

ISSN 0028-2421

Том 63, Номер 5

Сентябрь - Октябрь 2023



НЕФТЕХИМИЯ

www.sciencejournals.ru



СОДЕРЖАНИЕ

Том 63, номер 5, 2023

К 90-летию член-корреспондента академии наук республики Башкортостан Ляпиной Нафисы Кабировны	625
Пиролиз метана в расплавленных средах для получения водорода: обзор современных достижений <i>И. В. Кудинов, Ю. В. Великанова, М. В. Ненашев, Т. Ф. Амиров, А. А. Пименов</i>	627
Сравнительный анализ состава высоковязких нефтей Ханты-Мансийского автономного округа и Нафталанского месторождения в перспективе их применения в бальнеологии <i>Э. А. Вторушина, М. Г. Кульков, Г. Т. Салахидинова, Р. И. Бутырин, А. Э. Алиев, И. Р. Нигаметзянов, М. Н. Вторушин, М. Ю. Яковлев, А. Г. Копытов</i>	640
Определение содержания адамантановых углеводородов C ₁₀ –C ₁₄ в составе высоковязких нефтяных нефтей <i>М. Г. Кульков, Г. Т. Салахидинова, Э. А. Вторушина, Р. И. Бутырин, А. Э. Алиев</i>	654
Состав углеводородных газов сухого пиролиза керогена доманикового сланца после гидротермального эксперимента <i>Д. А. Бушнев, Н. С. Бурдельная, А. А. Ильченко, Я. Д. Сенникова</i>	671
Влияние промотирования никелем на каталитические свойства синтезированных <i>in situ</i> суспензий наноразмерных частиц дисульфида молибдена <i>Л. А. Зекель, А. Е. Батов, М. Я. Висалиев, Н. А. Кубрин, А. У. Дандаев, Х. М. Кадиев</i>	679
Интерактивное определение свойств нефти (лигроина) как этиленового сырья с использованием спектроскопии в ближнем инфракрасном диапазоне <i>Chen Fan, Tianbo Liu, Guihua Hu, Minglei Yang, Jian Long</i>	688
Гидродециклизация нефтяных углеводородов на иридиевых цеолитсодержащих катализаторах <i>Л. Г. Мамян, А. А. Садовников, О. В. Арапова, А. Л. Максимов, Е. Р. Наранов</i>	701
Каталитические системы Pt/SAPO-11 с различной кислотностью и вторичной пористой структурой в гидроизомеризации <i>n</i> -гексадекана <i>М. Р. Аглиуллин, Д. В. Серебрянников, А. Н. Хазипова, А. И. Малунов, К. И. Дементьев, Б. И. Кутепов</i>	709
Переработка диоксида углерода с использованием плазмы в присутствии магний–цериевых катализаторов с различной морфологией <i>О. В. Голубев, П. С. Ильчук, А. А. Садовников, А. Л. Максимов</i>	720
Дегидрирование кумола в α -метилстирол на пористых керамических вольфрамсодержащих конвертерах <i>А. С. Федотов, Д. Ю. Грачев, Р. Д. Капустин, М. И. Алымов, М. В. Цодиков</i>	735
Исследование новых высокоэффективных реагентов для пенного дренажа газовых скважин (обзор) <i>Y. Q. Sun, Y. P. Zhang, Q. W. Liu, Z. Z. Fan, N. Li, A. Q. Wei</i>	745
Применение продуктов каменноугольной смолы и оценка стабильности остаточного судового топлива <i>Mingrui Liu, Zunzhao Li, Haibo Wang</i>	760

К 90-ЛЕТИЮ ЧЛЕН-КОРРЕСПОНДЕНТА АКАДЕМИИ НАУК РЕСПУБЛИКИ БАШКОРТОСТАН ЛЯПИНОЙ НАФИСЫ КАБИРОВНЫ



15 декабря 2023 г. исполняется 90 лет член-корреспонденту АН РБ Нафисе Кабировне Ляпиной, доктору химических наук, профессору, заведующей лабораторией сераорганических соединений Уфимского института химии УФИЦ РАН, заслуженному деятелю науки БАСССР.

Нафиса Кабировна окончила Уфимский нефтяной институт (1955 г.). После окончания института работала оператором Ново-Уфимского нефтеперерабатывающего завода; старшим лаборантом (1956–1957 гг.), младшим научным сотрудником (1957–1958 гг.) Отдела химии БФАН СССР; младшим научным сотрудником (1961–1962 гг.) и руководителем тематической группы (1962–1967 гг.) Института органической химии БГУ; затем старшим научным сотрудником (1965–1967 гг.), заведующей лабораторией (1967–2007 гг.), главным научным сотрудником (с 2007 г.) Института химии БФАН СССР, ныне УФИХ УНЦ РАН.

Защитила кандидатскую диссертацию на тему «Реакции диалкилсульфидов и моноциклических сульфидов с некоторыми солями ртути». Была первой женщиной-химиком в РБ, защитившей докторскую диссертацию. Тема докторской диссертации (1983 г.) «Исследование сераорганических соединений нефтяных дистиллятов». Результаты исследований легли в основу создания процесса производства сульфидов из нефтяного сырья, а также решения экологических проблем очистки углеводородов от сероводорода и меркаптанов и регенерации сульфидно-щелочных стоков в нефте- и газопереработке. Профессор (1986 г.), член-корреспондент АН РБ (1995 г.).

Н.К. Ляпина – известный ученый в области исследований структуры и химических превращений природных органических соединений серы и углеводов. В научном коллективе, руководимом Н.К. Ляпиной, получены новые сведения о химическом составе, структуре и свойствах сераорганических соединений нефтей и газоконденсатов Урало-Поволжья, Западной Сибири и Казахстана. Впервые обнаружены в нефти сульфоксиды и сульфоны тиациклоалканов и тиааренов. Разработаны эффективные методы анализа дисульфидов, тиолов, сульфоксидов и сульфонов в сложных органических смесях. Исследованы механизмы взаимодействия индивидуальных сульфидов с солями ртути и серебра, кислотами, твердыми сорбентами, а также превращений сероводорода, меркаптанов и дисульфидов в полифункциональные соединения с использованием реакций тиолирования олефинов и тиометилирования кетонов. Предложен новый подход к демеркаптанизации нефти и газоконденсатов, решению экологических проблем очистки сульфидно-щелочных стоков нефте- и газопереработки с одновременным получением реагентов, перспективных при обогащении руд, извлечении и разделении благородных металлов. Н.К. Ляпина принимала активное участие в создании производства нефтяных сульфидов и сульфоксидов, внедрении нефтяных сульфоксидов в экстракционный процесс производства оксида иттрия.

Н.К. Ляпина награждена орденом «Знак Почета», медалью ордена «За заслуги перед Отечеством» II степени, медалями «За доблестный труд», «За трудовую доблесть», «Ветеран труда», а также Почетной грамотой Верховного Совета БАССР (1976 г.). Она – четырежды медалист ВДНХ, автор более 500 научных работ, в том числе двух монографий, 66 авторских свидетельств и патентов РФ. Среди ее учеников три доктора и 22 кандидата наук.

ПИРОЛИЗ МЕТАНА В РАСПЛАВЛЕННЫХ СРЕДАХ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА: ОБЗОР СОВРЕМЕННЫХ ДОСТИЖЕНИЙ

© 2023 г. И. В. Кудинов^{1,*}, Ю. В. Великанова¹, М. В. Ненашев¹,
Т. Ф. Амиров¹, А. А. Пименов¹

¹ Самарский государственный технический университет, Институт нефтегазовых технологий,
Самара, 443100 Россия

*E-mail: igor-kudinov@bk.ru

Поступила в редакцию 17 августа 2023 г.

После доработки 24 октября 2023 г.

Принята к публикации 4 декабря 2023 г.

Выполнен анализ литературных источников, посвященных исследованиям процессов пиролиза метана в жидких средах для получения водорода. Приводятся результаты и анализ экспериментальных исследований пиролиза метана в одно- и двухкомпонентных металлических расплавах, а также в однослойных солевых и двухслойных (металл–соль) расплавах. Результаты исследований позволяют сделать вывод, что применение бинарных металлических систем эффективнее однокомпонентных расплавов. Сравнение каталитической активности показало, что наиболее эффективны металлические расплавы Ni/Vi и Cu/Vi, в которых конверсия метана достигает более 95% при температурах менее 1200°C. Показано, что эффективность процесса пиролиза обусловлена не только термобарическими условиями и характеристиками барботажных систем, но и реакционной способностью самих сред. Совместное использование расплавов металлов и солей в качестве реакционной среды позволяет существенно повысить конверсию метана за счет каталитической активности металлического расплава и существенно снизить содержание металлических примесей в получаемом углероде.

Ключевые слова: пиролиз, метан, водород, расплавы металлов и солей, углерод, каталитическая активность

DOI: 10.31857/S0028242123050015, **EDN:** SBYGPE

ВВЕДЕНИЕ

Водород, полученный с помощью традиционных способов (паровая конверсия метана и электролиз), не находит широкого применения из-за его высокой себестоимости [1]. Сырьевые, экологические и экономические ограничения, присущие традиционным процессам производства водорода, стимулируют разработку новых способов его получения [2, 3]. В последнее время особое внимание уделяется процессу пиролиза метана [4–9], который является умеренным эндотермическим процессом, протекающем без образования оксидов углерода. В результате реакции термического разложения метана образуются газообразный водород и твердый углерод [10, 11]. Возмож-

ность осуществления процесса пиролиза без выбросов оксидов углерода в атмосферу указывает на перспективность данного способа конверсии для промышленного применения [12–14]. Однако промышленные объемы побочного продукта (пиролитического углерода) на сегодняшний день не востребованы на рынке [13], следовательно, может потребоваться его частичная утилизация. Затраты, связанные с хранением твердого углерода, будут ниже, чем затраты на секвестрацию CO₂, полученного в результате паровой конверсии метана [5]. Наличие дешевого природного газа создает предпосылки для производства водорода с минимальными выбросами CO₂ посредством пиролиза метана по умеренной цене, сравнимой с паровой конверсией.

