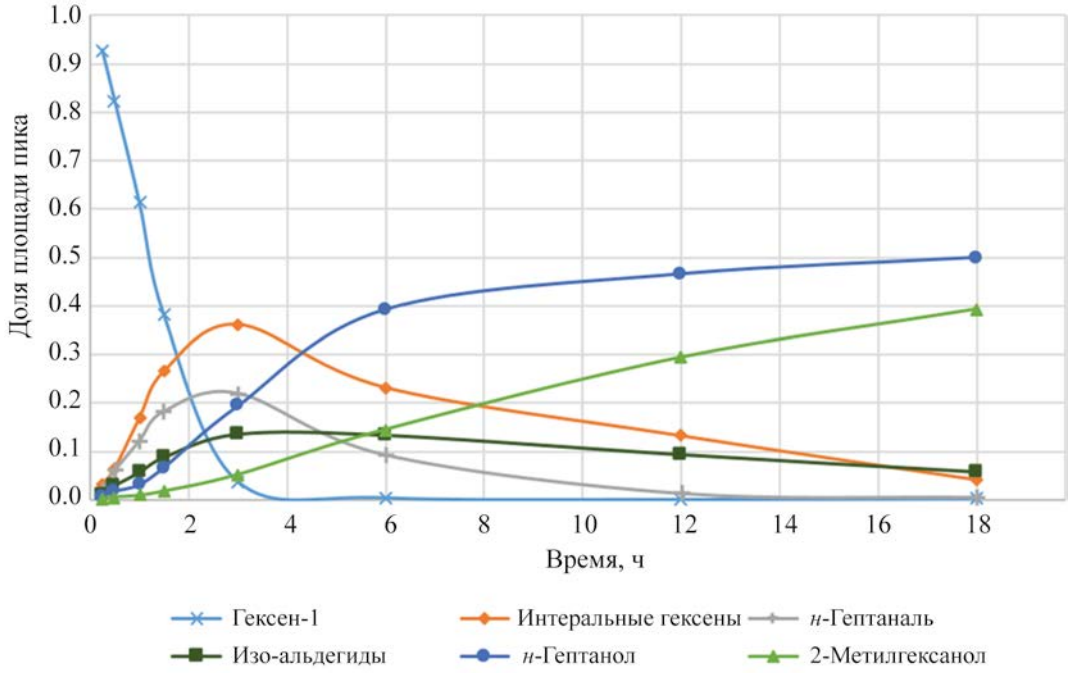

Рис. 4. Зависимость конверсии гексена-1 и выхода продуктов реакции гидроформилирования–-гидрирования от времени. *Условия:* раствор Rh/ПЭИ–Me 250 мг + вода 1.25 мл (фаза предварительно использована в одной реакции в условиях, как на рис. 3), гексен-1 0.5 мл, додекан 1.5 мл, 100°C, давление синтез-газа 5.0 МПа, $CO:H_2$ = 1:1; для каждой точки по оси времени реакцию останавливали, производили отбор пробы для ГХ-анализа, затем продолжали реакцию.

дило к образованию твердого гибридного материала SiO–ПЭИ. Такая процедура обеспечивает более высокое содержание полимерной фазы в материале (по сравнению с постсинтетической иммобилизацией ПЭИ) что важно для формирования более стабильного микроокружения атомов родия. Данные элементного анализа подтвердили, что в материале SiO–ПЭИ содержится как азот (массовая доля 8.85%), так и кремний (16.12%). Отношение количеств азота и кремния составляет приблизительно 1.1, что почти в два раза меньше, чем во взятых для синтеза количествах ПЭИ и $(EtO)_3Si(CH_2)_3Cl$. Тем не менее, содержание азота в SiO–ПЭИ в два раза больше, чем в материале WP-1, что указывает на целесообразность выбранной стратегии синтеза; массовые доли углерода и водорода составили 31.03 и 6.65%, соответственно. Исходя из опыта работы с WP-1, а также с ПЭИ в гомогенной среде, мы произвели метилирование полученного материала по реакции Эшвайлера–Кларка (метилированный материал SiO–ПЭИ–Me). ИК-спектры SiO–ПЭИ и SiO–ПЭИ–Me представлены на рис. 5.

Полосы в области 1000–1100 $см^{-1}$ соответствуют колебаниям связей Si–O–Si, сигналы при 2500–3000 $см^{-1}$ и 1400 $см^{-1}$ – связям C–H в полимерных фрагментах материалов. После метилирования появляется небольшой сигнал в области 1370–1380 $см^{-1}$, который свидетельствует о появлении новых метильных групп. Также возникают новые полосы в области колебаний, характерных для карбонильных соединений – 1600–1700 $см^{-1}$, вероятно, их присутствие связано с остатками формальдегида и формиат-анионов после процедуры метилирования смесью $CH_2O/HCOOH$.

Для получения катализаторов SiO–ПЭИ–Rh и SiO–ПЭИ–Me–Rh на материалы SiO–ПЭИ и SiO–ПЭИ–Me наносили родий из раствора $Rh(acac)(CO)_2$ в хлористом метилене. Однако атомно-эмиссионная спектрометрия показала, что в полученных катализаторах массовые доли родия различаются более чем в 10 раз: они составили 0.37 и 3.86% для катализаторов на основе SiO–ПЭИ и SiO–ПЭИ–Me, соответственно. С этим связана и разница в их каталитической активности (табл. 3):

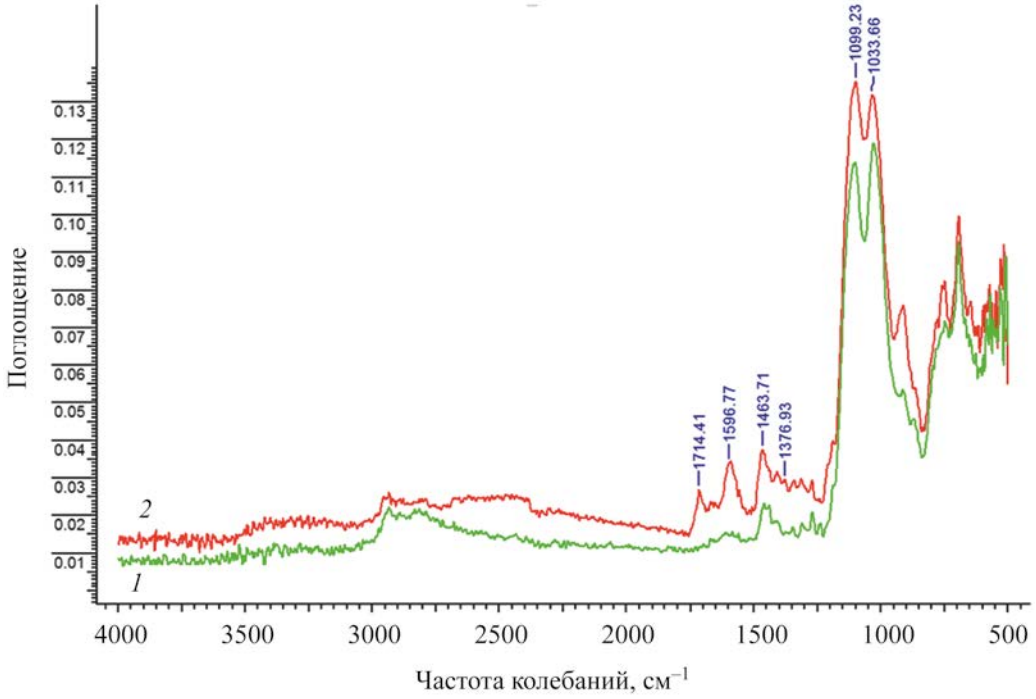

Рис. 5. ИК-спектры материалов SiO–ПЭИ (*1*) и SiO–ПЭИ–Me (*2*).

для SiO–ПЭИ/Rh конверсия гексена-1 за 4 ч реакции составила около 3% и не возросла при повторном применении катализатора, тогда как SiO–ПЭИ–Me/Rh оказался достаточно активен как в изомеризации гексена-1, так и в тандемном гидроформилировании–гидрировании. Учитывая данные гомогенного катализа с ПЭИ при одинаковой загрузке родия, можно предположить, что и в случае твердых катализаторов не только разница в содержании родия, но и его микроокружение может вносить вклад в столь существенное различие в каталитической активности.

Из табл. 3 видно, что активность катализатора SiO–ПЭИ–Me/Rh в гидроформилировании возрастала в четырех последовательных опытах, достигнув в последней реакции значения TOF в 77 ч$^{-1}$, однако выход спиртов постепенно снижался. Наиболее вероятно, что это связано с вымыванием родия, хотя специальных исследований, направленных на выяснение этого обстоятельства, не проводилось.

Для того, чтобы наметить дальнейшие пути повышения эффективности и стабильности твердых

Таблица 3. Гидроформилирование–гидрирование гексена-1 на гетерогенных катализаторах SiO–ПЭИ/Rh и SiO–ПЭИ–Me/Rh

Катализатор (номер цикла)	Конверсия гексена-1, %	Выход оксигенатов, %	Выход спиртов, %	Отношение *н* : *изо*
SiO–ПЭИ/Rh (1)	3	1	0	
SiO–ПЭИ/Rh (2)	2	< 1	0	
SiO–ПЭИ–Me/Rh (1)	99	64	7	1.5
SiO–ПЭИ–Me/Rh (2)	99	71	9	1.1
SiO–ПЭИ–Me/Rh (3)	99	80	4	1.1
SiO–ПЭИ–Me/Rh (4)	99	88	1	0.9

Условия: катализатор 30 мг, толуол 2.5 мл, гексен-1 0.5 мл, 100°C, давление синтез-газа 5.0 МПа, CO:H_2 = 1:1, 4 ч.

катализаторов такого типа, было проведено исследование поверхности материала SiO–ПЭИ методом сорбции-десорбции азота. Поверхность оказалась весьма неразвитой: ее площадь составила 1.08 $м^2/г$. Чтобы установить, совместимо ли решение задачи увеличения площади поверхности материала и сохранение высокого содержания полимерных фрагментов, необходимы дополнительные систематические исследования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показана принципиальная возможность многократного применения в реакции гидроформилирования–гидрирования систем, содержащих метилированный ПЭИ, в условиях гомогенного и двухфазного катализа. Также на основе полиэтиленимина, (3-хлорпропил)триотоксисилана и родиевого прекурсора был синтезирован новый гетерогенный катализатор, активный в гидроформилировании–гидрировании, отделяемый от продуктов реакции центрифугированием. Результаты настоящей работы демонстрируют перспективность исследований в данном направлении.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Горбунов Дмитрий Николаевич, к.х.н., в.н.с., ORCID: https://orcid.org/0000-0002-1603-8957

Ненашева Мария Владимировна, аспирант, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-0770-8277

Кувандыкова Елена Алексеевна, студент, ORCID: https://orcid.org/0009-0003-6498-861X

Кардашев Сергей Викторович, к.х.н., в.н.с., ORCID: https://orcid.org/0000-0003-1818-7697

Караханов Эдуард Аветисович, д.х.н., проф., ORCID: https://orcid.org/0000-0003-4727-954X

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-79-00079, https://rscf.ru/project/22-79-00079/

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Караханов Э.А. – член редакционной коллегии журнала «Нефтехимия». Остальные авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bahrmann H., Bach H., Frey G.D.* Oxo Synthesis // Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2013. https://doi.org/10.1002/14356007.a18_321.pub2
2. *Torres G.M., Frauenlob R., Franke R., Börner A.* Production of alcohols via hydroformylation // Catal. Sci. Technol. 2015. V. 5. № 1. P. 34–54. https://doi.org/10.1039/C4CY01131G
3. *MacDougall J.K., Cole-Hamilton D.J.* Direct formation of alcohols in homogeneous hydroformylation catalysed by rhodium complexes // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1990. № 2. P. 165. https://doi.org/10.1039/c39900000165
4. *Cheung L.L.W., Vasapollo G., Alper H.* Synthesis of Alcohols via a rhodium-catalyzed hydroformylation-reduction sequence using tertiary bidentate amine ligands // Adv. Synth. Catal. 2012. V. 354. № 10. P. 2019–2022. https://doi.org/10.1002/adsc.201200053
5. *Fell B., Geurts A.* Hydroformylierung mit rhodiumcarbonyl-tert.-amin-komplexkatalysatoren // Chemie Ing. Tech. - CIT. 1972. V. 44. № 11. P. 708–712. https://doi.org/10.1002/cite.330441104
6. *Jurewicz A.T., Rolmann L.D., Whitehurst D.D.* Hydroformylation with rhodium-amine complexes // Advances in Chemistry. 1974. V. 132. P. 240–251. https://doi.org/10.1021/ba-1974-0132.ch016
7. *Жучков Д.П., Ненашева М.В., Теренина М.В., Кардашева Ю.С., Горбунов Д.Н., Караханов Э.А.* Полимерные гетерогенные катализаторы в гидроформилировании непредельных соединений (обзор) // Нефтехимия. 2021. Т. 61, № 1. С. 5–20. [*Zhuchkov D.P., Nenasheva M.V., Terenina M.V., Kardasheva Y.S., Gorbunov D.N., Karakhanov E.A.* Polymeric heterogeneous catalysts in the hydroformylation of unsaturated compounds // Petrol. Chemistry. 2021. V. 61. № 1. P. 1–14. https://doi.org/10.1134/S0965544121010011].
8. *Hunter D.L., Moore S.E., Dubois R.A., Garrou P.E.* Deactivation of rhodium hydroformylation catalysts on amine functionalized organic supports // Appl. Catal. Elsevier, 1985. V. 19, № 2. P. 275–285. https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)81750-9
9. *Kaneda K., Kuwahara H., Imanaka T.* New polymer-bound Rh carbonyl cluster catalysts containing two functional ligands for hydrohydroxymethylation of olefins // J. Mol. Catal. Elsevier, 1992. V. 72. № 3. P. L27–L30. https://doi.org/10.1016/0304-5102(92)85004-Y
10. *Alvila L., Pakkanen T.A., Pakkanen T.T., Krause O.* Hydroformylation of olefins catalysed by rhodium and cobalt clusters supported on organic (Dowex) resins // J. Mol. Catal. Elsevier. 1992. V. 71. № 3. P. 281–290. https://doi.org/10.1016/0304-5102(92)85019-C
11. *Lang W., Jurewicz A., Haag W., Whitehurst D., Rollmann L.* Rhodium elution from polymer-bonded hydroformylation catalysts // J. Organomet. Chem. 1977.

V. 134. № 1. P. 85–94. https://doi.org/10.1016/S0022-328X(00)93615-5
12. *Gorbunov D.N., Nenasheva M.V., Terenina M.V., Kardasheva Y., Naranov E.R., Bugaev A.L., Soldatov A.V., Maximov A.L., Tilloy S., Monflier E., Karakhanov E.A.* Phosphorus-free nitrogen-containing catalytic systems for hydroformylation and tandem hydroformylation-based reactions // Appl. Catal. A Gen. 2022. V. 647. P. 118891. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2022.118891
13. *Rösler T., Ehmann K.R., Köhnke K., Leutzsch M., Wessel N., Vorholt A.J., Leitner W.* Reductive hydroformylation with a selective and highly active rhodium amine system // J. Catal. 2021. V. 400. P. 234–243. https://doi.org/10.1016/j.jcat.2021.06.001
14. *Vanbésien T., Monflier E., Hapiot F.* Rhodium-catalyzed one pot synthesis of hydroxymethylated triglycerides // Green Chem. 2016. V. 18. № 24. P. 6687–6694. https://doi.org/10.1039/C6GC02706G
15. *Becquet C., Berche F., Bricout H., Monflier E., Tilloy S.* Hydrohydroxymethylation of Ethyl Ricinoleate and Castor Oil // ACS Sustain. Chem. Eng. 2021. V. 9. № 28. P. 9444–9454. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c02924
16. *Becquet C., Ferreira M., Bricout H., Quienne B., Caillol S., Monflier E., Tilloy S.* Synthesis of diols from jojoba oil via rhodium-catalyzed reductive hydroformylation: a smart way to access biobased polyurethanes // Green Chem. 2022. V. 24. № 20. P. 7906–7912. https://doi.org/10.1039/D2GC02534E
17. *Püschel S., Hammami E., Rösler T., Ehmann K.R., Vorholt A.J., Leitner W.* Auto-tandem catalytic reductive hydroformylation with continuous multiphase catalyst recycling // Catal. Sci. Technol. 2021. V. 12. P. 728–736. https://doi.org/10.1039/D1CY02000E
18. *Püschel S., Sadowski J., Rösler T., Ehmann K.R., Vorholt A.J., Leitner W.* Auto-Tandem Catalytic Reductive Hydroformylation in a CO2 -Switchable Solvent System // ACS Sustain. Chem. Eng. 2022. V. 10. № 11. P. 3749–3756. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.2c00419
19. *El Mouat A., Becquet C., Ternel J., Ferreira M., Bricout H., Monflier E., Lahcini M., Tilloy S.* Promising Recyclable Ionic Liquid-Soluble Catalytic System for Reductive Hydroformylation // ACS Sustain. Chem. Eng. 2022. V. 10. № 34. P. 11310–11319. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.2c03302
20. *Nenasheva M., Gorbunov D., Karasaeva M., Maximov A., Karakhanov E.* Non-phosphorus recyclable Rh/triethanolamine catalytic system for tandem hydroformylation/hydrogenation and hydroaminomethylation of olefins under biphasic conditions // Mol. Catal. 2021. V. 516. P. 112010. https://doi.org/10.1016/j.mcat.2021.112010
21. *Gorbunov D., Nenasheva M., Naranov E., Maximov A., Rosenberg E., Karakhanov E.* Tandem hydroformylation/hydrogenation over novel immobilized Rh-containing catalysts based on tertiary amine-functionalized hybrid inorganic-organic materials // Appl. Catal. A Gen. 2021. V. 623. P. 118266. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2021.118266
22. *Steuerle U., Feuerhake R.* Aziridines // Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley, 2006. https://doi.org/10.1002/14356007.a03_239.pub2
23. *Petlicki J., van de Ven T.G.M.* Adsorption of polyethyleneimine onto cellulose fibers // Colloids Surfaces a Physicochem. Eng. Asp. 1994. V. 83. № 1. P. 9–23. https://doi.org/10.1016/0927-7757(93)02650-4
24. *Горбунов Д.Н., Волков А.В., Кардашева Ю.С., Максимов А.Л., Караханов Э.А.* Гидроформилирование в нефтехимии и органическом синтезе: реализация процесса и решение проблемы рециркуляции гомогенных катализаторов // Нефтехимия. 2015. Т. 55. № 6. С. 443–60 [*Gorbunov D.N., Volkov A.V., Kardasheva Y.S., Maksimov A.L., Karakhanov E.A.* Hydroformylation in petroleum chemistry and organic synthesis: Implementation of the process and solving the problem of recycling homogeneous catalysts (Review) // Petrol. Chemistry. 2015. V. 55. № 8. P. 587–603. https://doi.org/10.1134/S0965544115080046].
25. *Chatterjee T., Boutin E., Robert M.* Manifesto for the routine use of NMR for the liquid product analysis of aqueous CO_2 reduction: from comprehensive chemical shift data to formaldehyde quantification in water // Dalt. Trans. 2020. V. 49. № 14. P. 4257–4265. https://doi.org/10.1039/C9DT04749B
26. *Cornils B., Kuntz E.G.* Introducing TPPTS and related ligands for industrial biphasic processes // J. Organomet. Chem. 1995. V. 502. № 1–2. P. 177–186. https://doi.org/10.1016/0022-328X(95)05820-F
27. *Варшавский Ю.С., Черкасова Т.Г.* Простой способ получения ацетилацетонатодикарбонила родия // ЖНХ. 1967. Т. 12. С. 1709–1711 [*Varshavsky Y.S., Cherkasova T.G.* A simple method for preparing acetylacetonatodicarbonylrhodium (I). // Russ. J. Inorg. Chem. 1967. V. 12. P. 1709–1712].
28. *Gao T.* Controllable methylation of polyethyleneimine by Cu coordination for NO_x, SO_2, and CO_2 capture. Master's dissertation. University of Akron, 2018.
29. *Allahresani A., Mohammadpour Sangani M., Nasseri M.A.* $CoFe_2O_4$@SiO_2–NH_2–Co(II)- NPs catalyzed Hantzsch reaction as an efficient, reusable catalyst for the facile, green, one-pot synthesis of novel functionalized 1,4-dihydropyridine derivatives // Appl. Organomet. Chem. 2020. V. 34. № 9. https://doi.org/10.1002/aoc.5759
30. *Tanaka H., Yamada T., Sugiyama S., Shiratori H., Hino R.* Synthesis of porphyrin-introduced silica gels by sol–gel process // J. Colloid Interface Sci. 2005. V. 286. № 2. P. 812–815. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.12.051.