Пиролиз метана начинается при температуре 380°C, а при температуре выше 1300°C удельные энергозатраты становятся очень высокими [9]. Действительно, чем выше температура в реакционной зоне, тем больше теплоты необходимо подводить для обеспечения процесса пиролиза и тем менее эффективным он будет с точки зрения энергозатрат. Помимо этого, при пиролизе метана в жидких металлах или солях агрессивность расплавленных сред при высоких температурах приводит к ускоренной эрозии стенок реакторов.

Для увеличения скорости конверсии метана при сравнительно низких температурах (от 500 до 1000°C) применяются различные катализаторы и каталитические среды [4–9, 15, 16]. При проведении процесса пиролиза в газовой фазе используются катализаторы на основе никеля, железа, драгоценных металлов и углерода. Основная проблема практического применения катализаторов в твердой фазе – их быстрая дезактивация из-за накопления углерода на поверхности и последующее закоксовывание реактора углеродным продуктом. Циклическая регенерация катализатора может значительно увеличить время его работы [17]. Однако поскольку процесс регенерации осуществляется паром или кислородом, – то это приводит к значительным выбросам CO₂.

Для предотвращения закоксовывания реактора и дезактивации катализатора пиролиз можно осуществлять в жидкой среде с использованием расплавов металлов или солей [4–9], так как расплавы не загрязняются и не дезактивируются углеродным продуктом [11]. Расплавленные среды действуют как теплоносители [9, 18, 20] и позволяют обеспечить одинаковую температуру по всей длине реактора [9]. Кроме того, расплавы солей и металлов также могут катализировать реакцию пиролиза углеводородного сырья [9, 18, 21].

Для увеличения конверсии метана при более низких температурах в расплавленных средах авторы работы [22] предлагают различные конфигурации реакторов с рециркуляцией части горячего газообразного продукта с помощью эжектора и компрессора с турбодетандером. Основное преимущество проведения процесса пиролиза в расплаве – легкое отделение побочного углеродного продукта от жидкой среды из-за различий в плотности [5]. Кроме того, низкая летучесть и растворимость угле-

рода в жидкостях позволяют осаждать его поверх расплавленной среды и облегчают его удаление [9, 23]. В работе [24] с целью решения проблемы удаления образующейся в процессе пиролиза метана углеродной взвеси с поверхности жидкометаллической среды, а также для осуществления контроля ее уровня предложена оригинальная поплавковая конструкция, устанавливаемая внутри реактора.

Цель настоящей работы – обзор и анализ литературных данных использования различных расплавов для получения водорода в процессе пиролиза метана, а также сравнение различных способов пиролиза и выявление наиболее каталитически активных расплавов. В качестве пиролитической среды для проведения пиролиза метана были рассмотрены различные легкоплавкие металлы, двухкомпонентные металлические сплавы, а также соли и их смеси.

ПИРОЛИЗ В ОДНОКОМПОНЕНТНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАСПЛАВАХ

Пиролиз метана в расплавах металлов был широко исследован в течение последних десятилетий. Установлено, что жидкометаллические среды имеют высокие значения коэффициентов теплопроводности [25] и каталитической активности [4], низкие значения теплопотерь и минимальные пространственные градиенты температур (30–35°C) [9]. Процесс отделения углерода от расплава происходит интенсивно [23] за счет большой подъемной силы, действующей на углерод.

Авторами работ [24–30] исследован пиролиз метана при его барботировании через расплав олова в температурном диапазоне 750–1175°C. Исследования показали, что данный металл не оказывает значительного каталитического эффекта при температурах менее 1000°C; полученные значения конверсии находились в пределах 30%. Однако при 1175°C конверсия метана составила 78%. Повышение конверсии достигалось за счет увеличения температуры процесса, времени пребывания в расплаве и площади межфазной поверхности диспергируемого метана.

Авторы работы [30] исследовали пиролиз при-

Таблица 1. Физические свойства металлов, условия и результаты экспериментов

Металл	Температура плавления, °С	Температура кипения, °С	Температура реакционной зоны, °С	Высота расплава, м	Конверсия метана, %	Скорость образования водорода, моль/(м ² с)	Лит. источник
Sn	232	2602	750–1175	0.355–1.1	18–78	8.5×10^{-6}	[25–30]
Pb	329	1749	750	0.10	< 10	3.3×10^{-5}	[30]
Ga	30	2204	1119	0.15	91	3.2×10^{-9}	[9]
Bi	271	1564	1160	0.07	67	8.2×10^{-7}	[19]
Te	450	988	980	0.07	37	3.9×10^{-3}	[34]
Mg	650	1090	700	0.01	30	–	[33]

родного газа в расплаве свинца. Полученная в результате исследований низкая конверсия метана (<10%) в сочетании с высокой летучестью и токсичностью металла, по сравнению с оловом, привели к выводам о нецелесообразности дальнейшего исследования данного расплава.

В работе [9] исследован пиролиз метана в расплаве галлия. Также как и олово, этот металл имеет широкий температурный диапазон жидкой фазы (от 576 до 2750°C). Хотя галлий – слабый катализатор, авторам удалось достигнуть высокой конверсии метана – 91% при 1119°C. К сожалению, высокая стоимость галлия приводит к необходимости поиска более дешевых альтернативных расплавов.

В исследованиях, представленных в работе [33], в качестве жидкой среды был использован расплав магния. Конверсия метана при 700°C составила при этом 30%, что делает его перспективным расплавом для пиролиза. Однако этот металл имеет низкую температуру испарения (1090°C), что создает неблагоприятные условия для его использования при более высоких температурах.

Результаты экспериментов рассматриваемых в табл. 1 расплавов металлов, применяемых при пиролизе метана, показывают, что перспективным для промышленного использования является олово, как наиболее доступный, дешевый и нетоксичный металл. Однако используемые в качестве теплоносителя и катализатора металлы с низкими температурами плавления (Sn, Bi, Pb, Ga, In, Mg, Al), – инертны или обладают слабыми каталитическими свойствами [19, 26].

Металлы, являющиеся активными катализаторами пиролиза метана (Ni, Co, Pt, Pd, Au, Ag, Mo, Fe, Ir, Rh, Re, Ru, Nb, La, Zn, W, Cr, V), имеют более высокие температуры плавления, поэтому их применение в виде расплава приводит к повышению удельных энергозатрат (из-за необходимости использования более мощных источников теплоты) и конструктивному усложнению процесса пиролиза.

ПИРОЛИЗ В ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАСПЛАВАХ

В последнее время для увеличения скорости конверсии при пиролизе метана используют двухкомпонентные металлические расплавы: легкоплавкий металл-носитель (растворитель) и тугоплавкий металл-катализатор. Металлы, являющиеся активными катализаторами метана, при растворении в неактивных легкоплавких металлах (Sn, Bi, Pb, Ga, In, Mg, Al) образуют устойчивые расплавы (не подверженные расслоению и образованию неоднородностей), подходящие для пиролиза метана [19, 26, 34].

Процесс пиролиза метана в жидких металлах можно описать классической термохимической моделью, согласно которой скорость химической реакции первого порядка описывается законом Аррениуса [28, 40]:

$$r = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) C_{\text{CH}_4}, \quad (1)$$

где k_0 – предэкспоненциальный множитель, E_a – энергия активации реакции, R – универсальная газовая постоянная, T – температура реагирующего газа, C_{CH_4} – концентрация метана.

Из формулы видно, что для достижения высоких скоростей реакции необходимо снижение энергетического барьера E_a . Скорость реакции также зависит от температуры, которая существенно влияет на конверсию метана, что подтверждается многочисленными опытами [9, 24–30].

Авторы работы [19] сравнили скорости образования водорода в однокомпонентных (In, Bi, Pb, Ga, Sn, Ag) и двухкомпонентных расплавах при проведении процесса пиролиза в системах (Cu/Sn, Pt/Sn, Pt/Bi, Ni/In, Ni/Sn, Ni/Ga, Ni/Pb, Ni/Au, Ni/Bi). На увеличение скорости реакции оказывало влияние как добавление активного катализатора, так и используемый в качестве растворителя низкоплавкий металл. В работе [35] были проанализированы однокомпонентные (Bi, Sn, Cu) и двухкомпонентные медные расплавы с Bi, Sn, Ni, Ga при проведении процесса пиролиза. Показано, что активность бинарных расплавов была выше, чем однокомпонентных. Например, для бинарных систем на основе никеля порядок «активности» убывал от висмута к индию $\text{In} < \text{Sn} < \text{Ga} < \text{Pb} < \text{Bi}$. Экспериментально было показано, что несмотря на практически одинаковую активность Ni- и Pt-катализаторов, находящихся в твердой фазе, в расплавах одного и того же растворителя Ni всегда был более активен, чем Pt [36]. Сравнительный анализ подтвердил, что наибольшую конверсию метана (порядка 95%) авторам [19] удалось достигнуть в расплаве $\text{Ni}_{27}\text{Bi}_{73}$. Исследования физических свойств атомов и кластеров активного компонента (например, никеля или платины) в расплавах показали, что они находятся в виде отрицательно заряженных ионов, эффективный заряд которых и определяет каталитическую активность материала. Значение приобретаемого электрического заряда зависит также и от свойств металла-растворителя. Показано, что каталитическая активность сплавов увеличивается при уменьшении заряда.

Дальнейшее исследование двухкомпонентных металлических систем позволило авторам работы [37] заключить, что состав $\text{Cu}_{0.45}\text{Bi}_{0.55}$ более

перспективен для применения при пиролизе метана, чем $\text{Ni}_{0.27}\text{Bi}_{0.73}$. Измерение каталитической активности методом «экранирующего реактора» производили определением числа оборотов катализатора пиролиза, т.е. определяли число молекул, реагирующих на одном активном центре катализатора в единицу времени. Таким образом, данный параметр определяет меру мгновенной эффективности катализатора. На основе анализа зависимости числа оборотов от объемной концентрации при температуре 1000°C [37] показано, что хотя медь и обладает меньшей каталитической активностью по сравнению с никелем, сплав меди с висмутом более активен, чем сплав никеля с висмутом. Анализ заряда по Бейдеру свидетельствует о том, что висмут отдает заряд активному компоненту – меди. Значение бейдеровского заряда меди – 0.08 в расплаве $\text{Cu}_{0.45}\text{Bi}_{0.55}$ ниже, чем для никеля – 0.44 в расплаве $\text{Ni}_{0.27}\text{Bi}_{0.73}$, что определяет более высокую активность сплава. Понижение энергии активации $\text{Cu}_{0.45}\text{Bi}_{0.55}$ по сравнению с чистым Bi авторы [38, 39] связывают с диссоциацией метана на поверхностях жидких металлов: CH_3 связывается с поверхностным атомом Bi, а H – с Cu.