НЕФТЕХИМИЯ, 2023, том 63, № 3, с. 416–428

УДК 541.128.13:524.941.8’952:547.211:546.34’65

КОБАЛЬТАТ САМАРИЯ/КАРБИД КРЕМНИЯ – НОВЫЙ КАТАЛИТИЧЕСКИЙ КОМПОЗИТНЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СИНТЕЗ-ГАЗА УГЛЕКИСЛОТНОЙ КОНВЕРСИЕЙ МЕТАНА

© 2023 г. А. С. Локтев[1,2,*], В. А. Архипова[1], М. А. Быков[3], А. А. Садовников[2], А. Г. Дедов[1,2]

[1] Российский государственный университет нефти и газа (Национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина, Москва, 119991 Россия
[2] Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, 119991 Россия
[3] Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, 119991 Россия
[*]E-mail: al57@rambler.ru; genchem@gubkin.ru

Поступила в редакцию 31 октября 2022 г.
После доработки 7 февраля 2023 г.
Принята к публикации 27 марта 2023 г.

Разработан новый композитный материал – кобальтат самария/карбид кремния, образующий эффективный, устойчивый к зауглероживанию катализатор углекислотной конверсии метана в синтез-газ. Показано, что композитный материал, содержащий 30 мас. % кобальтата самария и 70 мас. % карбида кремния, без предварительного восстановления водородом, при атмосферном давлении и скорости подачи эквимолярной смеси метана и диоксида углерода 15 (л/г кат.)·ч$^{-1}$ позволяет достигать выходов водорода и монооксида углерода 92 и 91 мольн. % при 900°C и соответственно 20 и 28 мольн. % при 700°C. Методами рентгеновской дифрактометрии, термогравиметрического анализа и растровой электронной микроскопии показано отсутствие зауглероживания поверхности катализатора. Установлено, что после использования в углекислотной конверсии метана исходный композит преобразуется в материал, содержащий карбид кремния, силикат и оксид самария, а также металлический кобальт с размерами частиц менее 20 нм.

Ключевые слова: углекислотная конверсия метана, синтез-газ, композитный материал, кобальтат самария, карбид кремния, устойчивый к зауглероживанию катализатор

DOI: 10.31857/S0028242123030115, **EDN:** JCJIPK

Природный газ широко используется в качестве легко транспортируемого и экологичного топлива. В то же время его применение в России в качестве сырья для получения водорода и продуктов нефтехимии нуждается в дальнейшем развитии, что отражено в направлении Н2 из Стратегии научно-технологического развития РФ в части, касающейся повышения эффективности глубокой переработки углеводородного сырья, формирования новых источников, способов транспортировки и хранения энергии.

В процессе получения водорода и продуктов нефтехимии из природного газа или из возобновляемого сырья – биогаза – ключевой стадией является производство синтез-газа (смеси CO и H_2). В настоящее время основным промышленным процессом производства синтез-газа и водорода служит паровая конверсия метана, являющаяся высокоэнергозатратным эндотермическим процессом, требующим производства значительных объемов водяного пара. Внимание исследователей привлекают альтернативные паровой конверсии метана подходы к получению синтез-газа – кислородная [1–4] и углекислотная конверсия метана [1, 5–19].

Достоинства процесса кислородной конверсии метана (ККМ) – экзотермичность, высо-

кая скорость реакции и такой состав синтез-газа (H_2:CO = 2:1), который позволяет без дополнительной обработки применять его в синтезах метанола и углеводородов по Фишеру–Тропшу. В то же время, данный процесс основан на использовании взрывоопасной смеси метана с кислородом и требует создания дорогостоящего производства чистого кислорода.

Реакции углекислотной конверсии метана (УКМ) посвящено огромное количество публикаций, число которых в 1990–2022 гг. согласно [5], превысило 1000, в том числе 863 научных статей с числом цитирований более 6, и 34 обзора. Последние достижения в области создания эффективных и устойчивых к зауглероживанию катализаторов УКМ, анализ представлений о термодинамике, механизме и кинетике реакции УКМ в достаточной мере отражены в недавно опубликованных обзорах [5–19].

Огромный интерес к изучению УКМ обусловлен, прежде всего, возможностью утилизации основных парниковых газов – углекислого газа и метана. Кроме того, в [1, 5–19] отмечается, что образующаяся эквимолярная смесь CO и H_2 является удобным полупродуктом для получения углеводородов по Фишеру–Тропшу и целого ряда оксигенатов. В [12] приведены ссылки на возможное использование данной газовой смеси в различных топливных элементах. В [9] и других обзорах получение синтез-газа по реакции УКМ рассматривается как возможность утилизации солнечной или ядерной энергии в системах передачи химической энергии. При этом катализаторы процесса УКМ позволяют получать синтез-газ из биогаза, других продуктов переработки биомассы и отходов [9, 12, 17, 18].

Согласно данным, опубликованным в [16, 18–20], процесс УКМ в настоящее время реализован преимущественно в пилотном масштабе в сочетании с процессом паровой конверсии метана, поскольку добавление CO_2 позволяет регулировать состав получаемого синтез-газа и утилизировать парниковый газ. Примером реализации процесса УКМ без добавления водяного пара является процесс CALCOR [16, 18, 19, 21]. Однако он нацелен на получение преимущественно монооксида углерода (H_2:CO = 0.42:1) и ведется при большом избытке CO_2.

Реализация собственно процесса УКМ сдерживается рядом факторов, к числу которых принято относить высокую эндотермичность, обусловленную стабильностью молекул CO_2 и CH_4, а также вероятность значительного образования коксовых отложений и «спекания» активных центров катализаторов, связанные с высокой температурой процесса. Кроме того, интенсивному зауглероживанию может способствовать проведение процесса УКМ при высоких давлениях, тогда как последующая переработка получаемого при невысоких давлениях синтез-газа потребует, как правило, затратной стадии компримирования [7, 9, 12, 16, 18, 22, 23].

Термодинамические расчеты показывают, что оптимальными условиями проведения реакции УКМ (1), обеспечивающими близкую к 100% степень конверсии реагентов, состав синтез-газа H_2:CO = 1:1 и пониженное образование углерода по реакции (2), являются соотношение подаваемых CO_2:CH_4 = 1:1, температура более 850°C и атмосферное давление [11, 12, 14, 16, 19, 23]:

$$CH_4 + CO_2 \rightarrow 2CO + 2H_2 \quad \Delta G^0_{298} \leq 0 \text{ при } T \geq 665 \text{ C}, \quad (1)$$

$$CH_4 \leftrightarrow C + 2H_2 \quad \Delta G^0_{298} \leq 0 \text{ при } T \geq 658 \text{ C}. \quad (2)$$

В указанных условиях термодинамически разрешенной является обратная реакция водяного газа (3), влияющая на соотношение продуктов реакции и наблюдаемое значение конверсии CO_2:

$$CO_2 + H_2 \leftrightarrow CO + H_2O \quad \Delta G^0_{298} \leq 0 \text{ при } T \geq 700 \text{ C}. \quad (3)$$

В [11] указано, что при высоких температурах образование углерода возможно также и в результате протекания экзотермических реакций диспропорционирования CO и гидрирования CO_2.

Большинство публикаций по УКМ, отраженных в обзорах [5–19] и др., посвящено именно созданию стабильных и устойчивых к зауглероживанию катализаторов УКМ. Анализ литературных данных, приведенных в этих обзорах, а также, например, в статьях [24–33] позволяет выделить следующие основные подходы к созданию стабильных и устойчивых к зауглероживанию катализаторов УКМ:

1) разработка методик синтеза катализаторов, обеспечивающих формирование наноразмерных металлических активных центров, в том числе определенной кристаллической структуры.

Данный подход может включать использование малых количеств металла, наносимого на носитель, предварительный синтез и термолиз прекатализаторов на основе перовскитов, пирохлоров, шпинелей, гидротальки тов и др., добавление хелатирующих агентов, использование носителей с высокоразвитой поверхностью, подбор оптимальных условий термообработки и восстановления катализаторов и др.;

2) введение щелочных промоторов или использование носителей с основными свойствами;

3) формирование на поверхности носителя кислородных вакансий и использование добавок, являющихся поставщиками активного кислорода;

4) использование систем, обеспечивающих сильное взаимодействие металл-носитель;

5) использование биметаллических систем, сочетающих благородные и неблагородные металлы (преимущественно никель, кобальт и металлы платиновой группы);

6) создание «корочковых» катализаторов путем инкапсулирования активных металлических центров в газопроницаемую оксидную оболочку;

7) частичное отравление активных центров катализаторов.

Как правило, известные стабильные и при этом высокопроизводительные катализаторы УКМ были изготовлены при одновременном использовании нескольких перечисленных подходов. Поскольку общепризнано, что лимитирующей стадией процесса УКМ является диссоциативная адсорбция метана, перечисленные подходы нацелены как на предотвращение спекания активных центров, так и на предотвращение формирования стабильных форм поверхностного углерода (графит, углеродные волокна и нанотрубки), образование которых дезактивирует активные центры, разрушает катализатор, блокирует прохождение газов через реактор. Интересно отметить, что авторы [32] сообщают и о положительном влиянии поверхностного углерода на протекание процесса УКМ.

Ранее нами было установлено [34, 35], что кобальтат самария структуры перовскита, получаемый термическим разложением специально синтезированного гетерометаллического кобальт-самариевого комплексного соединения $(Co(phen)_3][Sm(NO_3)_5(H_2O)]\cdot 2MeCN$, где phen – *о*-фенантролин, MeCN– метилацетат) эффективно катализирует реакции ККМ и УКМ, преобразуясь *in situ* в композит, содержащий металлический кобальт, диспергированный в матрице оксида самария. Однако при проведении процесса УКМ на его поверхности формировалось значительное количество углерода, что даже приводило к блокированию газового потока в реакторе, несмотря на термодинамически благоприятные условия проведения УКМ. Уменьшить зауглероживание этого катализатора удалось в результате достаточно сложной процедуры сверхкритического антисольвентного осаждения комплексного соединения- предшественника перовскита, что позволило уменьшить размеры частиц получаемого из него $SmCoO_3$ – катализатора УКМ и ККМ.

Известно, что нанесение перовскитных прекатализаторов на различные носители способствует формированию более стабильных катализаторов УКМ [6, 9, 13, 19].

Эффективным способом получения устойчивого к зауглероживанию катализатора УКМ Ni-SBA-15 оказалась простая процедура помола мезопористого мезоструктурированного материала SBA-15 с нитратом никеля [29].

В [26, 37] описано получение эффективных катализаторов УКМ с использованием карбида кремния. Авторы [26] использовали β-SiC, покрытый $CeZrO_2$, в качестве подложки для нанесения Ni-Co активных центров. Аналогичный подход использован в [37] для синтеза катализатора УКМ Ni/CeO_2–CDC–SiC, где CDC – поверхностный углерод, образовавшийся из карбида кремния.

Карбид кремния – материал, характеризующийся химической стабильностью и высокой теплопроводностью, широко используется как инертный носитель в гетерогенном катализе [36]. Как отмечено в [26, 37], высокая теплопроводность карбида кремния создает равномерное температурное поле в слое катализатора, препятствуя образованию «горячих» точек и протеканию связанных с этим процессов зауглероживания катализатора и спекания активных центров. Получение катализаторов УКМ и ККМ путем диспергирования перовскитов в матрице карбида кремния в литературе не описано.

Цель настоящей работы – реализация нового, более простого подхода к уменьшению зауглеро-

живания катализатора на основе $SmCoO_3$, синтезированного термолизом металлокомплексного прекурсора, в процессах УКМ и ККМ. Данный подход к получению катализатора основан на использовании несложной процедуры механического диспергирования $SmCoO_3$ с избытком карбида кремния.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кобальтат самария был синтезирован термическим разложением при 800°C гетерометаллического кобальт-самариевого комплексного соединения, аналогичного использованному в работах [34, 35]. Методика синтеза и характеристики исходного комплексного соединения описаны в [38][1]. Процедура термического разложения комплекса с образованием кобальтата самария и его характеризация аналогичны приведенным в [34, 35]. По данным рентгеновской дифрактометрии синтезированный кобальтат самария $SmCoO_3$ является однофазным материалом со структурой перовскита и имеет удельную площадь поверхности $S_{БЭТ}$ = 5 м^2/г.

Диспергирование смеси кобальтата самария и карбида кремния проводили в течение 1ч в шаровой мельнице SPEX SamplePrep Mixer/Mill 800 (SPEX, США), используя контейнер и шарики из карбида вольфрама. В контейнер загружали карбид кремния (SiC 1-S2/3-M β-SiC 2-3mm spheric, SICAT, Германия, $S_{БЭТ}$ = 29.4 м^2/г) и порошок кобальтата самария, содержание которого составляло 30% от массы получаемого композита.

Порошкообразный продукт диспергирования ($S_{БЭТ}$ = 33.6 м^2/г), подвергали прессованию в форме таблеток, которые затем измельчали и отбирали фракцию 0.5–1 мм. Далее полученный катализатор обозначен как 30%$SmCoO_3$/SiC.

Фазовый состав исходного и отработанного катализатора исследовали методом рентгеновской дифрактометрии (РФА) на дифрактометре Rigaku MiniFlex 600 (CuK_α излучение, λ = 1.54187 Å) с использованием базы данных International Center for Diffraction Data.

Удельная площадь поверхности $S_{БЭТ}$ образцов была измерена методом низкотемпературной адсорбции азота с использованием модели Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) пятиточечным методом в диапазоне парциальных давлений 0.05–0.25 P/P_0 на сорбтометре АТХ-06 (Катакон, Россия).

Термогравиметрический анализ отработанного катализатора проводили в потоке воздуха при скорости нагрева 10°/мин от 35 до 900°C. Обработку данных термогравиметрического анализа выполняли с использованием пакета анализа NETZSCH Proteus Thermal Analysis.

Исследования отработанного катализатора методом растровой электронной микроскопии проводили на растровом электронном микроскопе Carl Zeiss NVision 40 при увеличении до 200000×. Использовали детекторы вторичных электронов (SE или InLens; ускоряющее напряжение 7 кВ) и обратно рассеянных электронов (ESB; ускоряющее напряжение 1 кВ). Микроскоп оснащен детектором Oxford Instruments X-MAX (80 mm) с ускоряющим напряжением 1–20 кВ для определения элементного состава образцов методом локального рентгеноспектрального микроанализа.

Исследование отработанного катализатора методом просвечивающей электронной микроскопии проведено на микроскопе JEOL JEM-2100, ускоряющее напряжение 200 кВ, разрешение ячейки 0.19 нм. Микроскоп оборудован камерой Olympus Quemesa 11 и анализатором энергодисперсионного анализа EX-24065JGT. Образцы обрабатывали этанолом и наносили на медную сетку (Ted Pella, Inc.) [2].