В работе [34] проведено сравнение каталитической активности $\text{Ni}_{0.27}\text{Bi}_{0.73}$ с каталитической активностью теллура и его сплава с никелем в температурном диапазоне 700–1000°C (табл. 2). Исследование зависимости конверсии метана от температуры при одних и тех же условиях пиролиза для различных расплавов ($\text{Ni}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$, $\text{Ni}_{0.27}\text{Te}_{0.73}$, $\text{Ni}_{0.27}\text{Bi}_{0.73}$, Te, NaCl) показало, что расплавы Te и Ni/Te обладают более высокими каталитическими характеристиками, чем $\text{Ni}_{0.27}\text{Bi}_{0.73}$. Однако расплавы Ni/Te менее активны по сравнению с однокомпонентным расплавом Te, что свидетельствует о хороших каталитических свойствах теллура. Экспериментальные исследования показали, что в расплаве Te высотой всего 7 см с диаметром пузырьков барботируемого метана 5 мм получена конверсия метана 37%. Серьезным ограничением использования данного элемента является его летучесть, отнесение к редким полуметаллам и дороговизна.

Аналогично добавление Ni и Cu к олову, исследованное в работе [41], приводит к увеличению энергии активации вместе с увеличением предэкспоненциального множителя уравнения Аррениуса.

Таблица 2. Кинетические параметры двухкомпонентных расплавов

Сплав	Предэкспоненциальный член в уравнении Аррениуса (1), 10^7 c^{-1}	Энергия активации, кДж/моль	Температура в зоне реакции, °С	Высота расплава, м	Конверсия метана, %	Лит. источник
$\text{Cu}_{0.45}\text{Bi}_{0.55}$	37.0	222	1100	0.15	60	[37]
$\text{Ni}_{0.27}\text{Bi}_{0.73}$	17.6	208	1065	1.2	95	[34]
$\text{Ni}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$	4.7	223	980	0.07	10	[34]
$\text{Ni}_{0.27}\text{Te}_{0.73}$	1.8	193	980	0.07	17	[37]
Sn с 5 мас. % Cu	6.4	207	1050	0.10	17	[42]
Sn с 30 мас. % Cu	299	250	1050	0.10	15	[42]
Sn с 5 мас. % Ni	92	235	1050	0.10	19	[42]

Максимальная конверсия при этом в расплаве олова с 5% (по массе) Ni высотой 10 см составила при 1050°C 19%.

В работе [42] показано, что применение добавок Zn, ZnMo, Cu, CuMo, Ni, NiW, NiMo в расплаве висмута приводит к снижению энергии активации и увеличению скорости производства водорода. Для катализатора Ni–Mo, показавшего наилучшие каталитические свойства в расплаве висмута, энергия активации снизилась до 81.2 кДж/моль, а скорость генерации водорода при 800°C увеличилась в два раза по сравнению с чистым висмутом и составила 4.05 мл/мин на 1 г Ni. Исследование показало, что к существенному снижению энергии активации также приводит применение бинарных металлических составов в области двухфазного состояния [43]. При применении расплава Ni/Sn в области температур выше 1200°C энергия активации составила 355 кДж/моль. Снижение температуры до 1000°C приводило к выпадению твердой фазы Ni_3Sn_2 и снижению энергии активации до 158 кДж/моль. Скорость производства водорода в двухфазном расплаве, содержащем твердые частицы, увеличивалась в два раза по сравнению с однофазным.

Для достижения более высоких значений конверсии метана в процессе пиролиза необходимо повышение температуры расплава. Однако при высоких температурах (более 1000°C) многие металлы агрессивно воздействуют на технологическое оборудование [29, 44] и испаряются [9, 45], что приводит к значительным потерям металлов и загрязнению продуцируемого углерода [4, 34, 45]. Для снижения агрессивного влияния расплавлен-

ной среды используются реакторы со стенками из графита, кварцевого стекла или керамики. Ограниченность и высокая стоимость некоторых редкоземельных металлов лимитируют их применение в качестве жидких катализаторов [4, 9, 34]. Повышение значений конверсии метана в жидких металлах может быть обеспечено за счет увеличения столба жидкого металла, а также путем изменения способа подачи и барботажа углеводородного газа.

ВЛИЯНИЕ ВЫСОТЫ РАСПЛАВА МЕТАЛЛА И СПОСОБА ПОДАЧИ МЕТАНА НА ЕГО КОНВЕРСИЮ

Конверсия метана при его пиролизе в жидкой среде зависит не только от реакционной способности самого расплава, но и от условий проведения реакции. Поэтому исследования кинетики процесса и основных параметров, влияющих на конверсию метана, таких как высота расплава, размеры пузырьков метана, время их пребывания в расплаве и способы подачи в расплав (посредством сопел, через одиночные и множественные отверстия, используя диспергирующие устройства) представляются особым интересом.

Как показано в работе [46], при температурах 1100°C и более линейная зависимость конверсии метана от времени меняется на экспоненциальную, что объясняется более высокими градиентами температур на границе раздела фаз (жидкий металл–газ). Поэтому выравнивание температуры пузырьков метана с температурой жидкого металла происходит за время, много меньшее времени реакции, и основную роль оказывает кинетика процесса. При более низких градиентах темпе-

Таблица 3. Сравнение различных экспериментальных данных и основных характеристик процесса пиролиза метана в расплаве олова в барботажном реакторе

Высота столба олова, мм	Расход метана, мл/мин	Диаметр генератора пузырьков метана, мм	Время пребывания, с	Температура в реакционной зоне, °С	Конверсия метана, %	Лит. источник
1100	50	0.5	3.2–4.9	1000	30	[28]
1050	50	0.5	3.0–5.0	1175	78*	[29]
355.6	9–15	0.5×10^{-3} –5.3	0.3–0.5	750	9–51	[30]
355.6	15	0.5×10^{-3}	12.0–20.0	750	57*	[30]
600–1000	5	1	1.7–2.7	900	18	[48]

* Значения конверсии, полученные с использованием наполнителей (кварцевое стекло [29], карбид кремния [30]) в олове.

ратур лимитирующую роль оказывает теплопроводность газа, что при небольших временах пребывания газа в зоне реакции приводит к низкой конверсии метана. Оценка времени выравнивания градиента температур в пузырьке показывает, что для пузырьков миллиметровых диаметров время составляет порядка 0.1–0.5 с [46], что иногда сопоставимо со временем пребывания их в зоне реакции (табл. 3). Таким образом, высокая конверсия метана в олове возможна при температурах выше 1100°С или достаточно высоких временах пребывания газа в зоне реакции. Сравним результаты исследований, полученных различными авторами для расплава олова в барботажном реакторе (табл. 3).

Время пребывания пузырька газа в расплаве металла определяется скоростью подъема и высотой расплава. Изменение диаметров пузырьков и состава расплавов не оказывают существенного влияния на скорость всплытия при неизменных термобарических условиях, которая по оценкам авторов работы [47] составляет несколько десятков см в секунду. Следовательно, существенно повлиять на время пребывания метана в барботируемом слое можно изменением высоты расплава или применением различных наполнителей, которые позволяют существенно затормозить продвижение пузырьков. Так, например, при пиролизе метана в расплаве олова для уплотнения слоя жидкого металла в работах [28, 29] применяли стекло, а в работе [30] – карбид кремния и оксид алюминия.

Время прогрева барботируемого газа зависит от размера пузырьков – маленькие пузырьки прогреваются быстрее больших за счет большей площади контакта на единицу объема нагреваемого газа. В

случае применения пористых барботеров с размерами пор порядка 1 мкм, происходит соответствующее уменьшение размеров пузырьков газа, что позволяет в 2–5 раз увеличить конверсию метана [30, 40, 49].

По экспериментальным данным работы [46] конверсия метана также зависит и от расхода газа. С увеличением объемного расхода метана от 50 до 200 мл/мин конверсия уменьшается на 4–6%, что можно связать с понижением температуры внутри объема реакционной зоны в связи с большим объемом холодного газа. С увеличением объемного расхода газа, который при малом расходе движется в виде отдельных пузырей, формируется достаточно плотная пузырьковая структура с малой прослойкой металлической среды. Инерционность процессов теплопередачи приводит к колебаниям температур внутри реакционной зоны и, соответственно, к снижению конверсии. Так, например, высокой конверсии метана удалось достичь при применении пористых барботеров, существенно увеличенного времени пребывания за счет уплотняющего слоя и высоких температур. Например, авторам работы [30] удалось при одних и тех же температурных условиях процесса пиролиза и высоте жидкого олова при достаточно низких расходах увеличить конверсию метана с 51 до 57% (табл. 3) за счет применения уплотняющего слоя из карбида кремния. Совокупность увеличения температуры и уменьшения диаметра пузырьков газа за счет применения пористого барботера совместно с наполнителем позволило авторам работы [29] достичь максимальной конверсии метана в расплаве олова 78% (табл. 3).

Таблица 4. Свойства металлов, применяемых в процессах пиролиза

Металл	Электроотрицательность (по Полингу)	Электроотрицательность (по [49])	Сродство к электрону, кДж/моль (эВ)
Cu	1.9	1.95	-119.2 (1.24)
Ni	1.9	1.85	-111.7 (1.16)
Te	2.1	2.17	-190.2 (1.97)
Pt	2.2	1.53	-205.0 (2.13)

ВЛИЯНИЕ СРОДСТВА К ЭЛЕКТРОНУ И ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТИ НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ РАСПЛАВОВ МЕТАЛЛОВ

Способность атомов притягивать электроны обусловлена их электроотрицательностью, а сродство к электрону характеризуется глубиной протекания реакции. Образование отрицательного иона происходит с выделением энергии, поэтому значение сродства электронов отрицательно [29, 31]. В работах [19, 33, 36] показана связь высокой каталитической активности расплавов с большим значением сродства к электрону и электроотрицательности (табл. 4), определенных по Полингу. Однако значения электроотрицательности, определяемые по классической теории из термодинамических данных элементов по Полингу, не позволяют обосновать большую активность Ni в расплавах одного и того же растворителя по сравнению с Pt [34], установленную экспериментально [19], а также учесть большую активность сплавов на основе меди [36].