Исследования исходного и отработанного катализатора методом термопрограммированного восстановления проводили в проточном кварцевом реакторе внутренним диаметром 2 мм при нагреве со скоростью 7.5°C/мин в токе 5% H_2/Ar (50 мл/мин). Масса навески 50 мг. Содержание водорода определяли с использованием хроматографа Кристаллюкс-4000М с детектором по теплопроводности[3].

[1] Авторы выражают благодарность с.н.с. ИОНХ РАН, к.х.н. А.В. Гаврикову, синтезировавшему и предоставившему исходное комплексное соединение.

[2] Авторы выражают благодарность к.х.н. К.А. Чередниченко, с.н.с. РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина за проведение исследований методом просвечивающей электронной микроскопии.

[3] Авторы выражают благодарность А.Е. Сотниковой, м.н.с. ИНХС РАН за проведение исследований методом термопрограммированного восстановления.

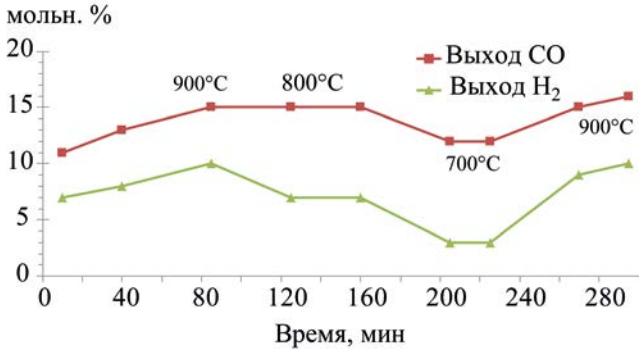

Рис. 1. Выходы продуктов кислородной конверсии метана на катализаторе на основе 30%$SmCoO_3$/SiC.

Реакции ККМ и УКМ проводили в вертикальном обогреваемом кварцевом реакторе проточного типа (внутренний диаметр 18 мм) с аксиально расположенным карманом для термопары диаметром 8 мм. Конец термопары (хромель-алюмелевая, К-тип) располагали в центре слоя катализатора. Катализатор (0.2 г, фракция 0.5–1 мм, высота слоя 1 мм) размещали на подложке из кварцевого волокна. При проведении ККМ свободный объем реактора заполняли кварцевой крошкой. Катализатор разогревали до 900°C в потоке неразбавленных инертным газом смесей CH_4 с CO_2 или O_2 (х.ч., 99.9 %, ОАО «Московский газоперерабатывающий завод») в соотношении CH_4/CO_2 = 1; CH_4/O_2 = 2, подаваемых в верхнюю часть реактора. Скорость подачи газовой смеси составляла в экспериментах по ККМ 12 (л/г кат.)·$ч^{-1}$, а в экспериментах по УКМ – 15 (л/г кат.)·$ч^{-1}$. При фиксированной температуре измеряли скорость газов на входе в реактор и выходе из реактора, проводили анализ исходных смесей и продуктов, после чего, не прекращая подачу газов, приводили температуру к другим заданным значениям.

Анализ продуктов реакции проводили методом ГЖХ, аналогично описанному в [34, 35]. Расчет величин конверсии метана, кислорода и углекислого газа, выходов водорода и CO в мольн. % выполнен по формулам, приведенным в [34, 35, 39] с использованием результатов ГЖХ-анализа исходных смесей и продуктов реакции. При расчете использовали данные о числах молей атомов водорода и углерода в подаваемых газах и в полученных продуктах.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Выбор условий проведения экспериментов по ККМ и УКМ обусловлен, прежде всего, необходимостью корректного сопоставления результатов, полученных на новом катализаторе, с результатами экспериментов по ККМ [34] и УКМ [35] на не содержащем карбида кремния кобальтате самария. Эти условия в целом мало отличаются от условий проведения реакций в большом числе публикаций по ККМ и УКМ, в том числе на никелатах и кобальтатах редкоземельных элементов. Обзор литературы по ККМ и УКМ с использованием катализаторов на основе перовскитов и других систем показывает, что скорости подачи реагентов варьируются в широких пределах – от 1 до 1000 (л/г кат.)·$ч^{-1}$. При этом реагенты часто разбавляют инертным газом. Использованные нами скорости подачи неразбавленных инертным газом реагентов позволяют избежать диффузионных ограничений и не вызывают перепада давлений в реакторе, но в то же время позволяют оценить производительность катализатора при существенной нагрузке по сырью. Детальное изучение зависимости результатов ККМ и УКМ от скорости подачи реагентов и их соотношения не входило в задачу данной работы и может быть предметом дальнейших исследований.

Результаты испытаний синтезированного материала 30%$SmCoO_3$/SiC в реакции ККМ при 700–900°C приведены на рис. 1. Из него следует, что выходы CO и H_2 составили соответственно, 11–16% и 3–10 мольн. % при конверсии CH_4 31–34% и близкой к количественной конверсии кислорода.

В то же время, в [34] было показано, что при проведении ККМ с использованием $SmCoO_3$, не содержавшего карбид кремния, уже при первоначальном разогреве до 900°C достигались близкие к 100% конверсии CH_4 и O_2 и выходы CO и H_2. Даже при 750°C выходы CO и H_2 в [34] сохраняли высокие значения 65 мольн. %. Таким образом, катализатор на основе 30%$SmCoO_3$/SiC, содержавший наряду с кобальтатом самария 70% карбида кремния, оказался малоэффективен в ККМ по сравнению с исследованным в [34] катализатором на основе 100% кобальтата самария. Это может быть связано не только с уменьшением количества перовскита в прекатализаторе, но и с возможным протеканием процесса окисления карбида кремния кислородом

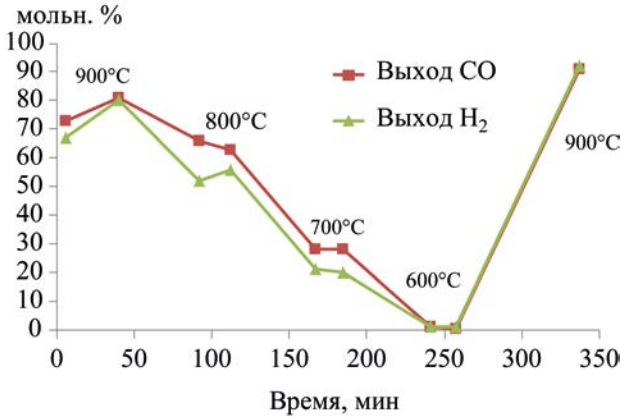

Рис. 2. Выходы продуктов углекислотной конверсии метана на катализаторе на основе 30%$SmCoO_3$/SiC.

подаваемой в реактор метан-кислородной смеси. Последующее взаимодействие образовавшегося оксида кремния с кобальтатом самария могло привести к образованию устойчивого к восстановлению и неэффективного в катализе силиката кобальта. Дифрактограмма отработанного в ККМ катализатора не содержала интенсивных пиков и не поддавалась расшифровке, что указывает на образование аморфного материала, оказавшегося малоэффективным в реакции ККМ.

Эксперименты по УКМ, выполнявшиеся при подаче в реактор метан-углекислотной смеси, которая, в отличие от экспериментов по ККМ не содержит кислорода показали, (рис. 2), что катализатор на основе 30%$SmCoO_3$/SiC проявил высокую эффективность в образовании синтез-газа. После разогрева катализатора до 900°C в метан-углекислотной смеси достигались конверсия CH_4 84%, конверсия CO_2 91%, а выходы CO и H_2 составили 81 и 80 мольн. %

Последующее снижение температуры до 800°C привело к уменьшению выходов CO и H_2, соответственно, до 63–66 и 52–56 мольн. %. Дальнейшее снижение температуры до 700°C уменьшило выход CO до 28 мольн. % и выход H_2 до 20 мольн. % Наблюдавшееся при снижении температуры образование значительного количества воды и более высокие выходы CO по сравнению с водородом могут быть связаны с возрастанием вклада в образование продуктов обратной реакции водяного газа (3).

При 600°C образовывались лишь следовые количества синтез-газа, но последующий нагрев катализатора до 900°C восстановил его эффективность в получении синтез-газа. Выходы CO и H_2 составили, соответственно, 91 и 92%, что превышает значения, наблюдавшиеся при первоначальном разогреве до 900°C и указывает на возросшую эффективность катализатора в УКМ после повторного повышения температуры до 900°C.

Следует отметить, что ранее исследованный в реакции УКМ кобальтат самария, не содержавший карбида кремния, уже при разогреве до 800°C в метан-углекислотной смеси показывал конверсию CH_4 97–99%, конверсию CO_2 95–96%, выходы CO и H_2 составляли 90–93 и 91–95 мольн. % [35]. При 900°C выходы продуктов достигали 98–100 мольн. %, после чего происходила блокировка реактора образовавшимся углеродом. По данным термогравиметрического анализа отработанного катализатора потеря массы, соотносимая со сгоранием углерода, составляла 49% [35].

Сопоставление результатов УКМ, полученных в [35], с результатами настоящей работы показывает, что разработанный катализатор на основе 30%$SmCoO_3$/SiC, при 900°C и скорости подачи эквимолярной смеси CH_4 и CO_2 15 (л/г кат.)·$ч^{-1}$ лишь незначительно уступает по выходам целевых продуктов катализатору на основе 100%-ного кобальтата самария, несмотря на существенно меньшее содержание кобальтата самария в 30%$SmCoO_3$/SiC.

В [35] и ряде других работ показано, что в процессе УКМ катализаторы на основе кобальтата самария трансформируются в композиты, содержащие металлические частицы кобальта, диспергированные в матрице оксида самария. Частицы металлического кобальта являются ключевым компонентом, катализирующим УКМ. Разработанный нами катализатор на основе 30%$SmCoO_3$/SiC показал в УКМ производительность по CO и H_2 соответственно, 512 моль/г-ат. Co в ч, а производительность по данным продуктам катализатора на основе 100%-ного кобальтата самария, согласно [35] не превышала 160 моль/г-ат. Co в ч. То есть, диспергирование кобальтата самария в карбиде кремния позволило в три раза увеличить производительность по синтез-газу образующихся в ходе УКМ кобальтовых активных центров. Кроме того, использование разработанного катализатора на основе 30%$SmCoO_3$/SiC не привело к блокировке реактора углеродом.

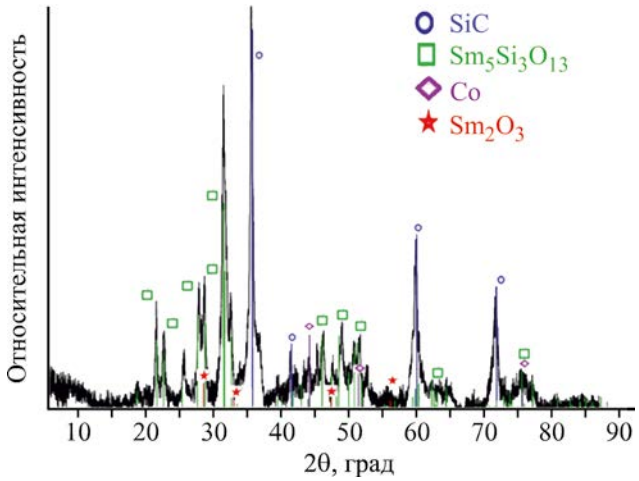

Рис. 3. Дифрактограмма порошка отработанного в УКМ катализатора на основе 30%$SmCoO_3$/SiC.

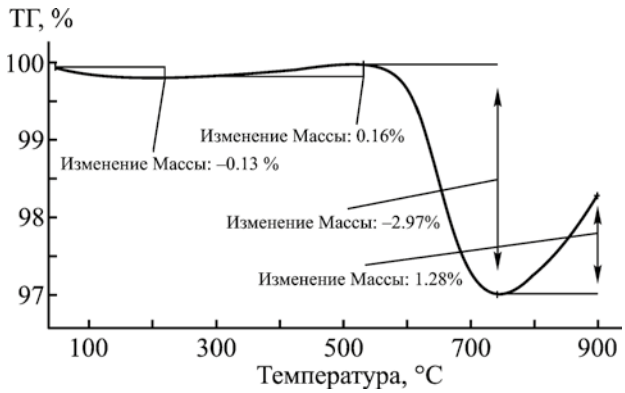

Рис. 4. Результаты термогравиметрического анализа отработанного в УКМ катализатора на основе 30%$SmCoO_3$/SiC.

Результаты анализа методом рентгеновской дифрактометрии порошка катализатора на основе 30%$SmCoO_3$/SiC после проведения реакции УКМ (рис. 3) показали, что в реакторе сформировался композитный материал, являющийся истинным катализатором УКМ, содержащий (в мас. % по Ритвельду) 32% силиката самария $Sm_5Si_3O_{13}$, 63% карбида кремния SiC, 4% металлического кобальта, и лишь 1% Sm_2O_3. Выгруженный из реактора катализатор обладал выраженными ферромагнитными свойства, что вероятно связано с присутствием существенного количества металлического кобальта. Другие компоненты с ферромагнитными свойствами на дифрактограмме не зафиксированы. Широкий малоинтенсивный пик металлического кобальта на дифрактограмме указывает на малые размеры его частиц, что затрудняет оценку их размеров по формуле Шеррера.

Согласно данным термогравиметрического анализа (рис. 4), отработанный в УКМ катализатор на основе 30%$SmCoO_3$/SiC при нагреве в токе воздуха от 100 до 350°C незначительно уменьшал свою массу за счет десорбции воды, а в интервале температур от 350 до 520°C фиксировалось незначительное увеличение массы, соотносимое с окислением металлического кобальта. При увеличении температуры до 540–750°C наблюдалось уменьшение массы на 3%, которое можно соотнести как со сгоранием небольшого количества углеродистых отложений, так и с разложением карбоната самария $Sm_2(CO_3)_3$ и оксикарбоната самария $(SmO)_2CO_3$.

Возможное формирование незначительных количеств поверхностного углерода в известной мере может быть связано не только с превращениями компонентов метан-углекислотной смеси, но и с зафиксированным частичным преобразованием карбида кремния в силикат самария.

Наблюдаемое на рис. 4 увеличение массы образца отработанного в УКМ катализатора при нагреве выше 740°C можно связать как с окислением карбида кремния до оксида кремния, так и с взаимодействием оксидов кобальта и самария с кислородом воздуха, ведущим к образованию кобальтата самария (4):

$$4Co_3O_4 + O_2 + 6Sm_2O_3 \rightarrow 12SmCoO_3. \quad (4)$$

На рис. 5 приведены результаты исследования отработанного в УКМ катализатора методами просвечивающей и растровой электронной микроскопии в режиме детектирования вторичных электронов (рис. 5а) и обратно рассеянных электронов (рис. 5б). Рисунок 5а показывает наличие агрегатов равномерно распределенных по размеру частиц диаметром 50–100 нм. На микрофотографии в режиме обратно отраженных электронов (рис. 5б) наблюдаются светлые равномерно распределенные

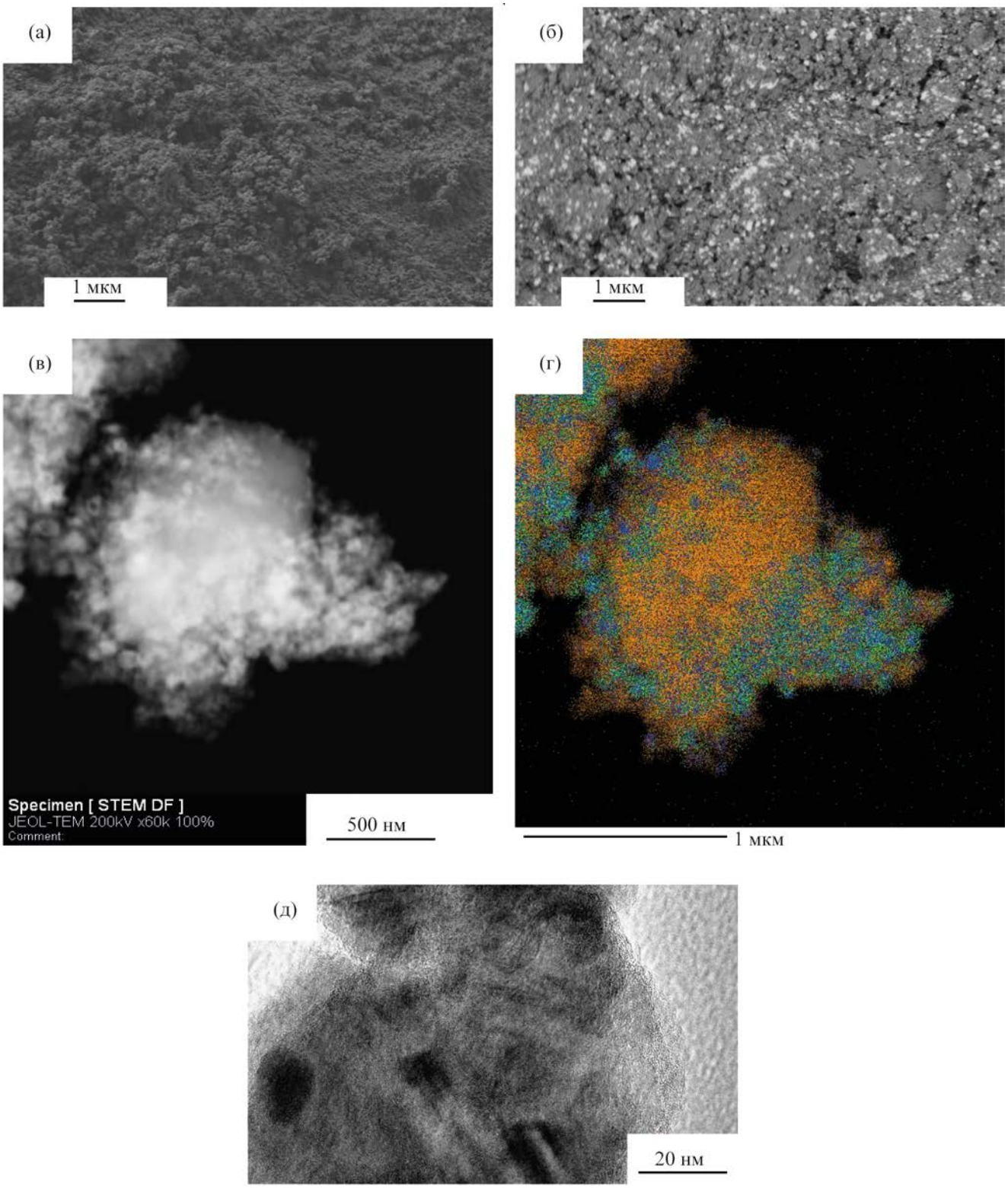

Рис. 5. Микрофотографии и распределение элементов в катализаторе на основе 30%$SmCoO_3$/SiC после УКМ: а, б – микрофотографии, полученные на растровом электронном микроскопе в режиме детектирования вторичных электронов и обратно рассеянных электронов; в, г – микрофотография частицы катализатора и распределение в ней элементов: оранжевый – Si, синий – Co, зеленый – Sm; д – микрофотография высокого разрешения (в, г, д получены на просвечивающем электронном микроскопе).

частицы, видимо, являющиеся соединениями самария. При этом на микрофотографиях поверхности катализатора отсутствуют образования, которые можно связать с формированием поверхностного углерода.

Распределение элементов на поверхности катализатора (рис. 5в, г) демонстрирует локализацию существенных количеств самария и кобальта на поверхности карбида кремния, а также заметное перекрывание областей, содержащих атомы кобальта, самария и кремния. Микрофотография высокого разрешения (рис. 5д) указывает на присутствие в отработанном катализаторе наноразмерных частиц кобальта, размером менее 20 нм.

Свежеприготовленный и отработанный в УКМ катализатор также были исследованы методом термопрограммированного восстановления водородом (рис. 6). Области поглощения водорода свежеприготовленным и отработанным в УКМ катализатором соответствуют протеканию реакций (5) и (6), типичных для восстановления $SmCoO_3$ [40] и других подобных перовскитов [6]:

$$2SmCoO_3 + H_2 \rightarrow 2SmCoO_{2,5} + H_2O \quad (5)$$
$$280–480°C,$$

$$2SmCoO_{2,5} + 2H_2 \rightarrow Sm_2O_3 + 2Co + 2H_2O \quad (6)$$
$$480–580°C.$$

В работе [41] при термопрограммированном восстановлении кобальтата самария, синтезированного цитратным методом, наблюдались аналогичные интервалы поглощения водорода, но второй пик содержал плечо, что позволило авторам предположить образование эквимолярной смеси Sm_2CoO_4 и CoO (соответствующей составу $SmCoO_{2,5}$) и дальнейшее восстановление этих продуктов в близких температурных интервалах.

Сравнение рис. 6а и 6б показывает, что отработанный катализатор также может содержать кобальтат самария, восстановлению которого по реакции (5) соответствует более интенсивный пик на рис. 6б. Отсутствие рефлексов кобальтата самария на дифрактограмме отработанного катализатора (рис. 3) можно связать с малыми размерами частиц или малым количеством этого компонента.

Совокупность полученных результатов показывает, что в результате диспергирования в матрице карбида кремния 30% кобальтата самария, синтезированного термолизом нетрадиционного прекурсора – гетерометаллического комплексного соединения $[Co(phen)_3][Sm(NO_3)_5(H_2O)]\cdot 2MeCN$, содержащего в качестве лиганда *о*-фенантролин, удается получить материал, который в условиях УКМ образует катализатор, обеспечивающий высокий (более 90%) выход синтез-газа, и не подверженный зауглероживанию. Исследованные ранее не содержащий карбида кремния кобальтат самария, полученный аналогичным методом [35], и кобальтат самария, полученный цитратным методом [41], также показали высокие выходы синтез-газа, но содержали существенно большее количество фазы перовскита и подвергались зауглероживанию. Разработанный катализатор на основе $30\%SmCoO_3/SiC$ показал в УКМ производительность по CO и H_2 512 моль/г-ат. Co в ч, что существенно превосходит производительность по данным продуктам катализаторов на основе 100%-ного кобальтата самария.

Сформировавшийся на основе полученного в работе композита катализатор УКМ характеризуется наличием более производительных по синтез-газу кобальтовых частиц размером менее 20 нм, малый размер которых, видимо, и предотвращает возможность их участия в формировании углеродистых отложений, углеродных волокон и нанотрубок. Присутствие карбида кремния позволяет обеспечить равномерное распределение температурного поля по слою катализатора, что способно положительно влиять на устойчивость катализатора к зауглероживанию и устойчивость кобальтовых частиц к спеканию. Можно предположить, что обнаруженное формирование фазы силиката самария также оказало влияние на устойчивость катализатора к зауглероживанию и спеканию, возможно, благодаря эффекту сильного взаимодействия металл-носитель. Существенное совпадение областей распределения кобальта, самария и кремния согласуется с такой возможностью. Однако это предположение нуждается в дальнейшем изучении. Следует отметить, что синтезированный катализатор не содержит сильноосновных компонентов и поставщиков активного кислорода и не характеризуется развитой удельной поверхностью, что отличает его от многих известных, устойчивых к зауглероживанию катализаторов УКМ.

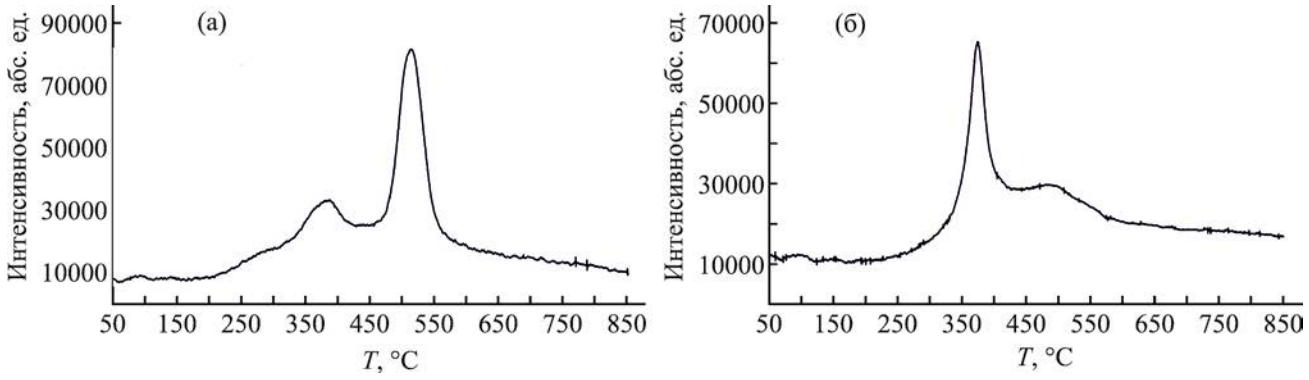

Рис. 6. Результаты термопрограммированного восстановления водородом свежеприготовленного 30%$SmCoO_3$/SiC (а) и отработанного в УКМ (б) катализатора на основе 30%$SmCoO_3$/SiC.

В целом, предложенный подход может оказаться эффективным и для повышения устойчивости к зауглероживанию в УКМ других перовскитов состава РЗЭCo(Ni)O_3.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проделанной работы разработан новый подход к формированию эффективного и устойчивого к зауглероживанию катализатора углекислотной конверсии метана в синтез-газ. Его суть состоит в механическом диспергировании перовскитного материала – кобальтата самария, продукта термолиза специально синтезированного гетерометаллического комплексного соединения $[Co(phen)_3][Sm(NO_3)_5(H_2O)]\cdot 2MeCN$, содержащего в качестве лиганда *о*-фенантролин, с карбидом кремния. Полученный композитный материал, содержащий 30 мас. % кобальтата самария и 70 мас. % карбида кремния, без предварительного восстановления водородом, при атмосферном давлении, скорости подачи эквимолярной смеси метана и диоксида углерода 15 (л/г кат.)$ч^{-1}$ позволяет достигать выходов водорода и монооксида углерода 92 и 91 мольн. % при 900°C и соответственно 20 и 28 мольн. % при 700°C. Эти показатели практически не уступают полученным при использовании 100% кобальтата самария и других высокоэффективных катализаторов УКМ. Методами рентгеновской дифрактометрии, термогравиметрического анализа и растровой электронной микроскопии показано отсутствие зауглероживания поверхности катализатора. Установлено, что после использования в катализе углекислотной конверсии метана исходный композит преобразуется в материал, содержащий карбид кремния, силикат и оксид самария, а также металлический кобальт с размерами частиц менее 20 нм. Наличие в составе катализатора значительного количества карбида кремния позволяет снизить стоимость катализатора и может способствовать поддержанию равномерного температурного поля в слое катализатора при укрупненных испытаниях. Сравнительно высокие выходы синтез-газа и устойчивость катализатора к зауглероживанию могут быть обусловлены малыми размерами кобальтовых частиц и формированием фазы силиката самария, стабилизирующей кобальтовые активные центры. Разработанный катализатор в случае успешного проведения его укрупненных испытаний может быть рекомендован для практической реализации процесса УКМ.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 20–13–00138 (синтез катализатора) и в рамках государственного задания ИНХС РАН (каталитические эксперименты, исследование свойств катализатора).

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Аналитический центр проблем глу-

бокой переработки нефти и нефтехимии» ИНХС РАН. Авторы выражают благодарность ЦКП ФМИ ИОНХ РАН за содействие в проведении исследований свойств катализаторов.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

А.Г. Дедов входит в состав редакционной коллегии журнала «Нефтехимия», остальные авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

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

Архипова Вероника Александровна, магистрант РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-2751-4840

Быков Михаил Арнольдович, н.с. МГУ им. М.В. Ломоносова, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-5000-9199

Садовников Алексей Александрович, м.н.с. ИНХС РАН, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-3574-0039

Дедов Алексей Георгиевич, д.х.н., академик РАН, зав. лаб. №3 ИНХС РАН, зав. кафедрой общей и неорганической химии РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, ORCID: https://orcid.org/0000-0001-8086-2345

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Holmen A*. Direct conversion of methane to fuels and chemicals // Catal. Today. 2009. V. 142. P. 2–8. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.01.004
2. *Dedov A.G.* Materials and technologies for gas feedstock processing: challenges, prospects, and solutions // Herald of the Russian academy of sciences. 2016. V. 86. № 3. P. 234–241. DOI: 10.1134/S1019331616030023 [*Дедов А.Г.* Материалы и технологии для переработки газового сырья: проблемы, перспективы, решения // Вестник Российской академии наук. 2016. Т. 86. № 5. С. 10–19. DOI: 10.7868/S0869587316050054. 0.327].
3. *Elbadawi A.H., Ge L., Li Z., Liu S., Wang S., Zhu Z.* Catalytic partial oxidation of methane to syngas: review of perovskite catalysts and membrane reactors. Catal. Rev. 2021. V. 63. P. 1–67. https://doi.org/10.1080/01614940.2020.1743420
4. *Moiseev I.I., Loktev A.S., Shlyakhtin O.A., Mazo G.N., Dedov A.G*. New approaches to the design of nickel, cobalt, and nickel–cobalt catalysts for partial oxidation and dry reforming of methane to synthesis gas // Petrol. Chemistry. 2019. V. 59. P. S1–S20. https://doi.org/10.1134/S0965544119130115
5. *Alhassan M., Jalil A.A., Nabgan W., Hamid M.Y.S., Bahari M.B., Ikram M*. Bibliometric studies and impediments to valorization of dry reforming of methane for hydrogen production // Fuel. 2022. V. 328. I. 125240. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.125240
6. *Bhattar S., Abedin Md.A., Kanitkar S., Spivey J.J.* A review on dry reforming of methane over perovskite derived catalysts // Catal. Today. 2021. V. 365. P. 2–23. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.10.041
7. *Jang W.-J., Shim J.-O., Kim H.-M., Yoo S.-Y., Roh H.-S.* A review on dry reforming of methane in aspect of catalytic properties // Catalysis Today. 2019. V. 324. P. 15–26. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.07.032
8. *Zhang G., Liu J., Xu Y., Sun Y*. A review of CH_4–CO_2 reforming to synthesis gas over Ni-based catalysts in recent years (2010–2017) // Intern. J. of Hydrogen Energy. 2018. V. 43. № 32. P. 15030–15054. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.06.091
9. *Usman M., Wan Daud W.M.A., Abbas H.F.* Dry reforming of methane: Influence of process parameters. A review // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2015. V. 45. P. 710–744. https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.02.026
10. *Макарян И.А., Седов И.В., Никитин А.В., Арутюнов В.С.* Современные подходы к получению водорода из углеводородного сырья // Научный журнал российского газового общества. 2020. № 1 (24). С. 50–68. ISSN: 2412-6497. eLIBRARY ID: 47224164.
11. *Teh L.P., Setiabudi H.D., Timmiati S.N., Aziz M.A.A., Annuar N.H.R., Ruslan N.N.* Recent progress in ceria-based catalysts for the dry reforming of methane: A review // Chem. Engineering Science. 2021. V. 242. I. 116606. https://doi.org/10.1016/j.ces.2021.116606
12. *Yentekakis I.V., Panagiotopoulou P., Artemakis G.* A review of recent efforts to promote dry reforming of methane (DRM) to syngas production via bimetallic catalyst formulations. Applied Catalysis B: Environmental. 2021. V. 296. I. 120210. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120210
13. *Wang C., Wang Y., Chen M., Liang D., Yang Z., Cheng W., Tang Z., Wang J., Zhang H.* Recent advances during CH_4 dry reforming for syngas production: A mini review // Intern. J. of Hydrogen Energy. 2021. V. 46. № 7. P. 5852–5874. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.10.240
14. *Yusuf M., Farooqi A.S., Keong L.K., Hellgardt K., Abdullah B*. Contemporary trends in composite

Ni-based catalysts for CO_2 reforming of methane // Chem. Engineering Science. 2021. V. 229. I. 116072. https://doi.org/10.1016/j.ces.2020.116072

15. *Guharoy U., Reina T.R., Liu J., Sun Q., Gu S., Cai Q.* A theoretical overview on the prevention of coking in dry reforming of methane using non-precious transition metal catalysts // J. of CO_2 Utilization. 2021. V. 53. I. 101728. https://doi.org/10.1016/j.jcou.2021.101728
16. *Baharudin L., Rahmat N., Othman N.H., Shah N., Syed-Hassan S.S.A.* Formation, control, and elimination of carbon on Ni-based catalyst during CO_2 and CH_4 conversion via dry reforming process: A review // J. of CO_2 Utilization. 2022. V. 61. I. 102050. https://doi.org/10.1016/j.jcou.2022.102050
17. *Gao Y., Jiang J., Meng Y., Yan F., Aihemaiti A.* A review of recent developments in hydrogen production via biogas dry reforming // Energy Conversion and Management. 2018. V. 171. P. 133–155. https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.05.083
18. *le Saché E., Reina T.R.* Analysis of dry reforming as direct route for gas phase CO_2 conversion. The past, the present and future of catalytic DRM technologies // Progress in Energy and Combustion Science. 2022. V. 89. I. 100970. https://doi.org/10.1016/j.pecs.2021.100970
19. *Hambali H.U., Jalil A.A., Abdulrasheed A.A., Siang T.J., Gambo Y., Umar A.A.* Zeolite and clay based catalysts for CO_2 reforming of methane to syngas: A review // Intern. J. of Hydrogen Energy. 2022. V. 47. № 72. P. 30759–30787. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.12.214
20. *Mortensen P.M., Dybkjær I.* Industrial scale experience on steam reforming of CO_2-rich gas // Applied Catalysis A: General. 2015. V. 495. P. 141–151. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.02.022
21. *Teuner S.C., Neumann P., Linde F.V.* Beitrage-Processing-CO through CO_2 reforming: The calcor standard and calcor economy processes // Erdol Erdgas Kohle. 2001. V. 117. № 12. P. 580–582.
22. *Schulz L.A., Kahle L.C.S., Delgado K.H., Schunk S.A., Jentys A., Deutschmann O., Lercher J.A.* On the coke deposition in dry reforming of methane at elevated pressures // Applied Catalysis A: General. 2015. V. 504. P. 599–607. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.03.002
23. *Jang W.-J., Jeong D.-W., Shim J.-O., Kim H.-M., Roh H.-S., Son I.H., Lee S.J.* Combined steam and carbon dioxide reforming of methane and side reactions: Thermodynamic equilibrium analysis and experimental application // Applied Energy. 2016. V. 173. P. 80–91. https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.04.006
24. *Horiuchi T., Sakuma K., Fukui T., Kubo Y., Osaki T., Mori T.* Suppression of carbon deposition in the CO_2-reforming of CH_4 by adding basic metal oxides to a Ni/Al_2O_3 catalyst // Applied Catalysis A: General. 1996. V. 144. № 1–2. P. 111–120. https://doi.org/10.1016/0926-860X(96)00100-7
25. *Gould T.D., Izar A., Weimer A.W., Falconer J.L., Medlin J.W.* Stabilizing Ni Catalysts by molecular layer deposition for harsh, dry reforming conditions // ACS Catal. 2014. V. 4. P. 2714–2717. https://doi.org/10.1021/cs500809w
26. *Aw M.S., Zorko M., Djinović P., Pintar A.* Insights into durable NiCo catalysts on β-$SiC/CeZrO_2$ and γ-$Al_2O_3/CeZrO_2$ advanced supports prepared from facile methods for CH_4–CO_2 dry reforming // Applied Catalysis B: Environmental. 2015. V. 164. P. 100–112. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.09.012
27. *Wang Y.-H., Liu H.-M., Xu B.-Q.* Durable Ni/MgO catalysts for CO_2 reforming of methane: activity and metal–support interaction // J. Mol. Catal. A Chem. 2009. V. 299. P. 44–52. https://doi.org/10.1016/j.molcata.2008.09.025
28. *Wang F., Han B., Zhang L., Xu L., Yu H., Shi W.* CO_2 reforming with methane over small-sized $Ni@SiO_2$ catalysts with unique features of sintering-free and low carbon // Applied Catalysis B: Environmental. 2018. V. 235. P. 26–35. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.04.069
29. *Zhang Q., Zhang T., Shi Y., Zhao B., Wang M., Liu Q., Wang J., Long K., Duan Y., Ning P.* A sintering and carbon-resistant Ni-SBA-15 catalyst prepared by solid-state grinding method for dry reforming of methane // J. of CO_2 Utilization. 2017. V. 17. P. 10–19. https://doi.org/10.1016/j.jcou.2016.11.002
30. *Chong C.C., Bukhari S.N., Cheng Y.W., Setiabudi H.D., Jalil A.A., Phalakornkule C.* Robust Ni/Dendritic fibrous SBA-15 (Ni/DFSBA-15) for methane dry reforming: Effect of Ni loadings // Applied Catalysis A: General. 2019. V. 584. I. 117174. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2019.117174
31. *Han K., Yu W., Xu L., Deng Z., Yu H., Wang F.* Reducing carbon deposition and enhancing reaction stability by ceria for methane dry reforming over $Ni@SiO_2@CeO_2$ catalyst // Fuel. 2021. V. 291. I. 120182. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.120182
32. *Wang D., Littlewood P., Marks T.J., Stair P.C., Weitz E.* Coking can enhance product yields in the dry reforming of methane // ACS Catalysis. 2022. V. 12. № 14. P. 8352–8362
33. *Schrenk F., Lindenthal L., Drexler H., Urban G., Rameshan R., Summerer H., Berger T., Ruh T., Opitz A.K., Rameshan C.* Impact of nanoparticle exsolution on dry reforming of methane: Improving catalytic activity by reductive pre-treatment of perovskite-type catalysts // Applied Catalysis B: Environmental. 2022. V. 318. I. 121886. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.121886