Недочеты классической теории электроотрицательности учтены в концепции групповой электроотрицательности на основе квантовомеханической теории, принимающей во внимание характеристики потенциальной способности атома. Авторами работы [49] представлены уточненные значения электроотрицательности, рассчитанные по методике Оллреда–Рохова с использованием значений шкалы Полинга, уточненных значений ионных радиусов и эффективных зарядов.

Как видно из табл. 4, значения электроотрицательности, определенные по уточненной формуле в работе [49], для Ni выше, чем для Pt, а для Cu выше, чем для Ni. Для двухкомпонентных расплавов этих металлов с висмутом прослеживается аналогичная последовательность их каталитической активно-

сти. Электроотрицательность теллура наибольшая и она близка к значению электроотрицательности для водорода (табл. 4), что также обуславливает его высокую каталитическую активность по сравнению с другими однокомпонентными расплавами.

Для двухкомпонентных расплавов природу межатомных взаимодействий при пиролизе метана позволяет оценить теория Бейдера. Определение бейдеровского заряда показало, что атомы активного металла (никель, медь, платина) при смешивании с инертным металлом приобретают отрицательный заряд [19, 36], значения которого связаны с изменением активности расплава. При этом возникают флуктуации бейдеровского заряда [19], что свидетельствует об изменении реакционной способности активных металлов в различные моменты времени. При диссоциации молекул метана на жидкометаллических поверхностях радикал CH_3 связывается с поверхностным атомом инертного компонента расплава, а H – с активным компонентом.

ПИРОЛИЗ МЕТАНА В ОДНОСЛОЙНЫХ СОЛЕВЫХ И ДВУХСЛОЙНЫХ (МЕТАЛЛ–СОЛЬ) РАСПЛАВАХ

В качестве альтернативных сред во многих работах были исследованы расплавы солей [5–7, 24, 50]. Это обусловлено их низкой стоимостью, высокой термической стабильностью и низким давлением паров [50]. Например, проведены исследования пиролиза метана в смеси расплавов эвтектики NaCl/KCl и ее смеси с железом [5], которые показали, что наибольшее значение конверсии метана не превышало 9%. Установлено, что смеси расплавов хлоридных солей железа, натрия и калия являются катализаторами пиролиза метана. В работе [21] показано, что наибольшая каталитическая активность (конверсия метана до 55%) на-

Таблица 5. Энергия активации, поверхностное натяжение и конверсия метана

Сплав	Энергия активации, кДж/моль	Поверхностное натяжение, Н/м ($T = 1000^{\circ}\text{C}$)	Температура реакционной зоны, $^{\circ}\text{C}$	Высота расплава, м	Конверсия, %	Лит. источник
KCl	236	0.084	1050	0.125	14	[21]
MnCl ₂	175	0.075	1050	0.125	37	[21]
KCl : MnCl ₂ 67 : 33 мол. %	161	0.081	1050	0.125	55	[21]
KCl : MnCl ₂ 50 : 50 мол. %	153	0.080	1050	0.250	35	[21]
NaCl : KCl эвтектика	301	0.076	1000	0.125	4.5	[5]
NaCl : KCl эвтектика с добавкой 3 мас. % FeCl ₃	171	0.082	1000	0.125	9	[5]
NaBr / KBr (49 : 51 мол. %)	247	0.078	1000	0.190	5.8	[52]
NaCl	231	0.110	1000	0.190	5.5	[52]
NaBr	278	0.085	1000	0.190	4.4	[52]
KBr	234	0.072	1000	0.190	6.2	[52]
KCl	236	0.084	1000	0.190	5.2	[52]

блюдается для состава KCl/MnCl₂ в соотношении 67 : 33 мол. %. Высокая коррозионная активность расплавленных солей, содержащих Cl, приводит к эрозии материала металлической барботажной колонны [51].

Коррозионная активность ионов Br⁻ в расплавах солей по отношению к материалу металлической барботажной колонны ниже, чем ионов Cl⁻. В работе [52] рассмотрен пиролиз метана в пяти различных составах: гомогенных расплавах NaBr, KBr, KCl, NaCl и эвтектической смеси NaBr/KBr (48.7/51.3 мол. %). Наибольшее значение конверсии 6.22% было достигнуто при применении KBr, за ним следуют NaBr/KBr (5.85%), NaCl (5.46%), KCl (5.23%) и NaBr (4.36%). Низкие значения конверсии исследуемых составов связаны с малым временем пребывания в расплаве вследствие малого значения плотности, вязкости и невысокой, по сравнению с металлами, каталитической активности. В работе [52] показано, что чистота получаемого углеродного материала зависит от адгезионных свойств галогенидов щелочных металлов. Соответственно, соли на основе натрия с наименьшей вероятностью будут смачивать углеродные поверхности, облегчая всплытие на поверхность, тогда как соли на основе калия смачивают, спо-

собствуя диспергированию в расплаве. Чистота углеродных продуктов, образующихся в процессе пиролиза метана в солевых расплавах, возрастает с уменьшением межъядерного расстояния между ионами [52].

Из анализа экспериментальных данных процесса пиролиза в расплавах солей следует, что также как и для металлических расплавов, однокомпонентные составы солей обладают меньшей каталитической активностью (табл. 5), чем их смеси [6]. При этом инертный растворитель усиливает каталитические свойства активного компонента [21]. Металлические расплавы показывают большую каталитическую активность, чем соли, но это не снижает эффективности применения солей, так как они плавятся при относительно низкой температуре по сравнению с металлами, имеют низкое давление пара, уменьшающее испарение соли, не дороги и менее плотны, чем металлы, а также легко отделяются от углеродного материала [4].

Для дальнейшего увеличения каталитической активности солей и их расплавов авторами [50] также исследованы различные металлические катализаторы, содержащие нанокристаллы Co, Mn, La, Ni, и NiLa в эвтектической смеси расплавов NaBr и KBr (48.7/51.3 мол. %) в диапазоне темпе-

ратур 850–1000°C. Пиролиз метана с суспензиями частиц катализатора показал увеличение конверсии в 2–4 раза. Конверсия метана в эвтектической смеси NaBr/KBr без катализатора составила 2.7%, а с катализатором, содержащим наночастицы Co и Mn в молярном соотношении 2 к 1, достигала максимального значения 10.4%.

Авторы [44] использовали расплавы солей в качестве промежуточного слоя между расплавом металла и твердым углеродом. Такие системы представляют собой двухступенчатые реакторы. Добавление расплавленных солей NaBr в реактор, содержащий жидкий металлический сплав $Ni_{0.27}Bi_{0.73}$, привело к снижению содержания металлических примесей в полученном углероде до менее 0.1 мас. %, что свидетельствует о перспективности совместного применения металлических и солевых расплавов для получения более чистого углеродного материала.

Авторы [53] рассмотрели работу трехступенчатого реактора, содержащего расплав металлов Ni/Vi и соли NaBr с промежуточным слоем ZrO_2 и сравнили его эффективность с двухступенчатым реактором без промежуточного слоя. Конверсия метана при 985°C составила, соответственно, 32 и 38% для двух- и трехступенчатого реактора. Увеличение конверсии метана при использовании диоксида циркония связано с его каталитической активностью.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследования пиролиза в однокомпонентных расплавах металлов показали существенное повышение конверсии метана в случае использования теллура (до 37% при высоте столба всего 7 см), галлия (до 91% при высоте 15 см) и олова (до 78% при высоте до 1.1 м) для температур 1000–1200°C. Однако галлий и теллур относятся к дорогостоящим и токсичным элементам. Перспективным для промышленного использования является олово, как наиболее доступный, дешевый и нетоксичный металл.

Альтернативными материалами для пиролиза служат двухкомпонентные металлические расплавы, содержащие каталитически активный металл. Наибольшую каталитическую активность показали расплавы на основе Bi с Ni и Cu, конверсия в

которых составила более 95% при температурах 1100–1200°C.

Интенсивность процесса пиролиза метана в жидких средах зависит не только от каталитических свойств расплавов, но и от условий его протекания. Показано, что увеличение интенсивности процесса возможно при условиях: повышения температуры в реакционной зоне до 1100–1200°C; увеличения времени пребывания метана за счет увеличения высоты столба жидкости; уменьшения диаметра и снижения расхода барботируемых пузырьков метана в результате использования диспергирующих устройств; применения различных наполнителей, катализирующих пиролиз и создающих дополнительные газодинамические сопротивления, что приводит к замедлению и дроблению барботирующих пузырьков газа, в результате чего увеличивается время и поверхность их контакта с жидкой средой. Использование твердой фазы катализаторов в металлических расплавах показало перспективность их применения в связи с существенным снижением величины энергетического барьера и возрастанием конверсии метана.

Обзор исследований показал, что изменение каталитической активности расплавов связано с поверхностными процессами, протекающими на границе раздела фаз. Исследования физических свойств атомов и кластеров активного компонента в расплавах показали, что они находятся в виде отрицательно заряженных ионов, эффективный заряд которых определяет каталитическую активность материала. Обнаружено, что каталитическая активность расплавов увеличивается при уменьшении заряда. Сложность физико-химических процессов, протекающих при пиролизе углеродородного сырья, указывает на необходимость их более глубокого экспериментального и теоретического исследования.

Исследования процесса пиролиза метана в расплавленных солях показало, что они являются более слабыми катализаторами, чем расплавленные металлы, но легче отделяются от пиролизного углерода. Наибольшая каталитическая активность наблюдается для состава $KCl/MnCl_2$, конверсия метана в котором достигает 55% при температурах около 1000°C. Пиролиз метана в суспензиях из расплавов солей с наноразмерными металлическими катализаторами приводит к увеличению конвер-

сии всего на несколько процентов, что несопоставимо с использованием расплавленных металлов. Совместное использование расплавов металлов и солей в качестве реакционной среды приводит к повышению конверсии метана (за счет каталитической активности металлического расплава) и существенному снижению содержания металлических примесей в получаемом углеводе.