34. *Gavrikov A.V., Loktev A.S., Ilyukhin A.B., Mukhin I.E., Bykov M.A., Vorobei A.M., Parenago O.O., Cherednichenko K.A., Sadovnikov A.A., Dedov A.G.* Partial oxidation of methane to syngas over $SmCoO_3$-derived catalysts: the effect of the supercritical fluid assisted modification of the perovskite precursor // Intern. J. of Hydrogen Energy. 2023. V. 48. № 8. P. 2998–3012. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.10.068
35. *Gavrikov A.V., Loktev A.S., Ilyukhin A.B., Mukhin I.E., Bykov M.A., Maslakov K.I., Vorobei A.M., Parenago O.O., Sadovnikov A.A., Dedov A.G.* Supercritical fluid assisted modification combined with the resynthesis of $SmCOO_3$ as effective tool to enhance long-term performance of $SmCoO_3$-derived catalysts for dry reforming of methane to syngas // Dalton Transactions. 2022. V. 51. P. 18446–18461. https://doi.org/10.1039/D2DT03026H
36. *Westphalen G., Baldanza M.A.S., de Almeida, A.J., Salim V.M.M., da Silva M.A.P., da Silva V.T.* Improvement of C–C coupling using SiC as a support of cobalt catalysts in Fischer Tropsch synthesis // Catal Lett. 2022. V. 152. P. 2056–2066.
37. *Guo Y., Zou J., Shi X., Rukundo P., Wang Z.-J.* A Ni/CeO_2–CDC–SiC catalyst with improved coke resistance in CO_2 reforming of methane // ACS Sustain. Chem. Eng. 2017. V. 5. P. 2330–2338. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b02661
38. *Gavrikov A.V., Ilyukhin A.B., Belova E.V., Yapryntsev A.D., Dobrokhotova Z.V., Khrushcheva A.V., Efimov N.N.* Rapid preparation of $SmCoO_3$ perovskite via uncommon though efficient precursors: Composition matters! // Ceram. Int. 2020. V. 46. P. 13014–13024. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.02.071
39. *Loktev A.S., Arkhipova V.A., Bykov M.A., Sadovnikov A.A., Dedov A.G.* Cobalt–samarium oxide composite as a novel high-performance catalyst for partial oxidation and dry reforming of methane into synthesis gas // Petrol. Chemistry. 2023. V. 63. P. 317–326 https://doi.org/10.1134/S0965544123010048
40. *Ma F., Chen Y., Lou H.* Characterization of perovskite-type oxide catalysts $RECoO_3$ by TPR // React. Kinet. Catal. Lett. 1986. V. 31. № 1. P. 47–53.
41. *Osazuwa O.U., Cheng C.K.* Catalytic conversion of methane and carbon dioxide (greenhouse gases) into syngas over samarium-cobalt-trioxides perovskite catalyst // J. Clean Prod. 2017. V. 148. P. 202–211. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.01.177

НЕФТЕХИМИЯ, 2023, том 63, № 3, с. 429–436

УДК 621.892

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА УРЕАТНЫХ ПЛАСТИЧНЫХ СМАЗОК НА ОСНОВЕ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКОЙ ЖИДКОСТИ И ПОЛИАЛЬФАОЛЕФИНОВОГО МАСЛА

© 2023 г. А. С. Лядов[1,*], А. А. Кочубеев[1], О. П. Паренаго[1]

[1] *Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, 119991 Россия*
[*] *E-mail: lyadov@ips.ac.ru*

Поступила в редакцию 13 января 2023 г.
После доработки 13 февраля 2023 г.
Принята к публикации 27 марта 2023 г.

Синтезированы и исследованы композиции пластичных смазок, в которых дисперсионная среда, состоящая из силиконового (ПЭС-5) и полиальфаолефинового масел (ПАОМ-12) была загущена димочевинами различного состава. При изучении влияния состава дисперсионной среды и уреатного загустителя, а также их соотношения в смазочной композиции показано, что увеличение доли углеводородного компонента в составе пластичной смазки способствует улучшению физико-химических свойств. Показано, что увеличение доли углеводородного компонента в составе пластичной смазки способствует улучшению физико-химических свойств. Найден оптимальный состав композиции смазочного материала, показано, что введение уреатного загустителя, получаемого с использованием 4,4′-диизоцианатодифенилметана позволяет получать пластичные смазки, обладающие приемлемыми эксплуатационными характеристиками и улучшенными противоизносными свойствами.

Ключевые слова: пластичная смазка, димочевина, кремнийорганическая жидкость, свойства пластичных смазок

DOI: 10.31857/S0028242123030127, **EDN:** JCVXHJ

Силиконовые пластичные смазки получают введением в кремнийорганические жидкости различных загустителей. В качестве силиконовых масел обычно используют полиалкилсилоксаны с алкильными заместителями (метил-, этил-, октил-, фенил- и др.), имеющие различную вязкость. Иногда используют силиконовые масла, содержащие в своем составе галогены, например полихлорсилоксаны. В качестве загустителей применяют аморфный пирогенный диоксид кремния, соли высших жирных кислот (мыла), политетрафторэтилен, пигменты, различные модификации углерода. В табл. 1 приведены сведения о силиконовых пластичных смазках, которые были разработаны в СССР и не утратили свою актуальность в настоящее время.

Силиконовые пластичные смазки имеют широкий спектр применения, так как обладают рядом свойств, отсутствующих у других типов смазочных материалов, например устойчивостью к смыванию водой (холодной или горячей), исключительной химической стойкостью, низкой испаряемостью, совместимостью, низкая испаряемость, совместимость с металлами, пластиками и эластомерами [2].

В научной периодической литературе практически не встречаются сведения о результатах исследований, в которых изучаются свойства силиконовых пластичных смазок. В основном, изучается возможность модификации силиконовых смазочных материалов с целью изменения их физико-химических и эксплуатационных свойств. В работе [3] были получены смазки загущением силиконового масла нанопластинами графена и восстановленным оксидом графена; было показано, что графен является эффективным теплопроводным наполнителем, обеспечивающим высокую теплопроводность силиконовой смазки при низком содержании наполнителя. В работе [4] с целью по-

Таблица 1. Пластичные смазки, получаемые загущением кремнийорганических жидкостей [1]

Наименование	Дисперсионная среда	Загуститель	Присадки	Область применения
ЦИАТИМ-221	Полиэтилсилоксановая жидкость 132-24	Комплексное Са-мыло (16%, стеариновая кислота/уксусная кислота = 3/1)	Дифенил амин (0.3%)	Подшипники летательных аппаратов различных типов, приборные подшипники качения и малонагруженные редуктора, пригодна для работы в глубоком вакууме
ВНИИНП-214	Полифенилметилсилоксановая жидкость	Комплексное Са-мыло (14%)	Альдоль-α-нафтиламин, MoS_2	Реверсивные подшипники качения, пригодна для работы в глубоком вакууме
Силикол	Полиэтилсилоксановая жидкость ПЭС-5	Аэросил К-7-30 (17%)	Осерненное касторовое масло (5%)	Малонагруженные подшипники качения, подшипники горячих вентиляторов печей цементации
ВНИИНП-231	Полиэтилсилоксановая жидкость 132-24 или 132-25	Газовый технический углерод ДГ-100 (20–22%)	Вода (до 0.12%)	Нагруженные червячные редуктора, резьбовые передачи, тихоходные подшипники качения и скольжения
ВНИИНП-235	Полифенилметилсилоксановая жидкость	Изовиалантрон	Альдоль-α-нафтиламин	Подшипники качения, работающих на небольших скоростях, систем управления самолетов
ВНИИНП-246	Полихлорсилоксановая жидкость ХС2-170ВВ	Фталоцианин	–	Среднескоростные подшипники качения и маломощные зубчатые передачи

вышения теплопроводности силиконовой смазки в ее состав были введены частицы оксидов металлов (Al_2O_3 и ZnO), стабилизированные углеродными нанотрубками, которые, как было показано, образуют трехмерную сетчатую структуру, способствующую снижению теплового сопротивления смазочного материала, более чем на 35% (по сравнению с немодифицированным образцом). Некоторые работы посвящены изучению функциональной активности силиконовых пластичных смазок на поверхности, на которую они были нанесены. Например, в работе [5] проведена оценка возможности использования силиконовых смазок в различных электротехнических устройствах; при этом были оценены электрические и механические свойства, влагостойкость, стойкость к коронному разряду и др. Силиконовые смазки используются в узлах трения космических аппаратах; так, в работе [6] предложен метод прогнозирования потери работоспособности силиконовой смазки при длительной эксплуатации в космической среде.

При создании смазочных композиций в качестве дисперсионной среды иногда используют смеси кремнийорганических жидкостей с другими синтетическими базовыми маслами IV и V групп. В патенте [7] предложена композиция универсальной пластичной смазки, полученная загущением смеси олигометилэтилсилоксановой жидкости и сложного эфира – ди-2-этилгексилового эфира себациновой кислоты димочевиной на основе анилина, додециламина и 2,4-толуилендиизоцианата; другой предложенный загуститель – гидрофобный модифицированный аэросил и церезин 75. Такая

смазка отличается улучшенными противоизносными свойствами и широким интервалом рабочих температур.

В качестве прототипа [7] был взят ранее предложенный патент [8], в котором была использована дисперсионная среда на основе смеси эфиров пентаэритрита и жирных кислот фракции C_5–C_9 с кремнийорганической жидкостью, а загуститель состоял из полимочевины и гидрофобного силикагеля. В некоторых случаях введение синтетических масел в состав силиконовых смазочных композиций позволяет улучшить их физико-химические и эксплуатационные свойства. Так, например, в [9, 10] было показано, что введение в состав силиконовой смазочной композиции углеводородного или сложноэфирного компонента в количестве около 30 мас. % приводит к значительному улучшению противоизносных свойств получаемых смазочных материалов, что выражается в том, что диаметр пятна износа такой композиции меньше, чем этот показатель для углеводородного компонента.

Бурное развитие технологий и техники, появление высокопроизводительных станков и агрегатов резко повысили требования, предъявляемые к смазкам. В середине прошлого века были созданы смазки, получаемые загущением базовых масел органическими загустителями на основе димочевин или тетрамочевин, так называемые уреатные смазки. Такие смазки выгодно отличаются, например, от мыльных смазок, улучшенными физико-химическими, трибологическими и эксплуатационными свойствами. Создание и практическое применение смазок, получаемых загущением дисперсионной среды, содержащей полиорганосилоксаны, уреатными загустителями – актуальная задача современного смазочного материаловедения.

Цель работы – создание уреатных пластичных смазок на основе кремнийорганической жидкости и полиальфаолефинового масла и изучение их физико-химических и противоизносных свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве компонентов дисперсионной среды при получении смазочных композиций использовали полиэтилсилоксановую жидкость ПЭС-5, которая была изготовлена филиалом АО «ГНИИХТЭОС» «Силан» в соответствии с ГОСТ 13004-77, и полиальфаолефиновое масло ПАОМ-12, изготовленное ООО «Татнефть-Нижнекамскнефтехим-Ойл» по ТУ 0253-014-54409843-2007. Также в работе были использованы полиметилсилоксановая жидкость (ПМС-5), фторсилоксановая жидкость 161-44 и веретенное масло АУ, получаемое методом селективной очистки и депарафинизации.

Загущение дисперсионной среды проводили путем синтеза димочевины по методике, описанной в [11], непосредственно в базовом масле. Для этого синтетические базовые масла (полиэтилсилоксановая жидкость и полиальфаолефиновое масло) смешивали в реакторе с мешалкой. Затем полученную композицию разделяли в соотношении 1:10; к большей части добавляли рассчитанное количество анилина и другого амина, к меньшей – диизоцианат. Раствор базового масла с аминами нагревали до 90°С и при интенсивном перемешивании вводили суспензию диизоцианата в дисперсионной среде, наблюдая формирование консистентной структуры смазки. После этого смазку нагревали до 140°С при перемешивании для формирования однородной структуры с последующим охлаждением в объеме до комнатной температуры. После охлаждения полученную массу гомогенизировали.

Составы всех полученных пластичных смазок представлены в табл. 2.

Для всех полученных пластичных смазок были определены следующие базовые физико-химические показатели: температура каплепадения (ГОСТ 6793-74 «Нефтепродукты. Метод определения температуры каплепадения»), предел прочности (ГОСТ 7143-73 «Смазки пластичные. Метод определения предела прочности и термоупрочнения»), коллоидная стабильность (ГОСТ 7142-74 «Смазки пластичные. Методы определения коллоидной стабильности»). Трибологические характеристики полученных смазок изучали на четырехшариковой машине трения (ГОСТ 9490-75 «Материалы смазочные жидкие и пластичные. Метод определения трибологических характеристик на четырехшариковой машине»).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Введение органических загустителей на основе димочевин различного строения в чистое силико-

Таблица 2. Составы пластичных смазок, исследованных в работе

Дисперсионная среда			Загуститель			
компонент 1	компонент 2	компонент 1/компонент 2, по массе	диизоцианат	амин 1	амин 2	массовая доля загустителя в смазке, %
ПЭС-5	ПАОМ-12	9	ТДИ*		*н*-Гексадециламин	20
ПЭС-5	ПАОМ-12	4	ТДИ		*н*-Гексадециламин	20
ПЭС-5	ПАОМ-12	2.3	ТДИ		*н*-Ггексадециламин	20
ПЭС-5	ПАОМ-12	1.5	ТДИ		*н*-Гексадециламин	20
ПЭС-5	ПАОМ-12	1	ТДИ		*н*-Гексадециламин	20
ПЭС-5	ПАОМ-12	2.3	ТДИ		*н*-Гексадециламин	15
ПЭС-5	ПАОМ-12	2.3	ТДИ	Анилин	*н*-Гексадециламин	25
ПЭС-5	ПАОМ-12	2.3	ТДИ		Три-*н*-бутиламин	20
ПЭС-5	ПАОМ-12	2.3	ТДИ		*н*-Октадециламин	20
ПЭС-5	ПАОМ-12	2.3	МДИ**		*н*-Гексадециламин	20
ПЭС-5	ПАОМ-12	2.3	МДИ		*н*-Додециламина	20
ПЭС-5	ПАОМ-12	2.3	МДИ		*н*-Октиламин	20
ПЭС-5	АУ	2.3	МДИ		*н*-Гексадециламин	20

* ТДИ – 2,4-толуилендиизоцианат.

** МДИ – 4,4′-диизоцианатодифенилметан.

новое масло ПЭС-5 не позволило сформировать консистентную структуру пластичной смазки. Были предприняты попытки загущения силиконового масла как введением предварительно синтезированных димочевин, так и синтез загустителя *in situ* непосредственно в силиконовом масле. В обоих случаях наблюдалось выпадение загустителя в виде хлопьев. Была проверена возможность загущения димочевинами и других силиконовых жидкостей, например ПМС-5 и жидкости 161-44, которые также не удалось загустить. Таким образом, можно сделать вывод о том, что загущение силиконовых жидкостей в чистом виде уреатными загустителями не представляется возможным.

В ходе проведения экспериментальной работы было установлено, что добавление небольших количеств углеводородных масел к силиконовым жидкостям позволяет получать сформированные пластичные смазки при введении органических загустителей. С целью оценки влияния количества углеводородного компонента в составе композиций пластичных смазок на основе силиконовой жидкости, загущенной димочевинами, была синтезирована серия пластичных смазок на основе жидкости ПЭС-5 с различным содержанием синтетического полиальфаолефинового масла ПАОМ-12.

На рис. 1 приведены зависимости физико-химических свойств пластичных смазок от соотношения ПЭС-5/ПАОМ-12 в их составе; при этом концентрация и состав загустителя оставались постоянными. Введение в состав пластичных смазок до 20% углеводородного компонента не приводит к существенным изменениям, однако дальнейшее увеличение содержания ПАОМ-12 способствует значимому, практически линейному, изменению физико-химических свойств смазочных материалов. Так, например, увеличение доли ПАОМ-12 в интервале 20–50 мас. % приводит к резкому росту температуры каплепадения с 240 до 310°C (рис. 1а). Аналогичным образом наблюдается повышение коллоидной стабильности, которое выражается в снижении количества отделяемого масла при проведении испытаний (рис. 1б). Этот факт свидетельствует о том, что при увеличении доли углеводородного компонента, формируемый структурный каркас загустителя лучше удерживает базовое масло. При этом наблюдается незначительное снижение предела прочности (рис. 1в), что

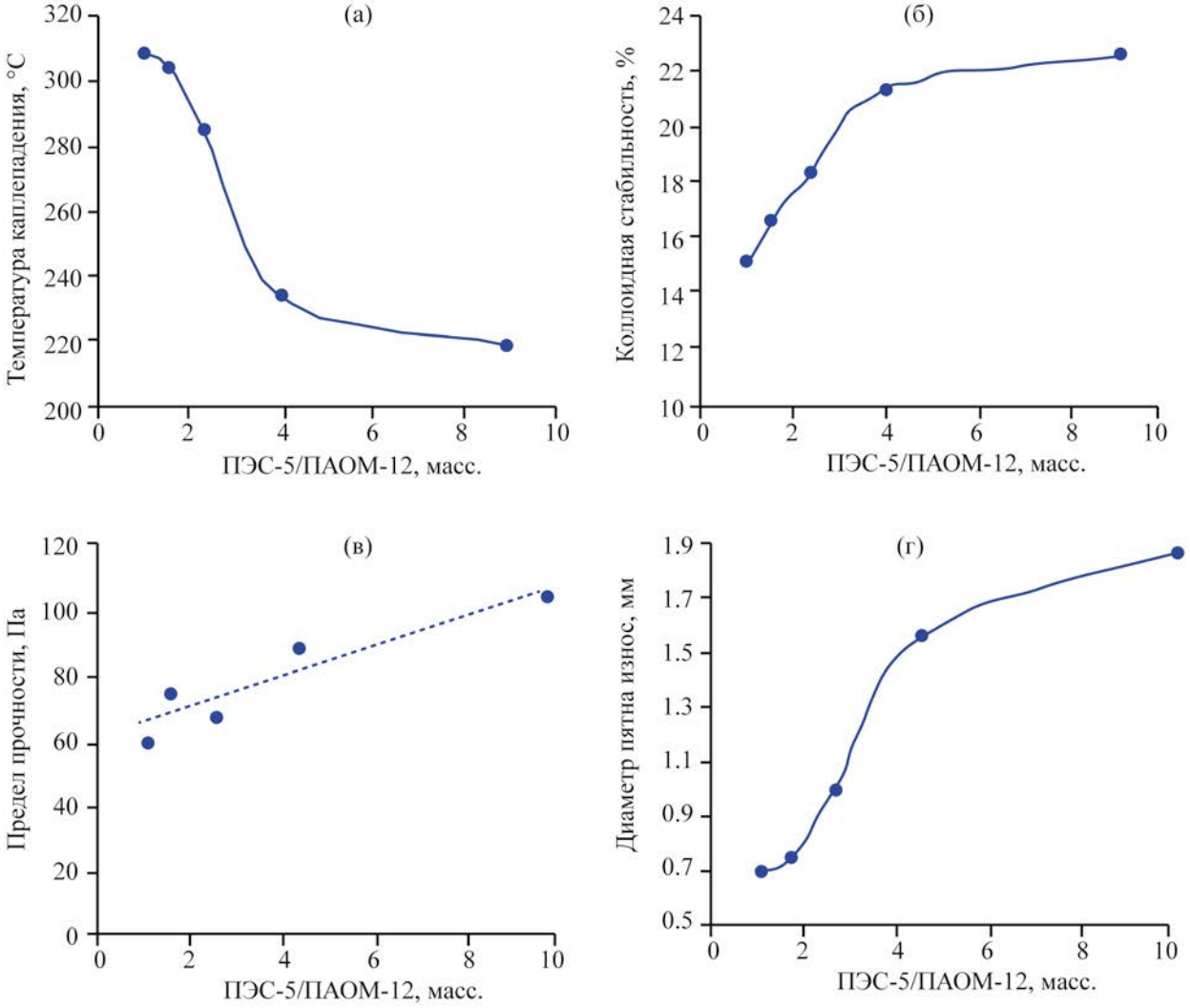

Рис. 1. Зависимость физико-химические свойств смазок от величины соотношения базовых масел ПЭС-5/ПАОМ-12 в их составе: (а) – температура каплепадения; (б) – коллоидная стабильность; (в) – предел прочности, (г) – диаметр пятна износа. Загуститель: ТДИ + *н*-гексадециламин + анилин, содержание загустителя 20 мас. %.

не лучшим образом может сказываться на эксплуатационных свойствах такого типа смазочных материалов. Такое поведение может быть обусловлено общим снижением вязкости масла при добавлении к ПЭС-5 углеводородного компонента. Увеличение содержания углеводородного масла в составе композиций силиконовых смазок, как и следовало ожидать, приводит к улучшению трибологических свойств, что выражается в существенном уменьшении диаметра пятна износа, так как масло, выделяемое в процессе трибоконтакта, содержит большее количество углеводородного компонента, что, как известно, способствует улучшению противоизносных свойств [9].

Дополнительно была синтезирована серия образцов пластичных смазок с различным содержанием загустителя и постоянным соотношением базовых масел ПЭС-5/ПОАМ-12 = 2.33 (табл. 3). Изменение концентрации загустителя от 15 до 25 мас. % приводит к увеличению структурных элементов каркаса смазки, что, в свою очередь, проявляется в увеличении предела прочности и улучшении коллоидной стабильности. При этом происходит рост диаметра пятна износа, что мо-

Таблица 3. Физико-химические свойства исследованных пластичных смазок

Базовое масло	Загуститель*	Содержание загустителя, мас. %	$T_{капл.}$, °C	Предел прочности, Па	Коллоидная стабильность, %	Диаметр пятна износа, $D_{изн}$, мм
Зависимость свойств от концентрации загустителя						
ПЭС-5/ПОАМ-12 = 2.33	ТДИ + *н*-гексадециламин + анилин	15	280	30	28.52	0.75
		20	285	68	18.25	0.99
		25	295	115	13.1	1.13
Зависимость свойств от природы загустителя						
ПЭС-5/ПОАМ-12 = 2.33	ТДИ + *н*-додециламин + анилин	20	219	52	17.53	1.22
	ТДИ + *н*-гексадециламин + анилин		285	68	18.25	0.99
	ТДИ + *н*-октадециламин + анилин		308	163	12.55	1.16
	МДИ + *н*-гексадециламин + анилин		308	280	15,15	0,83
	МДИ + *н*-додециламин + анилин		297	277	17.34	0.90
	МДИ + *н*-октиламин + анилин		192	33	36.7	1.77
Зависимость свойств от углеводородного компонента в составе базового масла						
ПЭС-5/АУ = 2.33	МДИ + *н*-гексадециламин + анилин	20	295	485	10.5	0.70

* ТДИ – 2,4-толуилендиизоцианат; МДИ – 4,4′-диизоцианатодифенилметан.

жет свидетельствовать о том, что углеводородный компонент лучше удерживается каркасом смазки, а при трибологическом контакте в первую очередь происходит выделение силиконового масла, обладающего более низкими противоизносными свойствами.

Ранее при изучении влияния состава уреатного загустителя на свойства пластичных смазок на основе полиальфаолефиновых масел было показано, что димочевинные загустители, различающиеся длинной углеводородного радикала, оказывают влияние на свойства получаемых на их основе смазочных материалов [11]. С целью установления зависимости свойств силиконовых смазок, содержащих углеводородные компоненты, от природы уреатного загустителя, были получены смазки с загустителями различного состава (табл. 3). При этом меняли как природу амина, так и диизоцианата.

Увеличение количества атомов углерода в углеводородном радикале в димочевинах, как и следовало ожидать, приводит к росту температуры каплепадения и предела прочности, а также улучшению коллоидной стабильности; противоизносные свойства при этом изменяются незначительно (табл. 3).

Обращает на себя внимание тот факт, что замена ТДИ на МДИ (табл. 3) при синтезе загустителя приводит к кратному увеличению предела прочности получаемой смазки. Для смазки на основе ПЭС-5 и масла АУ (загуститель: МДИ + *н*-гексадециламин + анилин) предел прочности достигает значения 485 Па, а диаметр пятна износа снижается до 0,7 мм, что для смазок на основе силиконовых масел без использования противоизносных присадок является хорошим результатом. Таким образом, такие смазки обладает лучшими противоизносными свойствами среди всех исследованных образцов, что в сочетании с другими физико-химическими свойствами способствует увеличению ее эксплуатационного ресурса.

В ходе исследования, получены и изучены синтетические смазочные материалы, содержащие в своем составе силиконовое и полиальфаолефиновое масла, а также уреатный загуститель. Установлена зависимость основных физико-химических свойств смазок от состава дисперсионной среды и уреатного загустителя. Найден оптимальный состав композиции смазочного материала, обладающего приемлемыми значениями предела прочности, коллоидной стабильности и наилучшими противоизносными свойствами.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Лядов Антон Сергеевич, к.х.н., ORCID: https://orcid.org/0000-0001-9969-7706

Кочубеев Александр Александрович, м.н.с., ORCID: https://orcid.org/0000-0001-5760-8453

Паренаго Олег Павлович, д.х.н., ORCID: https://orcid.org/0000-0002-4869-4035

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

А.С. Лядов и О.П. Паренаго входят в состав редакционной коллегии журнала «Нефтехимия», у А.А. Кочубеева конфликт интересов, требующий раскрытия, отсутствует.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Синицын В.В.* Пластичные смазки в СССР. Справочник. Издание 2-е, переработанное и дополненное. М.: Химия. 1984. 192 с.
2. *Rawat S.S., Harsha A.P.* Current and future trends in grease lubrication // In: J. Katiyar, S. Bhattacharya, V. Patel, V. Kumar (eds) Automotive tribology. Energy, environment, and sustainability. Singapore: Springer. 2019. 342 p. https://doi.org/10.1007/978-981-15-0434-1_9
3. *Yu W., Xie H., Chen L., Zhu Z., Zhao J., Zhang Z.* Graphene based silicone thermal greases // Physics Letters A. 2014. V. 378. № 3. P. 207–211. https://doi.org/10.1016/j.physleta.2013.10.017
4. *Chen H., Wei H., Chen M., Meng F., Li H., Li Q.* Enhancing the effectiveness of silicone thermal grease by the addition of functionalized carbon nanotubes // Applied Surface Science. 2013. V. 283. P. 525–531. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.06.139
5. *Wang X., Jiang Q., Cui B., Wu K.* Study on reliability and selection of silicone grease used for coating at the interface between cable and accessory // IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation. 2022. https://doi.org/10.1109/TDEI.2022.3204528
6. *Jiang Z.Y., Li J.Y., Qu Z.G., Wang L., Miao J.Y.* Theoretical analysis on thermal grease dry-out degradation in space environment // Intern. J. of Thermal Sciences. 2022. V. 179. N 107694. https://doi.org/10.1016/j.ijthermalsci.2022.107694
7. *Пиминова К.С., Левенто И.Ю., Стороженко П.А., Петров С.В.* Универсальная пластичная смазка // Патент РФ № 2769692 (приоритет от 23.04.2021)
8. *Данилов А.М., Сентюрихина М.И., Емелина Г.А., Цыганова М.К., Молодкина В.В.* Пластичная смазка для слаботочных электрических контактов // Патент РФ № 2535210 (приоритет от 17.10.2013)
9. *Павелко Г.Ф., Бордубанова Е.Г., Займовская Т.А., Бондаренко Г.Н., Лядов А.С., Паренаго О.П.* Аномальная зависимость противоизносных свойств от состава смеси углеводородных масел с полиорганосилоксанами // Трение и износ. 2018. Т. 39. № 3. С. 299–304 [*Pavelko G.F., Bordubanova E.G., Zaimovskaya T.A., Bondarenko G.N., Lyadov A.S., Parenago O.P.* anomalous dependence of wear properties on mixture composition of hydrocarbon

oils with polyorganosiloxanes // Friction and Wear. 2018. V. 39. № 3. P. 241–244. https://doi.org/10.3103/S1068366618030091]

10. *Стороженко П.А., Демченко А.И., Левенто И.Ю., Нацюк С.Н., Хатуева Ж.С., Подойницин О.В., Левенто Л.К.* Смазочное масло на основе жидких олигометилоктилсилоксанов и олигоэтилоктилсилоксанов // Патент РФ № 2673482 (приоритет от 16.02.2018).

11. *Лядов А.С., Максимова Ю.М., Алексеева О.А., Ильин С.О., Паренаго О.П., Антонов С.В.* Особенности пластичных смазок на основе полиальфаолефиновых масел с уреатными загустителями различного строения // Журн. прикладной химии. 2018. Т. 91. № 11. С. 1523–1530. https://doi.org/10.1134/S0044461818110014 [*Lyadov A.S., Maksimova Yu.M., Ilyin S.O., Gorbacheva S.N., Parenago O.P., Antonov S.V.* Specific Features of Plastic Lubricants Based on Poly-α-olefin Oils with Ureate Thickeners of Various Structures» // Russ. J. Appl. Chemistry. 2018. V. 91. № 11. P. 1733−1739. https://doi.org/10.1134/S1070427218011014].

НЕФТЕХИМИЯ, 2023, том 63, № 3, с. 437–446

УДК 665.637.735:661.742.14

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПОЛИАЛКИЛАКРИЛАТНЫХ ПРИСАДОК РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА ПРИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ДЕПАРАФИНИЗАЦИИ МАСЛЯНЫХ РАФИНАТОВ

© 2023 г. И. Р. Арифуллин[1,*], О. А. Казанцев[1], Д. М. Каморин[1], А. А. Мойкин[1,2], А. С. Меджибовский[2], А. С. Симагин[1], А. П. Сивохин[1], С. А. Ожогин[1,3]

[1] Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, г. Нижний Новгород, 603950 Россия
[2] ООО НПП «Квалитет», Москва, 115172 Россия
[3] Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, г. Нижний Новгород, 603022 Россия
[*]E-mail: i-arifullin@mail.ru

Поступила в редакцию 4 октября 2022 г.
После доработки 2 февраля 2023 г.
Принята к публикации 12 мая 2023 г.

Изучена эффективность введения полиакрилакрилатных присадок разного состава при низкотемпературной депарафинизации в смешанном растворителе метилэтилкетон–толуол одиннадцати масляных фракций, различающихся вязкостью, содержанием парафинов, ароматических углеводородов и смол.

Для полиалкилакрилата с боковыми *н*-алкильными цепочками С16–20 рафинаты по степени увеличению выхода депарафинированных масел (по сравнению с процессом в отсутствие присадок) разделились на три группы – по увеличению выхода на 12–13%, 5–8% и 3–4%. Введение в состав такого полимера 5–30% полярных групп (аминоэфирных, аминоамидных, амидных, олигоэтиленгликолевых) в большинстве случаев позволило дополнительно повысить выход масла.

Ключевые слова: нефтяные масляные рафинаты, низкотемпературная растворная депарафинизация, выход масла, полиалкилакрилатные присадки, влияние полярных звеньев

DOI: 10.31857/S0028242123030139, **EDN:** JDAQNF

Низкотемпературная растворная депарафинизация масляных рафинатов – одна из самых дорогих стадий производства базовых нефтяных масел [1–3]. Это связано с высокой энергоемкостью технологии, которая представляет собой экстрактивную кристаллизацию высокомолекулярных *н*-алканов смесью растворителей с различной полярностью (обычно толуола и метилэтилкетона), осуществляемую при температурах от –10 до –65°С [4]. Один из способов повышения эффективности низкотемпературной растворной депарафинизации масляных рафинатов – использование полимерных присадок, которые в ряде случаев позволяют повысить выход депарафинированного масла, а также улучшить другие технико-экономические показатели процесса.

В литературе в качестве присадок для депарафинизации (иногда их называют модификаторами структуры кристаллов парафинов) было предложено использовать множество маслорастворимых (со)полимеров различного состава, в том числе содержащих ограниченное количество полярных звеньев [5–11]. Лучшие результаты были достигнуты для высших полиалкил(мет)акрилатов с длиной алкильных групп не менее С16, способных участвовать в сокристаллизации с выс-

Таблица 1. Характеристики исследованнных масляных рафинатов

Рафинаты	Тип рафината	Кинематическая вязкость		ПНУ, %	$АУ_л$, %	$АУ_с$, %	$АУ_т$, %	ΣАУ, %	Смолы, %
		ν_{40}, мм^2/с	ν_{100}, мм^2/с						
К-I	Вязкий	24.19	4.72	92.0	6.2	0.8	0.7	7.7	0.3
А-I	Высоковязкий	85.02	8.76	68.4	13.4	4.2	10.1	27.7	3.9
У-I	Маловязкий	13.90	3.56	88.1	7.4	1.4	2.6	11.4	0.5
У-II	Вязкий	26.10	4.97	85.8	9.2	1.5	3.0	13.7	0.5
М-III	Высоковязкий	56.03	7.37	83.6	10.7	1.7	3.4	15.8	0.6
Я-I	Вязкий	24.61	4.82	86.9	9.2	1.0	2.5	12.7	0.4
Я-II	Высоковязкий	–	7.94	85.5	9.3	1.4	3.3	14.0	0.5
Я-III	Высоковязкий	–	23.89	59.1	22.9	6.3	9.5	38.7	2.2
Н-I	Вязкий	22.13	4.35	77.1	10.4	12.2	–	22.6	0.3
Н-II	Высоковязкий	–	8.09	67.5	14.5	17.5	–	31.9	0.5
Н-III	Высоковязкий	–	18.06	57.2	19.0	22.7	–	41.7	1.1

шими нормальными парафинами. Предпочтение отдается полиалкиакрилатам, содержащим в *н*-алкильных фрагментах от 16 до 20 атомов углерода (ПАА16–20) [12, 13, 14], хотя в некоторых работах предлагаются полимеры с более длинными алкильными цепочками, в частности, сополимеры бегенилакрилата (длина алкильной группы С22) с *н*-бутилметакрилатом или изононилметакрилатом [11], а также смесь полиалкилакрилатов С10–26 и полиалкилметакрилатов С10–20 [17]. Однако, к существенным преимуществам это не приводит. Например, в последнем случае выход депарафинированных масел при ведении присадки в количестве 0.1–0.2 мас. % возрастает на 5–8%, что соответствует данным по эффективности полиалкил(мет)акрилатов С16–20.