Многочисленные исследования, рассмотренные в данной работе, указывают на перспективность применения пиролиза метана в расплавленных средах по сравнению с традиционными методами получения водорода. Дальнейшее развитие технологии пиролиза в расплавах связано с разработкой эффективных твердых и жидких катализаторов, понижением температуры пиролиза, снижением загрязнения углерода и разработкой технологии его непрерывного удаления из реакционной зоны, а также проработкой вопроса его промышленного использования.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № FSSE-2023-0003) в рамках государственного задания Самарского государственного технического университета.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Кудинов Игорь Васильевич, д.т.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9422-0367>

Великанова Юлия Владимировна, к.ф.-м.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3689-2923>

Ненашев Максим Владимирович, д.т.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3918-5340>

Амиров Тимур Фархадович, ORCID: <https://orcid.org/0009-0008-6492-5164>

Пименов Андрей Александрович, д.т.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8923-2550>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Keipi T., Tolvanen H., Konttinen J. Economic analysis of hydrogen production by methane thermal decomposition: comparison to competing technologies // *Energy Conversion and Management*. 2018. V. 159. P. 264–273. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.12.063>
2. Pleshivtseva Y., Derevyanov M., Pimenov A., Rapoport A. Comprehensive review of low carbon hydrogen projects towards the decarbonization pathway // *Int. J. of Hydrogen Energy*. 2023. V. 48. P. 3703–3724. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.10.209>
3. Pleshivtseva Y., Derevyanov M., Pimenov A., Rapoport A. Comparative analysis of global trends in low carbon hydrogen production towards the decarbonization pathway // *Intern. J. of Hydrogen Energy*. 2023. V. 48. P. 32191–32240. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.04.264>
4. Msheik M., Rodat S., Abanades S. Methane cracking for hydrogen production: a review of catalytic and molten media pyrolysis // *Energies*. 2021. V. 14. № 11. 3107. <https://doi.org/10.3390/en14113107>
5. Kang D., Palmer, C., Mannini D., Rahimi N., Gordon M.J., Metiu H., McFarland E.W. Catalytic methane pyrolysis in molten alkali chloride salts containing iron // *ACS Catalysis*. 2020. № 10(13). P. 7032–7042. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c01262>
6. Parkinson B., Patzschke C. F., Nikolis D., Raman S., Hellgardt K. Molten salt bubble columns for low-carbon hydrogen from CH₄ pyrolysis: mass transfer and carbon formation mechanisms // *Chem. Eng. J.* 2021. V. 417. P. 127–407. ISSN 1385-8947. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127407>
7. Zhao Y.-M., Ren T.-Z., Yuan Z.-Y., Bandosz T.J. Activated carbon with heteroatoms from organic salt for hydrogen evolution reaction // *Microporous Mesoporous Mater.* 2020. V. 297. 110033. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110033>
8. Кудинов И.В., Пименов А.А., Михеева Г.В. Моделирование термического разложения метана и образования твердых углеродных частиц // *Нефтехимия*. 2020. Т. 60. № 6. С. 781–785. <https://doi.org/10.31857/S002824212006012X> [Kudinov I.V., Pimenov A.A., Mikheeva G.V. Modeling of the thermal decomposition of methane and the formation of solid carbon particles // *Petrol. Chemistry*. 2020. V. 60. № 11. P. 1239–1243. <https://doi.org/10.1134/S0965544120110122>].
9. Leal Pérez B.J., Medrano Jiménez J.A., Bhardwaj R., Goetheer E., Sint Annaland M., Gallucci F. Methane pyrolysis in a molten gallium bubble column reactor for sustainable hydrogen production: Proof of concept & techno-economic assessment // *Intern. J. of Hydrogen Energy*. 2021. V. 46. № 7. P. 4917–4935. ISSN 0360-3199. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.11.079>

10. Голованчиков А.Б., Козловцев В.А., Прохоренко Н.А., Меренцов Н.А. Перспективы использования водорода, образующегося при пиролизе метана, для производства аммиака // Энерго- и ресурсосбережение: промышленность и транспорт. 2022. № 4(41). С. 13–16.
11. Парфенов В.Е., Никитченко Н.В., Пименов А.А., Кузьмин Е.А., Куликова М.В., Чупичев О.Б., Максимов А.Л. Пиролиз метана водородного направления: особенности применения металлических расплавов (обзор) // Журн. прикл. химии. 2020. Т. 93. № 5. С. 611–619. <https://doi.org/10.31857/S0044461820050011> [Parfenov V.E., Nikitchenko N.V., Pimenov A.A., Kuz'min A.E., Kulikova M.V., Chupichev O.B., Maksimov A.L. Methane pyrolysis for hydrogen production: specific features of using molten metals // Russian J. Applied Chemistry. 2020. V. 93. № 5. P. 625–632. <https://doi.org/10.1134/S1070427220050018>].
12. Машенцева А.А., Алманов А.А., Айманова А.Н., Жумабаев А.М. Применение гель-полимер электролитов на основе углеродных наноматериалов для разработки устройств хранения энергии – мини обзор // Вестник НЯЦ РК. 2023. № 2. С. 33–42. <https://doi.org/10.52676/1729-7885-2023-2-33-42>
13. Sánchez-Bastardo N., Schlögl R., Ruland H. Methane pyrolysis for zero-emission hydrogen production: a potential bridge technology from fossil fuels to a renewable and sustainable hydrogen economy // Ind. Eng. Chem. Res. 2021. V. 60. № 32. P. 11855–11881. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c01679>
14. Шашок Ж.С. Применение углеродных наноматериалов в полимерных композициях. Под ред. Ж.С. Шашок, Н.Р. Прокопчук. Минск: Беларус. гос. технол. ун-т, 2014. 232 с. ISBN 978-985-530-317-7.
15. Korányi T., Németh M., Beck A., Horvath A. Recent advances in methane pyrolysis: turquoise hydrogen with solid carbon production // Energies. 2022. V. 15. P. 6342. <https://doi.org/10.3390/en15176342>
16. Билера И. В., Лебедев Ю. А. Плазмохимическое получение ацетилена из углеводородов: история и современное состояние (обзор) // Нефтехимия. 2022. Т. 62. № 2. С. 154–180. [Bilera I.V., Lebedev Y.A. Plasma-chemical production of acetylene from hydrocarbons: history and current status (rew.) // Petrol. Chemistry. 2022. V. 62. № 4. P. 329–351. <https://doi.org/10.1134/S0965544122010145>].
17. Dipu A.L. Methane decomposition into CO_x-free hydrogen over a Ni based catalyst: an overview // Int. J. Energy Res. 2021. V. 45. P. 9858–9877. <https://doi.org/10.1002/er.6541>
18. Choudhary T.V., Aksoylu E., Goodman D.W. Nonoxidative activation of methane // Catalysis Reviews. 2003. V. 45. № 1. P. 151–203. <http://doi.org/10.1081/CR-120017010>
19. Upham D.C., Agarwal V., Khechfe A. Snodgrass Z.R., Gordon M.J., Metiu H., McFarland W. Catalytic molten metals for the direct conversion of methane to hydrogen and separable carbon // Science. 2017. V. 358. I. 6365. P. 917–920. <https://doi.org/10.1126/science.aao5023>
20. Munera Parra A.A., Agar D.W. Molten metal capillary reactor for the high-temperature pyrolysis of methane // Int. J. Hydrogen Energy. 2017. V. 42. № 19. P. 13641–13648. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.12.044>
21. Kang D., Rahimi N., Gordon M.J., Metiu H., McFarland W. Catalytic methane pyrolysis in molten MnCl₂KCl // Appl. Catal., B. 2019. V. 254. P. 659–666. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.05.026>
22. Abdollahi M.R., Nathan G.J., Jafarian M. Process configurations to lower the temperature of methane pyrolysis in a molten metal bath for hydrogen production // Int. J. of Hydrogen Energy. 2023. V. 48. № 100. P. 39805–39822. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.08.186>
23. Abánades A., Rubbia C., Salmieri D. Thermal cracking of methane into hydrogen for a CO₂-free utilization of natural gas // Int. J. of Hydrogen Energy. 2013. V. 38. № 20. P. 8491–8496. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.08.138>
24. Kudinov I.V., Pimenov A.A., Kryukov Y.A., Mikheeva G.V. A theoretical and experimental study on hydrodynamics, heat exchange and diffusion during methane pyrolysis in a layer of molten tin // Int. J. of Hydrogen Energy. 2021. V. 46. № 17. P. 10183–10190. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.12.138>
25. Polimeni S., Binotti M., Moretti L., Manzolini G. Comparison of sodium and KCl-MgCl₂ as heat transfer fluids in CSP solar tower with sCO₂ power cycles // Solar Energy. 2018. V. 162. P. 510–524. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2018.01.046>
26. Steinberg M. The Carnol process for CO₂ mitigation from power plants and the transportation sector // Energy Convers. Manage. 1996. V. 37. № 6. P. 843–848. [https://doi.org/10.1016/0196-8904\(95\)00266-9](https://doi.org/10.1016/0196-8904(95)00266-9)
27. Steinberg M. Fossil fuel decarbonization technology for mitigating global warming // Int. J. of Hydrogen Energy. 1999. V. 24. № 8. P. 771–777. [https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(98\)00128-1](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(98)00128-1)
28. Geißler T., Plevan M., Abánades A., Heinzl A., Mehravarán K., Rathnam R.K., Rubbia C., Salmieri D., Stoppel L., Stückrad S., Weisenburger H., Wenninger H., Wetzel Th. Experimental investigation and thermo-