Исходным сырьем для синтеза полиалкил(мет)-акрилатов являются алкиловые эфиры (мет)акриловой кислоты, получаемые на основе фракций высших жирных спиртов [15, 16]. Спирты с длиной алкильных групп выше С20 очень дороги, поэтому, соответственно, заметно возрастает стоимость полимеров, что делает их применение менее перспективным; это же касается метакриловых эфиров при сравнении с акриловыми эфирами.

Несмотря на имеющиеся литературные данные об эффективности добавок полиалкил(мет)акрилатов при растворной низкотемпературной депарафинизации нефтяных масляных рафинатов ряд связанных с этим важных аспектов ранее не исследовался. Это относится к таким вопросам, как зависимость эффективности применения присадок от состава и строения рафинатов.

Цель работы – получение и обобщение экспериментальных данных по изучению и применению (со)полимеров алкилакрилата С16–20 в качестве присадок для низкотемпературной депарафинизации масляных рафинатов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эффективность присадок оценивали при депарафинизации одиннацати промышленных дистиллятных и остаточных масляных рафинатов пяти российских производителей. Для каждого производителя в обозначении использована своя буква – А, К, Н, У, Я, поскольку некоторые из них не разглашают составы своих маслячных фракций

Для этих рафинатов в табл. 1 представлены кинематические вязкости при температурах 40°С (ν_{40}) и 100°С (ν_{100}), а также содержание парафино-нафтеновых углеводородов (ПНУ), легких ($АУ_л$), средних ($АУ_с$) и тяжелых ароматических углеводородов ($АУ_т$), сумма ароматических углеводородов (ΣАУ) и смол. Асфальтены отсутствовали во всех рафинатах, поскольку были полностью удалены в ходе селективной очистки масляных фракций.

В качестве полимерных присадок был использованы ПАА16–20, а также сополимеры алкилакрилатов С16–20, содержащие звенья

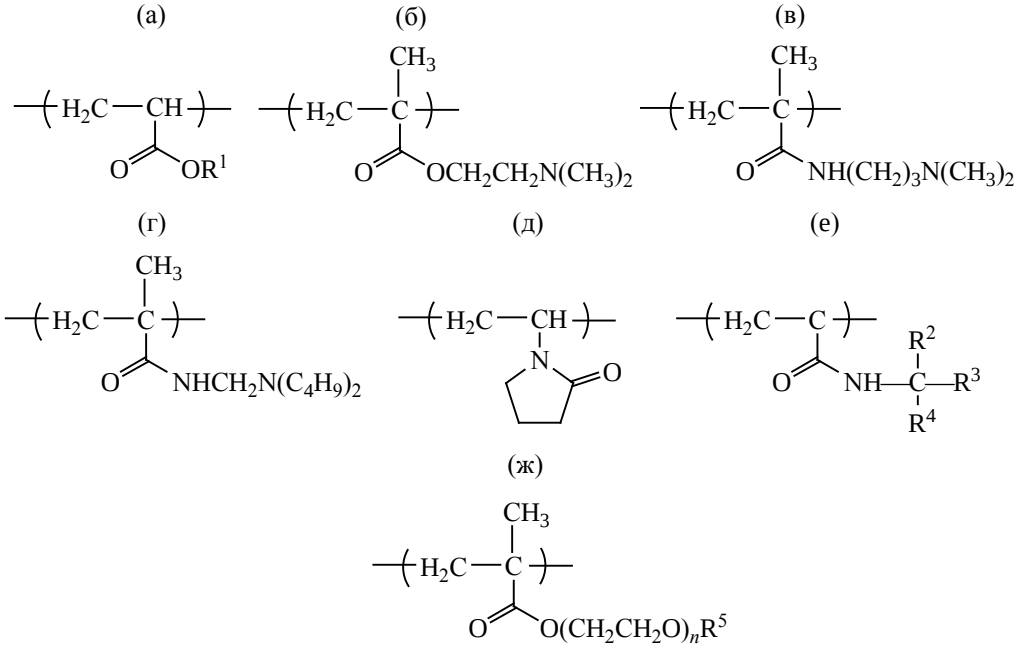

Рис. 1. Структуры звеньев в исследованных полимерах: а – звенья алкилакрилатов С16–20 ($R^1 = C_{16}H_{33}$–$C_{20}H_{41}$); б – звенья ДМАЭМ; в – звенья ДМАПМА; г – звенья ДБАММА; д – звенья N-ВП; е – звенья *m*НАА ($R^2 + R^3 + R^4 = C_8H_{19}$); ж – звенья алкоксиолиго(этиленгликоль)метакрилатов (значения *n* и R^5 указаны ниже в табл. 3).

N,N-диметиламиноэтилметакрилата (ДМАЭМ), N-(3-диметиламинопропил)метакриламида (ДМАПМА), N-(ди-*н*-бутиламинометил)метакриламида (ДБАММА), N-винилпирролидона (N-ВП), N-(*трет*-нонил)акриламида (*m*НАА), алкоксиолиго(этиленгликоль)метакрилатов (АОЭГМ). Общие структуры звеньев разного типа в испытанных сополимерах представлены на рис. 1. Звенья АОЭГМ имели разное строение, для них в обозначениях слева указано число атомов углерода в концевой *н*-алкильной группе, а после буквы Е – среднее содержание этокси-групп (*n*) в полиэтиленгликолевом фрагменте. Например, звенья $C_{12–14}E_7M$ содержат в сложноэфирной группе концевой алкильный радикал С12-14 и цепочку из 7 этокси-групп.

Указанные полимеры были синтезированы на основе методик, разработанных ранее для получения полиалкил(мет)акрилатов [18, 19], сополимеров алкил(мет)акрилатов с аминосодержащими (мет)-акриловыми сомономерами [20], N-алкил(мет)-акриламидами [21, 22] или АОЭГМ [23].

Оценку эффективности присадок проводили на лабораторной установке, представляющей собой металлическую воронку, снабженную рубашкой, фильтрующим элементом, крышкой и закрепленным в крышке термометром. Требуемую отрицательную температуру поддерживали за счет циркуляции охлаждающей смеси из криостата через рубашку воронки. В качестве растворителя для депарафинизации использовали смесь метилэтилкетона и толуола в массовых соотношениях 65 : 35 (для маловязких), 55 : 45 (для средневязких), 50 : 50 (для вязких рафинатов). Концентрация вводимых присадок составляла 0.1 мас. %, от исходного рафината (предварительные эксперименты показали, что такой концентрации достаточно для достижения максимальной эффективности добавок).

Смесь 50 г исходного рафината, 200 г растворителя и, в случае использования присадок, 0.1 г 50 %-ного толуольного раствора соответствующего полимера, нагревали при перемешивании до температуры 70°С, затем раствор переносили в воронку, охлажденную до 10°С, и далее температуру в воронке понижали со скоростью 2–3°С/мин до достижения заданной температуры кристаллизации (–20°С) при постоянном перемешивании смеси

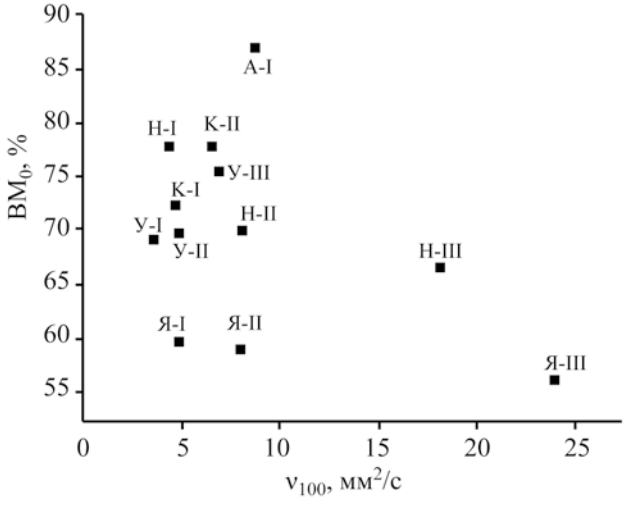

Рис. 2. Значения выходов депарафинированных масел (BM_0) для исходных рафинатов различной вязкости в отсутствие присадок. Обозначения точек соответствуют табл. 1.

рафината и растворителя. Затем смесь термостатировали при температуре –20°C в течение 30 мин; полученную суспензию фильтровали под вакуумом (давление 0.6–0.7 кгс/см^2). Из полученного фильтрата растворитель отгоняли на роторно-пленочном испарителе и получали депарафинированное масло, выход которого (B) рассчитывали по формуле:

$$B = \frac{m_{\text{деп}}}{m_{\text{исх}}} \times 100\%, \quad (1)$$

где $m_{\text{деп}}$ – масса депарафинированного масла, г; $m_{\text{исх}}$ – масса исходного масла, г.

Для определения скорости фильтрации суспензии, образовавшейся при охлаждении, измеряли время сбора 100 мл фильтрата. Коэффициент относительной скорости фильтрации рассчитывали по формуле:

$$K_{\text{ф}} = \frac{\tau_0}{\tau_{\text{прис}}}, \quad (2)$$

где τ_0 – время сбора 100 мл фильтрата без присадки, $\tau_{\text{прис}}$ – время сбора 100 мл фильтрата в присутствии присадки.

Состав масляных рафинатов определяли на хроматографе ГРАДИЕНТ-М, анализ проводили в соответствии с «Методикой измерений группового химического состава тяжелых нефтепродуктов методом жидкостно-адсорбционной хроматографии с градиентным вытеснением» (МВИ № 222.0223/01.00258/2014) [24]

Кинематические вязкости рафинатов определяли в стеклянных вискозиметрах ВПЖ-2 по стандартной методике (ГОСТ 33768-2015). Молекулярно-массовые характеристики полимеров оценивали методом гель-проникающей хроматографии с использованием прибора Хромос ЖХ-301 с УФ-детектором марки Sapphire и колонками Phenogel 10E4A, 10E6A фирмы Phenomenex; в качестве элюента использовали тетрагидрофуран, Для расчета молекулярной массы применяли калибровку по полистирольным стандартам.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В опубликованных литературных данных при оценке эффективности полимерных присадок в процессах депарафинизации в качестве характеристики исходных рафинатов обычно указывается только кинематическая вязкость. На первом этапе исследований, для оценки влияния этого параметра на выходы депарафинированных масел была проведена серия экспериментов для всех исходных рафинатов в отсутствие присадок. Из рис. 2 видно, что отсутствует корреляция между вязкостями рафинатов и достигнутыми выходами (BM_0) депарафинированных масел. При сравнении выходов депарафинированных масел при переходе от менее вязких к более вязким рафинатам одного производителя (т.е. при постепенном утяжелении масляных фракций одной и той же нефти), зафиксированы противоположные тенденции. Например, для рафинатов серии Я значения BM_0 мало изменялись при росте вязкости, для серии У – возрастали, а для серии Н – снижались (рис. 3).

Согласно [25], при низкотемпературной депарафинизации рафинатов рост их вязкости должен затруднять диффузию высших *н*-алканов и церезинов к растущим центрам кристаллизации, что может снижать селективность кристаллообразования. Поэтому часто при использовании высоковязких остаточных рафинатов достигаются меньшие выходы депарафинированных масел, чем при использовании маловязких. С другой стороны, при

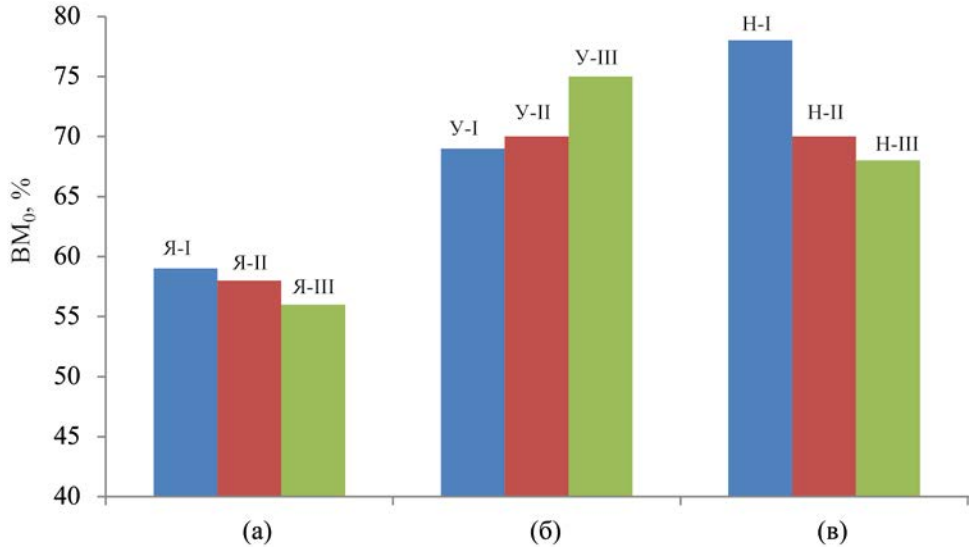

Рис. 3. Значения BM_0., полученные при депарафинизации в отсутствие присадок масляных рафинатов: а – Я-I, Я-II, Я-III; б – У-I, У-II, У-III; в –Н-I, Н-II, Н-III.

депарафинизации низковязких рафинатов, содержащих мало смол и много высших *н*-парафинов, слишком большая скорость кристаллообразования также может стать негативным фактором, поскольку в условиях очень быстрого роста кристаллов в них вовлекается часть таких углеводородов, которые имеют более низкую индивидуальную температуру кристаллизации и потенциально могли бы остаться компонентами депарафинированного масла. Поэтому, одним из условий повышения выходов депарафинированных масел является оптимизация скорости роста кристаллов, которая может быть достигнута при определенных сочетаниях вязкости растворов рафинатов и содержания в них способных к легкой кристаллизации УВ разной структуры. К таким УВ относятся не только высшие *н*-парафины и церезины, но и многие тяжелые ароматические углеводороды, которые способны участвовать в кристаллизации, но нарушают форму растущих кристаллов и замедляют их рост. В результате действия двух указанных факторов, при изменении вязкости рафината скорость роста кристалла может как отдалиться от оптимальной, так и приблизиться к ней. В последнем случае выход депарафинированного масла повышается.

Такой подход позволяет объяснить полученные результаты, показанные на рис. 2. Например, рафинат А-I содержит относительно немного (по сравнению с другими исследуемыми рафинатами) нормальных парафинов и много тяжелых аренов, а также имеет «умеренную» вязкость (ν_{100}= 8.76 мм^2/с). Такое сочетание обеспечило близкую к оптимальной скорость кристаллизации и очень высокое значение BM_0 – 87%. Для маловязкого рафината У-I, имеющего низкое содержание тяжелых аренов и большое содержание ПНУ, значение BM_0 составляет всего 69%, поскольку кристаллизация протекает слишком быстро (и в нее вовлекается много «лишних» УВ). Скорость кристаллизации замедляется для более вязкого рафината У-III, что приводит к более высокому значению BM_0 – 76 %. Для рафинатов серии Н, также содержащих мало тяжелых аренов, но имеющих более низкое содержания ПНУ, оптимизация роста кристаллов наблюдается, напротив, для менее вязкого рафината Н-I, а наиболее вязкий рафинат Н-III дает наименьший выход депарафинированного масла. Для трех фракций серии Я достигнуты довольно близкие низкие значения BM_0. Дистиллятные рафинаты Я-I и Я-II имеют гораздо более низкую вязкость и высокое содержание ПНУ по сравнению с остаточным рафинатом Я-III, что способствует слишком высокой скорости кристаллизации. В остаточном рафинате Я-III больше легкокристаллизующихся компонен-

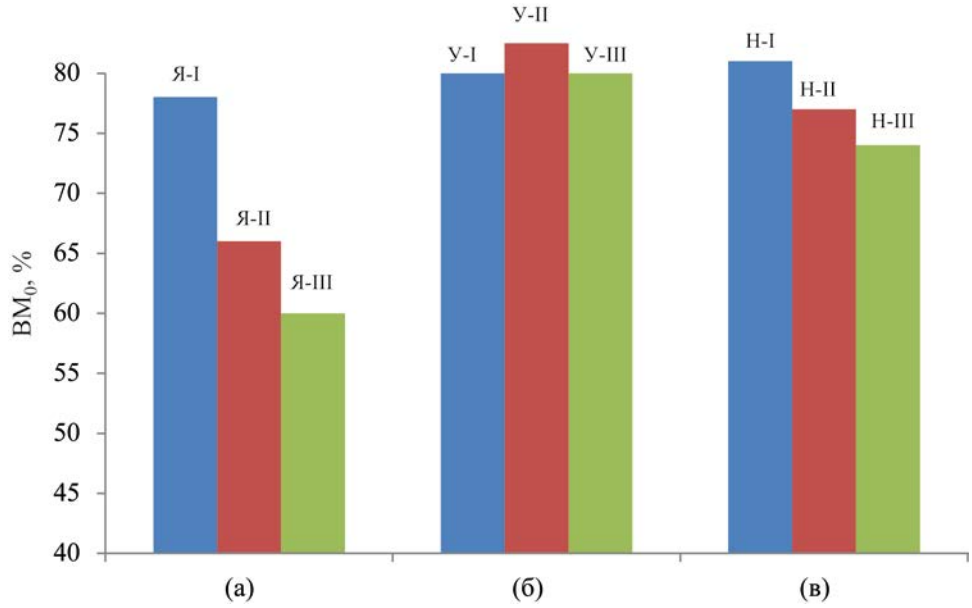

Рис. 4. Выходы депарафинированных масел в присутствии присадки ПАА16–20 (0.1 мас. %) при использовании масляных рафинатов серий Я (а), У (б) и Н (в).

тов, но скорость кристаллизации снижается, что уменьшает «переход в гач» индивидуально трудно кристаллизующихся УВ. Таким образом, полученные результаты показали, что значения $ВМ_0$ определяются и вязкостью рафината, и его составом.

Во второй серии экспериментов проводилась депарафинизация разных рафинатов в присутствии базовой присадки ПАА16–20, а полученные выходы депарафинированных масел обозначались ВМ. В этом случае также не наблюдалось однонаправленных тенденций в зависимостях эффективности присадок от вязкости исходных рафинатов. Так, выходы депарафинированных масел (ВМ) уменьшались при росте вязкости исходных рафинатов серий Я и Н, но для рафинатов серии У – почти не изменялись (рис. 4). Следовательно, кинематическая вязкость рафинатов не является единственным фактором, определяющим выходы депарафинированных масел не только в отсутствие присадок, но и в их присутствии. В случае введения присадок, механизм кристаллобразования усложняется, поскольку влияние синтетических полимерных присадок связано с подстройкой их макромолекул к растущим кристаллам. Это приводит к нарушениям правильной структуры кристаллов, замедлению (или даже ингибированию) их роста.

Логично было предположить, что введение присадок должно давать более высокий эффект в тех случаях, когда оно снижает слишком высокую скорость образования кристаллов, приближая ее к оптимальной. А в тех случаях, когда высокий выход масел достигается и в отсутствие присадки (т.е. скорость роста кристаллов уже близка к оптимальной), то эффективность введения присадки будет менее высокой (поскольку скорость роста кристалла отдалится от оптимальной). Действительно, обобщение полученных нами результаты показало, что можно предсказать эффективность действия полиалкилакрилатных присадок при депарафинизации на основании двух параметров – значений $ВМ_0$ и вязкостей исходных рафинатов. По достигаемой эффективности присадки ПАА16–20 (повышение выхода депарафинированных масел), все использованные рафинаты разделились на три группы (табл. 2). В группу ΔВМ-1 вошли три рафината с наибольшим эффектом от введения присадки (ΔВМ более 12%). Они сочетают небольшие значения $ВМ_0$ (не более 70%) и низкие вязкости (ν_{100} до 5.0 мм^2/с). Группу ΔВМ-2 составили пять рафинатов с умеренной эффективностью действия присадки (ΔВМ= 5–8%); эти исходные рафинаты сочетают более высокие значения $ВМ_0$

Таблица 2. Разделение рафинатов по эффективности действия присадки ПАА16–20

Группа	Рафинат	$ВМ_0$, %	ν_{100}, мм^2/с	ΔВМ, %	$K_ф$
ΔВМ-1	Я-I	60	4.8	12.5	15.6
	У-II	70	5.0	12.6	12.2
	У-I	69	3.6	12.1	3.3
ΔВМ-2	Я-II	59	7.9	7.8	3.0
	Н-III	67	18.1	7.6	1.4
	Н-II	70	8.1	7.4	4.3
	К-I	72	4.7	5.7	2.9
	У-III	76	7.4	5.5	3.4
ΔВМ-3	Н-I	78	4.4	3.6	2.7
	Я-III	56	23.8	3.2	1.3
	А-I	87	8.8	3.8	4.5

(72–76%) и низкие вязкости, или имеют низкие $ВМ_0$ (менее 72%) при повышенной вязкости ν_{100} (8–18 мм^2/с). В группу ΔВМ-3 (повышение выхода депарафинированного масла на 3–4%) вошли 3 рафината с большими значениями $ВМ_0$ (78% и более), или с сочетанием более низких значений $ВМ_0$ и очень высокой вязкости (ν_{100} более 20 мм^2/с).

Из табл. 2 видно также, что введение присадок значительно повышает скорость фильтрации образовавшихся при охлаждении суспензий (время фильтрации снижается в 1.3–15.6 раз, преимущественно, в 2.7–4.5 раз). В трех выделенных группах рафинатов, отличающихся по степени роста выхода депарафинированных масел, усредненные значения $K_ф$ были наиболее высоки для группы ΔВМ-1 и примерно одинаковы для групп ΔВМ-2 и ΔВМ-3, но при этом в рамках каждой группы увеличение скорости фильтрации очень сильно варьировалось.

В третьей серии экспериментов была определена эффективность в качестве присадок сополимеров, в которые, наряду со звеньями алкилакрилата 16–20, были введены полярные звенья разной природы. Для испытаний были использованы 16 сополимеров, содержащих полярные звенья с двумя атомами азота – аминоэфирные (ДМАЭМ), аминоамидные (ДМАПМА, ДБАММА), амидные (*m*-НАА, N-ВП) или звенья алкоксиолиго(этиленгликоль)метакрилатов (АОЭГМ), боковые цепочки которых содержат от 7 до 23 атомов кислорода. В качестве исходного сырья использовались рафинат У-I (из группы ΔВМ-1), рафинаты К-I и Н-II (из группы ΔВМ-2), рафинаты А-I и К-II (из группы ΔВМ-3). В табл. 3 представлены данные по изменению выхода депарафинированных масел ($ΔВМ_{доп}$) в присутствии различных полярных сополимеров относительно результатов, достигнутых во второй серии экспериментов для присадки ПАА16–20. В большинстве опытов (в 13 случаях из 16) были получены небольшие дополнительные повышения выходов депарафинизованных масел, но только в присутствии двух полярных присадок повышение достигло 2–3%. При этом характеристики рафинатов и структура вводимых в полимеры полярных групп заметной роли не играли. Наименьший положительный эффект оказало введение в сополимеры звеньев ДБАММА, которые лишь при повышении их мольной доли до 30 % обеспечили минимальное повышение выхода масла. Для остальных аминосодержащих сополимеров оптимальная доза полярных звеньев составила 10%. Для сополимеров АОЭГМ для получения дополнительного выхода масел 0.8–1.5% в двух случаях было достаточно введения 5% полярных звеньев. Коэффициенты фильтрации $K_ф$ составили 1.8–5.6 и были близки к значениям, полученным для соответствующих рафинатов в присутствии присадки ПАА16–20.

Таким образом, на примере полиалкилакрилатной присадки ПАА16–20 показано, что эффективность применения присадок такого типа при низкотемпературной растворной депарафинизации масляных рафинатов сильно зависит от сочетания их кинематической вязкости и состава. Лучшие

Таблица 3. Дополнительное изменение выхода масел $\Delta BM_{доп}$ (по сравнению с базовым полимером ПАА16–20) и значения $K_ф$ при депарафинизации масляных рафинатов в присутствии полярных сополимеров (указаны также обозначения, содержание полярных звеньев и молекулярные массы полимеров)

№	Сомономерные звенья. мол. %	M_n	M_w	Рафинат	$\Delta BM_{доп}$	$K_ф$
		Аминные звенья				
1	ДМАЭМ (5)	20000	40000	A-I	+1.1	5.6
2	ДМАЭМ (10)	19000	33000	K-I	+1.6	3.7
3	ДМАЭМ (10)	19000	33000	A-I	+2.9	3.2
4	DMAPMA (10)	–	8000	A-I	+0.5	4.1
5	DBAMMA (8)	19000	44000	U-I	–0.9	3.8
6	DBAMMA (30)	15000	31000	U-I	+0.1	–
		Звенья АОЭГМ				
7	$C_1E_{12}M$ (10)	–	44000	A-I	+1.2	3.4
8	$C_1E_{17}M$ (20)	10000	12000	A-I	+0.2	2.3
9	$C_1E_{17}M$ (20)	10000	12000	K-I	+1.7	4.1
10	$C_1E_{23}M$ (5)	–	30000	A-I	+1.6	2.6
11	$C_1E_{23}M$ (10)	7000	10000	A-I	+0.9	1.5
12	$C_1E_{23}M$ (10)	7000	10000	K-I	+0.9	–
13	$C_{12–14}E_7M$ (5)	31000	109000	N-II	–0.2	1.9
14	$C_{12–14}E_{10}M$ (10)	35000	56000	N-I	–0.9	1.8
		Амидные звенья				
15	*m*-НАА (10)	37000	172000	K-I	+1.6	–
16	N-ВП (10)	47000	586000	K-I	+2.1	–

результаты (повышение выхода депарафинированного масла более, чем на 12%) достигнуты для маловязких рафинатов, для которых в отсутствие присадок выходы не превышали 70%. Наименьший эффект от введения присадки (повышение выхода на 3–4%) получен для рафинатов с высокими значениями BM_0 (78% и более) или с очень высокой вязкостью. Введение в состав сополимера полярных групп (аминоэфирных, аминоамидных, амидных, олигоэтиленгликолевых) в большинстве случаев позволяет дополнительно повысить выход масла (максимально – на 2.9%).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Представленные результаты, связанные с синтезом и испытаниями сополимеров АОЭГМ, получены в рамках выполнения государственного задания в сфере научной деятельности (тема № FSWE-2020-0008), работы по аминосодержащим сополимерам проведены в рамках стипендии Президента Российской Федерации молодым ученым и аспирантам, осуществляющим перспективные научные исследования и разработки по приоритетным направлениям модернизации российской экономики (СП-4035.2021.1).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Арифуллин Ильдар Раисович, к.х.н., н.с., ORCID: https://orcid.org/0000-0002-0154-2552

Казанцев Олег Анатольевич, д.х.н., проф., ORCID: https://orcid.org/0000-0003-1536-3966

Каморин Денис Михайлович, к.х.н., с.н.с., ORCID: https://orcid.org/0000-0002-8712-5062

Мойкин Алексей Анатольевич, к.х.н., ORCID: https://orcid.org/0000-0002-8339-0088

Меджибовский Александр Самойлович, д.т.н.
Симагин Александр Сергеевич, м.н.с., ORCID: https://orcid.org/0000-0002-6985-2098

Сивохин Алексей Павлович, к.х.н., с.н.с. ORCID: https://orcid.org/0000-0002-6387-6574

Ожогин Сергей Андреевич, м.н.с.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lynch R.* Process Chemistry of Lubricant Base Stocks. New York: CRC Press, 2008. 369 p.
2. *Ахметов С.А.* Технология глубокой переработки нефти и газа: Учебное пособие для вузов. Уфа: Гилем, 2002. 672 с.
3. *Антонов С.А., Косарева О.А., Заглядова С.В., Рудяк К.Б., Догадин О.Б.* Способы интенсификации процесса сольвентной депарафинизации масляного сырья // Нефтяное хозяйство. 2017. № 11. С. 70–72.
4. *Шевченко А.А. Агафонов И.С., Пимерзин А.А., Томина Н.Н., Антонов С.А.* Технология производства смазочных масел и специальных продуктов. М.: Леанд, 2014. 240 с.
5. *Кулиев Р.Ш., Ширинов Ф.Р., Велиев И.К.* Депарафинизация остаточного сернистого рафината в присутствии добавок // Химия и технология топлив и масел. 1998. № 3. С. 13–14.
6. *Zhang H., Zou R., Chen X., Zhou X.* Effect of comb-type copolymer on crystallization of paraffin from waxy oils and methyl ethyl ketone (MEK)–toluene dewaxing // Petroleum Science and Technology. 2019. V. 37. № 11. P. 1323–1330. DOI: 10.1080/10916466.2019.1581811
7. *Koschabek R., Stoehr T., Weber M., Unglert A., Tschepat W.* Method for dewaxing mineral oil compositions // Patent USA № 9540575. Evonik Oil Additives GmbH. appl. 06.02.2012; publ. 21.11.2013.
8. *Ashbaugh H.S., Guo X., Schwahn D., Prud'homme R.K., Richter D., Fetters L.J.* Interaction of paraffin wax gels with ethylene/vinyl acetate Co-polymers // Energy & Fuels. 2005. V. 19. № 1. P. 138–144. https://doi.org/10.1021/ef049910i
9. *Велиев И.К.* Влияние сополимерного модификатора на депарафинизацию масляных рафинатов // Химия и технология топлив и масел. 2007. № 1. С. 42–43.
10. *Кулиев Р.Ш., Велиев И.К., Кулиева С.Р.* Добавки-модификаторы в процессе депарафинизации // Химия и технология топлив и масел. 2003. № 6. С. 11–13.
11. *Scherer M., Mueller M., Herbeaux J., Janssen D., Croessman M.* Copolymers as dewaxing additives // Patent USA № 7728093. Evonik RohMax Additives GmbH. appl. 14.02.2003; publ. 01.06.2010
12. *Antonov S.A., Bartko R.V., Matveeva A.I., Tonkonogov B.P., Kilyakova A.Y., Filatov R.V., Dogadin O.B., Nikul'shin P.A.* Use of modifying additives in solvent dewaxing // Chem. and Technology of Fuels and Oils. 2020. V. 56. P. 535–549. https://doi.org/10.1007/s10553-020-01166-y
13. *Hasegawa K.* Additive for dewaxing and method of dewaxing // Patent WO № 2002100986A1. World. appl. 11.06.2001; publ. 19.12.2002.
14. *Манапов Р.С., Ольков П.Л., Азнабаев Ш.Т.* Применение модификаторов кристаллов твердых углеводородов при депарафинизации рафинатов // Башкирский хим. журн. 2007. Т. 14. № 4. С. 43–46.
15. *Kazantsev O.A., Litvinets I.V., Prozorova I.V., Yudina N.V., Sivohin A.P.* Effect of ammonium-containing polyalkyl acrylate on the rheological properties of crude oils with different ratio of resins and waxes // J. of Petroleum Science and Engineering. 2016. V. 146. P. 96–102. https://doi.org/10.1016/j.petrol.2016.04.026.
16. *Казанцев О.А., Волкова Г.И., Прозорова И.В., Литвинец И.В., Орехов Д.В., Самодурова С.И., Каморин Д.М., Мойкин А.А., Меджибовский А.С.* Полиалкил(мет)акрилатные депрессорные присадки для парафинистых нефтей // Нефтехимия. 2016. Т. 56. № 1. С. 76–81. https://doi.org/10.1134/S0965544115060079 [*Kazantsev O.A., Orekhov D.V., Samodurova S.I., Kamorin D.M., Moikin A.A., Volkova G.I., Prozorova I.V., Litvinets I.V., Medzhibovskii A.S.* // Petrol. Chemistry. 2016. V. 56. P. 68–72. https://doi.org/10.7868/S0028242115040073].
17. *Siva K., Srinivasa R., Naresh K., Gnanasekaran V., Venkat C., Nettem V., Gandham S., Sesha S., Suryanarayana R., Tammishetti S.* A dewaxing aid for petroleum refining // Patent WO № 2019030769A1. World / appl. 08.08.2017; publ. 14.02.2019.
18. *Kazantsev O.A., Samodurova S.I., Sivokhin A.P., Goncharova O.S., Kamorin D.M., Shirshin K.V., Orekhov D.V.* Homopolymerization of higher alkyl (meth)acrylates and N-alkyl acrylamides in toluene: An effect of monomer self-organization // J. Polymer Research. 2013. V. 20. № 1. P. 52. https://doi.org/10.1007/s10965- 012-0052-x
19. *Kazantsev O.A., Kamorina S.I., Rumyantsev M., Kamorin D.M., Sivokhin A.P.* Radical copolymerization of higher alkyl methacrylates with acrylic esters and amides in toluene: influence of monomer association on copolymer composition // J. Polymer Research. 2016. V. 23. № 5. P. 89. https://doi.org/10.1007/s10965-016-0991-8.
20. *Kazantsev O., Kamorin D., Sivokhin A.P., Samodurova S., Orekhov D., Korotkova T.* Copolymerization of amine-containing monomers and dodecyl (meth)acrylate in toluene: controlling compositional heterogeneity // J. Polymer Research. 2014. V. 21. № 2. P. 353. https://doi.org/10.1007/s10965-013-0353-8

21. *Казанцев О.А., Сивохин А.П., Самодурова С.И., Каморин Д.М., Орехов Д.В.* Влияние условий синтеза на композиционную неоднородность сополимеров высших N-алкилакриламидов и бутил(мет)акрилата // Журн. прикл. химии. 2012. Т. 85. № 5. С. 805–812.
22. *Казанцев О.А., Сивохин А.П., Ширшин К.В., Гурьянов О.П., Самодурова С.И.* Синтез N-алкилакриламидов по реакции Риттера на основе промышленных фракций высших олефинов // Журн. прикл. химии. 2010. Т. 83. № 6. С. 1009–1014 [*Kazantsev O.A., Sivokhin A.P., Shirshin K.V., Gur'yanov O.P., Samodurova S.I.* Synthesis of N-alkylacrylamides from commercial fractions of higher olefins by the Ritter reaction // Russian J. of Applied Chemistry. V. 83. № 6. P. 1062–1068. https://doi.org/10.1134/s1070427210060261].
23. *Orekhov D.V., Kamorin D.M., Simagin A.S., Arifullin I.R., Kazantsev O.A., Sivokhin A.P., Savinova M.V.* Molecular brushes based on copolymers of alkoxyoligo(ethylene glycol) methacrylates and dodecyl(meth)acrylate: features of synthesis by conventional free radical polymerization // Polymer Bulletin. 2020. https://doi.org/10.1007/s00289-020-03390-2
24. *Виноградов, О.В.* Лабораторная установка для хроматографического анализа «Градиент-М» конструкции ИНХП РБ. Методика определения группового состава нефтепродуктов, выкипающих выше 300°С. Уфа, 2009. 15 с.
25. *Капустин, В.М., Тонконогов Б.П., Фукс И.Г.* Технология переработки нефти: Учеб. пособие. В 4-х частях. Часть третья. Производство нефтяных смазочных материалов. М.: Химия, 2014. 328 с.