- chemical modeling of methane pyrolysis in a liquid metal bubble column reactor with a packed bed // *Int. J. of Hydrogen Energy*. 2015. 40. P. 14134–14146. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.08.102>
29. Geißler T., Abánades A., Heinzl A., Mehravarán K., Müller G., Rathnam R.K., Rubbia C., Salmieri D., Stoppel L., Stückrad S., Weisenburger A., Wenninger H., Wetzel T. Hydrogen production via methane pyrolysis in a liquid metal bubble column reactor with a packed bed // *Chem. Eng. J.* 2016. V. 299. P. 192–200. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.04.066>
 30. Serban M., Lewis M.A., Marshall C.L., Doctor R.D. Hydrogen production by direct contact pyrolysis of natural gas // *Energy Fuels*. 2003. V. 17. P. 705–713. <https://doi.org/10.1021/ef020271q>
 31. Myers R.T. The periodicity of electron affinity // *J. Chem. Educ.* 1990. V. 67. № 4. P. 307–308. <https://doi.org/10.1021/ed067p307>
 32. Rienstra-Kiracofe J.C., Tschumper G.S., Schaefer H.F., Nandi S., Ellison G.B. Atomic and molecular electron affinities: photoelectron experiments and theoretical computation // *Chem. Rev.* 2002. V. 102 (1). P. 231–282. <https://doi.org/10.1021/cr990044u>
 33. Wang K., Li W.S., Zhou X.P. Hydrogen generation by direct decomposition of hydrocarbons over molten magnesium // *J. Mol. Catal. A Chem.* 2008. V. 283. P. 153–157. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2007.12.018>
 34. Zeng J., Tarazkar M., Pennebaker T., Gordon M.J., Metiu H., McFarland E.W. Catalytic methane pyrolysis with liquid and vapor phase tellurium // *ACS Catal.* 2020. № 10. P. 8223–8230. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c00805>
 35. Scheiblehner D., Neuschitzer D., Wibner S., Sprung A., Antrekowitsch H. Hydrogen production by methane pyrolysis in molten binary copper alloys // *Int. J. of Hydrogen Energy*. 2023. V. 48. № 16. P. 6233–6243. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.08.115>
 36. Choudhary T.V., Aksoylu E., Wayne Goodman D. Nonoxidative activation of methane // *Catalysis Reviews*. 2003. V. 45. № 1. P. 151–203. <https://doi.org/10.1081/cr-120017010>
 37. Palmer C., Tarazkar M., Kristoffersen H.H., Gelinás J., Gordon M.J., McFarland E.W., Metiu H. Methane pyrolysis with a molten Cu–Bi alloy catalys // *ACS Catal.* 2019. V. 9. P. 8337–8345. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b01833>
 38. Панфилович К.Б., Валеева Э.Э. Температуры Дебая жидких металлов // *Теплофизика и аэромеханика*. 2012. Т. 19. № 6. С. 799–802.
 39. Панфилович К.Б., Валеева Э.Э. Поверхностное натяжение жидких металлов // *Вестн. Казанского технол. ун-та*. 2006. № 1. С. 131–139.
 40. Paxman D., Trottier S., Nikoo M., Secanell M., Ordorica-Garcia G. Initial experimental and theoretical investigation of solar molten media methane cracking for hydrogen production // *Energy Procedia*. 2014. V. 49. P. 2027–2036. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.03.215>
 41. Zaghloul N., Kodama S., Sekiguchi H. Hydrogen production by methane pyrolysis in a molten-metal bubble column // *Chem. Eng. Technology*. 2021. V. 44. P. 1–9. <https://doi.org/10.1002/ceat.202100210>
 42. Chen L., Song Z., Zhang S., Chang Ch., Chuang Y., Peng X., Dun Ch., Urban J. J., Guo J., Chen J., Prendergast D., Salmeron M., Somorjai G.A., Su J. Ternary NiMo–Bi liquid alloy catalyst for efficient hydrogen production from methane pyrolysis // *Science*. 2023. V. 381. P. 857–861. <https://doi.org/10.1126/science.adh8872>
 43. Sorcar S., Rosen B.A. Methane pyrolysis using a multiphase molten metal reactor // *ACS Catalysis*. 2023. V. 13 (15). P. 10161–10166. <https://doi.org/10.1021/acscatal.3c02955>
 44. Heinzl A., Weisenburger A., Müller G. Corrosion behavior of austenitic steel AISI 316L in liquid tin in the temperature range between 280 and 700°C // *Materials and Corrosion*. 2017. V. 68. № 8. P. 831–837. <https://doi.org/10.1002/maco.201609211>
 45. Rahimi N., Kang D., Gelinás J., Menon A., Gordon M.J., Metiu H., McFarland E.W. Solid carbon production and recovery from high temperature methane pyrolysis in bubble columns containing molten metals and molten salts // *Carbon*. 2019. V. 151. P. 181–191. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.05.041>
 46. Rodat S., Abanades S., Coulié J., Flamant G. Kinetic modelling of methane decomposition in a tubular solar reactor // *Chem. Eng. J.* 2009. V. 146. № 1. P. 120–127. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.09.008>
 47. Andreini R.J., Foster J.S., Callen R.W. Characterization of gas bubbles injected into molten metals under laminar flow conditions // *Metall. Trans. B*. 1977. № 8. P. 625–631. <https://doi.org/10.1007/BF02669340>
 48. Plevan M., Geißler T., Abánades A., Mehravarán K., Rathnam R.K., Rubbia C., Salmieri D., Stoppel L., Stückrad S., Wetzel Th. Thermal cracking of methane in a liquid metal bubble column reactor: experiments and kinetic analysis // *Int. J. of Hydrogen Energy*. 2015. V. 40(25). P. 8020–8033. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.04.062>
 49. Павлова А.М., Сироткин О.С., Сироткин П.О. Методики получения уточненных шкал электроотрица-

- тельности химических элементов // Вестн. технол. ун-та. 2017. Т. 20. № 3. С. 17–24.
50. *Patzschke C.F., Parkinson B., Willis J.J., Nandi P., Love A.M., Raman S., Hellgardt K.* Co-Mn catalysts for H₂ production via methane pyrolysis in molten salts // *Chem. Eng. J.* 2021. V. 414. P. 128730. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.128730>
51. *Hamdy E., Olovsjö J.N., Geers C.* Perspectives on selected alloys in contact with eutectic melts for thermal storage: nitrates, carbonates and chlorides // *Solar Energy.* 2021. V. 224. P. 1210–1221. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2021.06.069>
52. *Parkinson B., Patzschke C.F., Nikolis D., Raman S., Dankworth D.C., Hellgardt K.* Methane pyrolysis in monovalent alkali halide salts: kinetics and pyrolytic carbon properties // *Int. J. of Hydrogen Energy.* 2021. V. 46. P. 6225–6238. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.11.150>
53. *Noh Y.G., Lee Y.J., Kim J., Kim Y.K., Ha J.S., Kalanur S.S., Seo H.* Enhanced efficiency in CO₂-free hydrogen production from methane in a molten liquid alloy bubble column reactor with zirconia beads // *Chem. Eng. J.* 2022. V. 428. P. 131095. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.131095>

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СОСТАВА ВЫСОКОВЯЗКИХ НЕФТЕЙ ХАНТЫ-МАНСИЙСКОГО АВТОНОМНОГО ОКРУГА И НАФТАЛАНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ В ПЕРСПЕКТИВЕ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ В БАЛЬНЕОЛОГИИ

© 2023 г. Э. А. Вторушина^{1,2,*}, М. Г. Кульков^{1,2}, Г. Т. Салахидинова^{1,2}, Р. И. Бутырин^{1,2}, А. Э. Алиев¹, И. Р. Нигаметзянов^{1,2}, М. Н. Вторушин^{1,2}, М. Ю. Яковлев³, А. Г. Копытов¹

¹ АУ «Научно-аналитический центр рационального недропользования им. В.И. Шпильмана», Ханты-Мансийск, 628007 Россия

² ФГБОУ ВО «Югорский государственный университет», Ханты-Мансийск, 628012 Россия

³ ФГБУ «Национальный медицинский исследовательский центр реабилитации и курортологии» Министерства здравоохранения Российской Федерации, Москва, 121099 Россия

*E-mail: maximandella@mail.ru

Поступила в редакцию 3 июля 2023 г.

После доработки 19 сентября 2023 г.

Принята к публикации 7 ноября 2023 г.

Выполнен сравнительный анализ физико-химических характеристик, фракционного, структурно-группового, молекулярного состава и содержания SARA-групп в образцах высоковязких нафтенных нефтей покурской свиты Ханты-Мансийского АО (ХМАО) и лечебной нефти Нафталанского месторождения (Азербайджан). Показано, что изученные нефти характеризуются высокими значениями плотности (0.922–0.956 г/см³), температуры начала кипения (164–199°C) и молекулярной массы (302–424 г/моль), а также низким содержанием парафинов (0.04–0.42 %). Наиболее схожи по составу нефти месторождений Нафталанское и ХМАО-1. В нефти месторождения ХМАО-2 высока доля смол и асфальтенов (SARA-анализ), чем обусловлено отличие ее фракционного (метод имитированной дистилляции SimDis) и структурно-группового состава (метод n–d–M), выраженное в большем содержании неиспарившегося остатка 500₊°C, углерода нафтенных, ароматических структур и повышенной степени цикличности кольцевых структур. По результатам ГХ-МС молекулярный состав исследованных нефтей характеризуется идентичным набором углеводородов ряда адамантана, а также сесквитерпанов, стеранов, трициклических терпанов, ароматических стероидов и, отчасти, нафталинов. В парафино-нафтенных фракциях нефти месторождений Нафталанское и ХМАО-1 преобладают изопреноидные алканы, а в ароматических – фенантрены. Содержание адамантанов и декалинов в этих нефтях близко. Установленная близость параметров молекулярного, структурно-группового, фракционного составов, а также содержания SARA-групп открывает возможности для альтернативного способа использования изученных высоковязких нефтей покурской свиты ХМАО в качестве аналогов нафталанской нефти и перспективного сырья для получения лечебных продуктов в области бальнеологии и практического здравоохранения.

Ключевые слова: высоковязкие нафтенные нефти, покурская свита, ГХ-МС, имитированная дистилляция SimDis, метод n–d–M, SARA-анализ, адамантаны, декалины, стераны, терпаны, бальнеология

DOI: 10.31857/S0028242123050027, **EDN:** SANEHZ

Ресурсная база углеводородов (УВ) Западной Сибири располагает значительными объемами трудноизвлекаемых запасов высоковязких нефтей в залежах покурской свиты, извлекаемые запасы которых составляют около 1.5 млрд т. Промышлен-

ная разработка пластов свиты с высоковязкими нефтями идет медленными темпами по причине низких дебитов, а также из-за дополнительных затрат при транспортировке и переработке добываемой высоковязкой нефти. Повысить интерес к освое-

нию подобных нефтяных объектов можно путем увеличения рентабельности добычи за счет альтернативного (или нетрадиционного) использования нефтей.

Известно, что на некоторых из разрабатываемых залежей покурской свиты с высоковязкими нефтями, в том числе и на территории ХМАО, продукцию скважин составляют нефти с особенным углеводородным составом, который может быть обусловлен различными причинами: генерацией рассматриваемых нефтей материнскими породами на ранних стадиях катагенеза, воздействием процессов микробного окисления, влиянием миграционных процессов [1].

Такие уникальные природные углеводородные смеси с высоким содержанием различных полициклических нафтенных с короткими алкильными заместителями могут рассматриваться как ценное сырье для получения полезных продуктов с широким кругом применения, в том числе в области бальнеологии и фармакологии [2].

В литературных источниках [2, 3] отмечена близость химического состава сеноманских нефтей Западной Сибири с известной лечебной нефтью, добываемой из верхних горизонтов верхнего майкопа месторождения Нафталан, приуроченного к Арпа-Самурской зоне разломов. О широком применении лечебной нафталанской нефти в медицинской практике известно с конца 19 в. [4], а биологически активные продукты на ее основе находят эффективное применение у пациентов с кожными заболеваниями, нарушениями опорно-двигательного аппарата и болезнями органов пищеварения [5–7]. Перспективность применения западно-сибирских нефтей и их узких фракций в бальнеологических целях была показана в сравнительном эксперименте с нафталанской нефтью путем оценки их воздействия на физиологические параметры тест-объектов (муха *Drosophila melanogaster* и сирийский хомяк *Mesocricetus auratus*) [8].

Несмотря на множество исследований по оценке эффективности лечебного действия нафталанской и некоторых западно-сибирских нефтей, зачастую в них упускается из внимания взаимосвязь с детализированным химическим составом, что актуализирует вопросы подробного изучения химического состава данных нефтей.

Цель настоящей работы – сравнительное исследование физико-химических характеристик и углеводородного состава образцов высоковязких нефтей месторождений ХМАО и Нафталанское для оценки перспектив их использования в бальнеологии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования являлись два образца нефти залежей покурской свиты разных месторождений (м/р) ХМАО, обозначенные далее по тексту как ХМАО-1 и ХМАО-2, и нафталанская нефть (коммерческий продукт, свободно реализуемый в розничной торговле и, согласно этикетке, обладающий лечебным действием). Перед выполнением лабораторных исследований образцы нефтей ХМАО были обезвожены.

Плотность и кинематическую вязкость при 20°C измеряли автоматическим плотномером/вискозиметром Штабингера SVM 3001, валовое содержание серы – на анализаторе «Спектроскан SUL», показатель преломления – автоматическим рефрактометром «АВВЕМАТ 550», молекулярную массу – методом криоскопии в бензоле (установка «КРИОН-1»); определение массовой доли парафина выполнено по ГОСТ 11851 (метод А).

Фракционный состав образцов определяли методом имитированной дистилляции на газовом хроматографе «Кристалл 5000.2» с ПИД-детектором. В качестве методической основы использовали программу стандарта ASTM 7169 и собственные экспериментально оптимизированные условия анализа. Так, для хроматографического разделения использовали стальную колонку J&W DB-HT Sim Dis (длина 5 м, диаметр 0.53 мм, толщина слоя неподвижной фазы 0.10 мкм) в условиях программирования температуры (35°C, изотерма 0.1 мин, нагрев со скоростью 10°C/мин до 400°C, изотерма 10 мин) и испаритель с программируемым нагревом (от 40 до 425°C со скоростью 25°C/мин); температура ПИД – 425°C, газ-носитель гелий (в режиме постоянного потока 10 мл/мин). Пробу вводили в растворе сероуглерода напрямую в колонку (метод «on-column»).

Обработку результатов выполняли в программе «Хроматэк Аналитик 3.1» и «Хроматэк Дистилляция».

Определение группового состава образцов (SARA-анализ) проводили методом колоночной жидкостно-адсорбционной хроматографии согласно [9] с предварительным выделением асфальтенов сольвентным методом.

Молекулярный состав выделенных в ходе SARA-анализа групп парафино-нафтеновых и ароматических соединений определяли с помощью хромато-масс-спектрометра Trace 1310/TSQ 8000EVO («Thermo Fisher Scientific»). Условия хроматографического разделения: кварцевая капиллярная колонка TG-5MS (длина 30 м, диаметр 0.25 мм, толщина слоя неподвижной фазы 0.25 мкм) в условиях программирования температуры (60°C, изотерма 1 мин, нагрев со скоростью 4°C/мин до 300°C, изотерма 40 мин), газ-носитель гелий при постоянной скорости потока 1 мл/мин, ввод пробы с делением потока (split) в соотношении 1/10, температура испарителя 310°C, температура интерфейса хроматограф/масс-спектрометр 300°C. Условия масс-спектрометрического детектирования: метод ионизации – ионизация электронами при энергии 70 эВ, температура источника ионизации 200°C, скорость сканирования 0.2 с/скан. Перед анализом образцы перерастворяли в *n*-гексане до концентрации 10–20 мг/мл и вводили в прибор в объеме 0.2–1.0 мкл. Масс-хроматограммы регистрировали как по общему ионному току (TIC, *m/z* 45–550), так и в режиме мониторинга выбранных ионов (SIM) для следующих классов УВ: нормальные и изопреноидные алканы – *m/z* 85; адамантаноиды C10–C17 – *m/z* 136, 135, 149, 163, 177, 187, 188, 201, 215; декалины C10–C12 – *m/z* 138, 152, 166; бициклические монотерпаны C10–C12 – *m/z* 109; сесквитерпаны C14–C16 – *m/z* 123; прегнаны C21–C22 и стераны C27–C30 – *m/z* 217, 218; терпаны C19–C35 – *m/z* 191, 177; алкилбензолы – *m/z* 91, 92, 105, 106; нафталины – *m/z* 128, 142, 156, 170; фенантрены – *m/z* 178, 192, 206, 220; дибензотиофены – *m/z* 184, 198, 212; ароматические стероиды – *m/z* 253, 231; полиароматические УВ с 4–5-ю бензольными кольцами – *m/z* 202, 216, 228, 242, 252. Идентификацию компонентов выполняли с помощью библиотеки масс-спектров NIST'2017 и сведений из научных источников [10–12].

Так как абсолютное содержание отдельных соединений методом хромато-масс-спектрометрии не определялось, для более полной сравнительной

характеристики молекулярного углеводородного состава нефтей проведена полуколичественная оценка содержания каждого класса вышеперечисленных УВ (C_i), используя следующую формулу (1):

$$C_i = \left[\left[\frac{S_i}{C_{\text{р-ра гр.}}} \right] \frac{C_{\text{гр.}} \times 0.01}{V_{\text{инж}}} \right] \times 10^{-5}, \quad (1)$$

где: S_i – суммарная площадь пиков УВ *i*-го класса, отн. ед. интенсивности; $C_{\text{р-ра гр.}}$ и $V_{\text{инж}}$ – концентрация (мг/мл) и объем (мкл) анализируемой группы (насыщенной или ароматической); $C_{\text{гр.}}$ – массовая доля насыщенной или ароматической группы в нефти, %; 10^{-5} – понижающий коэффициент для уменьшения высоких результирующих значений.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Физико-химические параметры

Все рассматриваемые образцы нефти характеризуются высокими значениями плотности 0.926, 0.922 и 0.956 г/см³, вязкости 133, 237 и 2033 мм²/с, а также низким содержанием парафинов 0.06, 0.42 и 0.04 мас. %, для месторождений Нафталанское, ХМАО-1 и ХМАО-2 соответственно.

Содержание серы наибольшее в образце нефти ХМАО-2 – 0.965 мас. %, в образцах месторождений Нафталанское и ХМАО-1 – 0.133 и 0.172 мас. % соответственно. Наиболее «тяжелой» по молекулярной массе является нефть месторождения ХМАО-2 – 424 г/моль; нефти месторождений Нафталанское и ХМАО-1 имеют меньшие значения – 302 и 336 г/моль соответственно. Показатели преломления n_D^{20} близки у образцов месторождений Нафталанское (1.5164) и ХМАО-1 (1.5160) и более высокий – для образца месторождения ХМАО-2 – 1.5377.

Фракционный состав

По результатам имитированной дистилляции, образцы месторождений Нафталанское и ХМАО-1

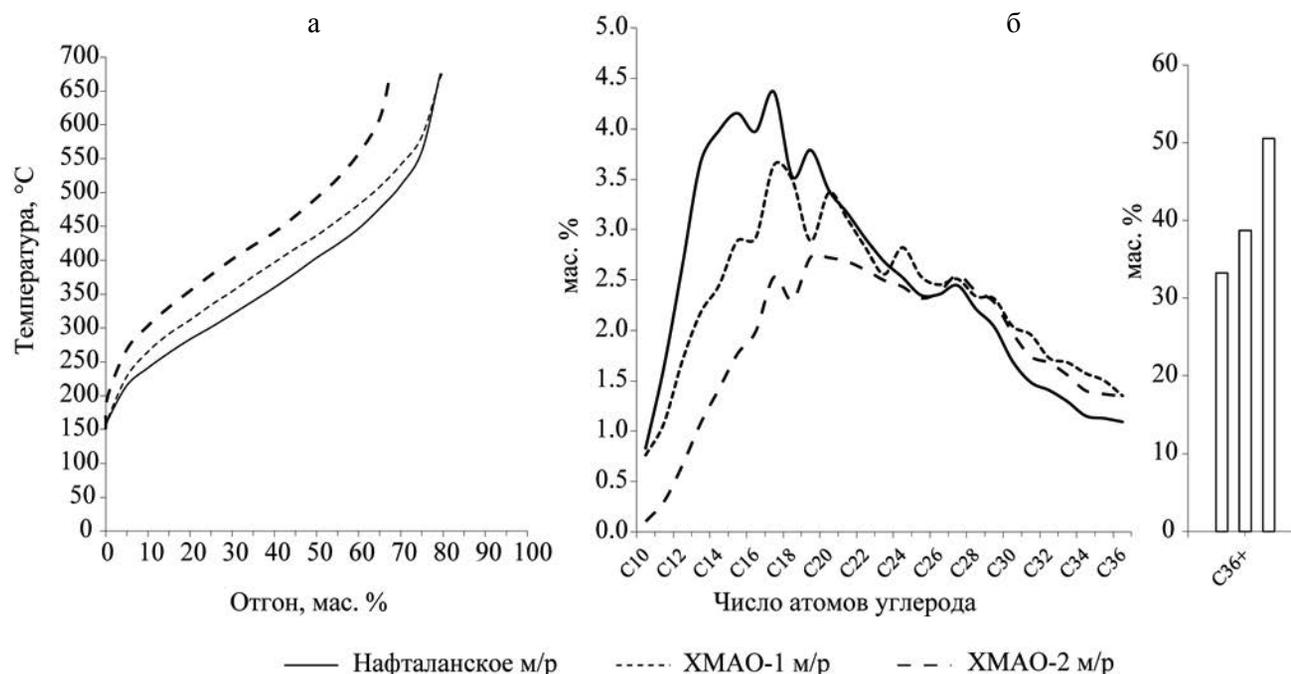


Рис. 1. Результаты анализа фракционного состава нефтей методом имитированной дистилляции: а – кривая истинных температур кипения; б – распределение псевдокомпонент по числу атомов углерода.

характеризуются близкими значениями температур начала кипения (н.к.) – 164 и 166°C, соответственно, для нефти ХМАО-2 – н.к. существенно выше – 199°C. Сравнение кривых истинных температур кипения нефтей приведено на рис. 1а. Так, по содержанию основных топливных фракций более близки нефти месторождений ХМАО-1 и Нафталанское – почти половину их состава образует масляная и газойлевая фракции (300–500°C), доля которых в 2–3 раза превышает керосиновую (с температурой кипения 200–300°C) и в 15–20 раз бензиновую (н.к.–200°C) фракции; немногим более трети всего состава приходится на компоненты с температурой кипения выше 500°C. В то же время, почти половину вещественного состава нефти месторождения ХМАО-2 составляет фракция с температурой кипения >500°C, несколько меньше доля масляной и газойлевой фракций, существенно меньше доля керосиновой фракции (примерно в 5 раз), а бензиновая практически отсутствует.

Представленная на рис. 1б диаграмма массового распределения «псевдокомпонент»¹ по числу атомов углерода показывает, что в нефтях месторождений Нафталанское и ХМАО-1 максимум приходится на С17. Кроме того, данные нефти схожи по содержанию наиболее легких компонент С10. В нефти ХМАО-2 максимум смещен в более «тяжелую» область, на С19–С20, а доля легких компонент существенно ниже. Все три образца схожи по содержанию компонент в области С22–С28, а в области С29–С36 заметно близки нефти месторождений ХМАО. В то же время, в образце ХМАО-2 максимальна доля УВ С36+.

¹ «Псевдокомпонент» – совокупность пиков на хроматограмме нефти, которые попадают в границы элюирования (временной сегмент) соответствующих соседних пиков *n*-алканов стандартной калибровочной смеси; число углеродных атомов, идентифицирующее данный псевдокомпонент, присваивается по углеродному числу *n*-алкана, элюируемого последним в каждом из временных сегментов.

Таблица 1. Результаты определения группового состава нефтей (SARA-анализ)

Образец	Парафино-нафтеновые УВ	Ароматические соединения	Смолы	Асфальтены	Потери легких УВ**
Нафталанское м/р	48.2	24.9	11.6	0.5	14.8
ХМАО-1 м/р	36.5	31.2	14.2	0.3	17.8
ХМАО-2 м/р	24.8	43.7	20.4	1.4	9.7

** – За счет испарения в процессе выполнения SARA-анализа.

Таблица 2. Структурно-групповой состав нефтей (метод n-d-M)

Образец	Содержание углерода, %				Среднее число колец		
	в кольцевых структурах			в параф. цепях (C _P) *	общее (R _T)	аром. (R _A)	нафт. (R _N)
	Общее (C _R)	аром. (C _A)	нафт. (C _N)				
Нафталанское м/р	56.7	24.5	32.2	43.3	2.59	0.92	1.67
ХМАО-1 м/р	49.7	24.8	24.9	50.3	2.51	1.04	1.47
ХМАО-2 м/р	49.6	31.2	18.4	50.4	3.21	1.66	1.55

* Включая углерод в алкильных радикалах циклических УВ.

Групповой состав нефтей (SARA-анализ)

Сравнение результатов анализа группового состава исследованных проб (табл. 1) показывает большее сходство образцов нефти месторождений Нафталанское и ХМАО-1 – преобладание парафино-нафтеновых УВ, близкое содержание смол и малое количество асфальтенов. Нефть ХМАО-2 отличается преобладанием ароматических соединений над парафино-нафтеновыми и более высоким содержанием смолисто-асфальтеновых веществ. В групповом составе нефтей ХМАО более высока доля ароматических соединений, а в нефти нафталанского месторождения почти половина приходится на парафино-нафтеновые УВ.

Структурно-групповой состав (СГС)

Расчет СГС нефтей по методу n-d-M выполнен по данным замеров показателя преломления, плотности, молекулярной массы и содержания серы согласно стандарту ASTM D3238-17a. Метод n-d-M в основном применяется для характеристики узких нефтяных фракций, однако в рамках данной работы расчет СГС для нефракционированных нефтей был принят как допущение, с учетом низкого со-

держания в них бензиновой фракции и удовлетворяющим критерием по молекулярной массе. По результатам расчета СГС (табл. 2) для всех нефтей установлена высокая общая степень цикличности молекул (параметр R_T), причем для нефтей месторождений Нафталанское и ХМАО-1 характерна большая степень цикличности нафтеновых структур (R_N), а для образца ХМАО-2 – примерно равная степень цикличности нафтеновых (R_N) и ароматических структур (R_A).

Нефть нафталанского месторождения отличается явным преобладанием количества общего углерода кольцевых структур (C_R), а нефти месторождений ХМАО характеризуются примерно равной долей углерода кольцевых структур и парафиновых цепей. Содержание углерода в ароматических структурах (C_A) близко для нефтей месторождений Нафталанское и ХМАО-1 и ниже, чем для нефти месторождения ХМАО-2. Если рассматривать распределение углерода между нафтеновыми, ароматическими и парафиновыми структурами, для всех нефтей прослеживается его большая доля в парафиновых цепях, что на первый взгляд может показаться странным в отношении образцов нефти месторождений Нафталанское и

ХМАО-2, характеризующихся существенно меньшим содержанием парафина относительно нефти месторождения ХМАО-1. Кроме того, в ряде работ по исследованию химического состава лечебной нефти Нафталанского месторождения [13–15] показано, что доля нафтеновых УВ может составлять 50–60% ее вещественного состава. Однако необходимо учитывать, что параметр C_p помимо углерода чисто парафиновых цепочек, включает углерод, содержащийся в алкильных радикалах нафтеновых УВ [16]. Таким образом, если в составе нефти или нефтяной фракции содержится значительная доля нафтеновых УВ с алкильными радикалами, параметр C_p будет завышен относительно параметра C_N , учитывающего нафтеновые структуры без боковых заместителей. Для рассматриваемых нефтей наибольшим содержанием углерода нафтеновых структур и, соответственно, наибольшим отношением C_N/C_p характеризуется нефть Нафталанского месторождения. В то же время для нефтей месторождений ХМАО при равной доле углерода парафиновых цепей (C_p) нефть ХМАО-1 в целом по СГС более близка с нефтью Нафталанского месторождения.

Молекулярный состав парафино-нафтеновой группы

Сравнительная качественная характеристика УВ состава. На рис. 2 (слева) приведены масс-хроматограммы группы парафино-нафтеновых УВ нефтей по полному ионному току. Для всех образцов заметен плохо разрешенный нафтеновый «горб» и отсутствие *n*-алканов, что является признаком влияния процесса биодеградациии [17]. На масс-хроматограммах нефтей месторождений Нафталанское и ХМАО-1 при реконструкции по m/z 85 рис. 2 (справа) идентифицируются пики изопреноидных алканов, у первой нефти – преимущественно в низкомолекулярной области, а у второй – в широком диапазоне до С30. Соотношение изопреноидов пристан/фитан у данных образцов различается – 2 и 0.95, соответственно, что может указывать на более окислительные условия среды осадконакопления исходного органического вещества (ОВ) нафталанской нефти.

По химической типизации А.А. Петрова [17] нефти месторождений Нафталанское и ХМАО-1

относятся к типу Б² (парафино-нафтенового основания), а нефть ХМАО-2 – к типу Б¹ (нафтено-ароматического основания). Наличие изопреноидов в нефтях месторождений Нафталанское и ХМАО-1 может указывать на их меньшую степень микробальной проработки по сравнению с нефтью ХМАО-2.

Кроме нормальных и изопреноидных алканов рассмотрены полициклические нафтеновые УВ – адамантаны, бициклические УВ ряда декалина, тетрациклические УВ ряда стерана, три- и пентациклические терпаны, наличие которых в лечебной нефти нафталанского месторождения ранее отмечалось в ряде исследований [15, 18, 19], однако без детализированной информации об особенностях индивидуального молекулярного состава.

При анализе масс-хроматограмм группы парафино-нафтеновых УВ нефтей месторождений Нафталанское, ХМАО-1 и ХМАО-2 по характеристичным ионам УВ ряда адамантана (С10–С14) и диамантана (С14–С17) во всех образцах был идентифицирован одинаковый широкий набор их гомологов и изомеров (рис. 3). По молекулярно-массовому распределению индивидуальных компонентов в большей степени схожи нефти месторождений Нафталанское и ХМАО-1; нефть месторождения ХМАО-2 отличается пониженной долей самого адамантана и элюируемых близ него гомологов (пики 2, 3, 6, 12, 18 на рис. 3), что согласуется с результатами фракционного анализа, показавшими в нефти месторождения ХМАО-2 крайне низкое содержание УВ бензиновой фракции, в которой сконцентрированы адамантан и его ближайшие гомологи.

Для нефти ХМАО-1, имеющей более низкую температуру н.к., напротив, прослеживается несколько более высокая доля низкомолекулярных гомологов. В то же время, по относительному распределению гомологов внутри группы адамантанов нефти всех трех месторождений достаточно близки друг к другу и распределяются следующим образом в порядке уменьшения – метиладамантаны (С11) > диметиладамантаны (С12) > триметиладамантаны (С13) > тетраметиладамантаны (С14) > адамантан – диамантаны.

Декалин обнаружен только в нефти ХМАО-1, а алкилдекалины С11–С12 во всех образцах. В нефти ХМАО-2 из метилдекалинов идентифицирован

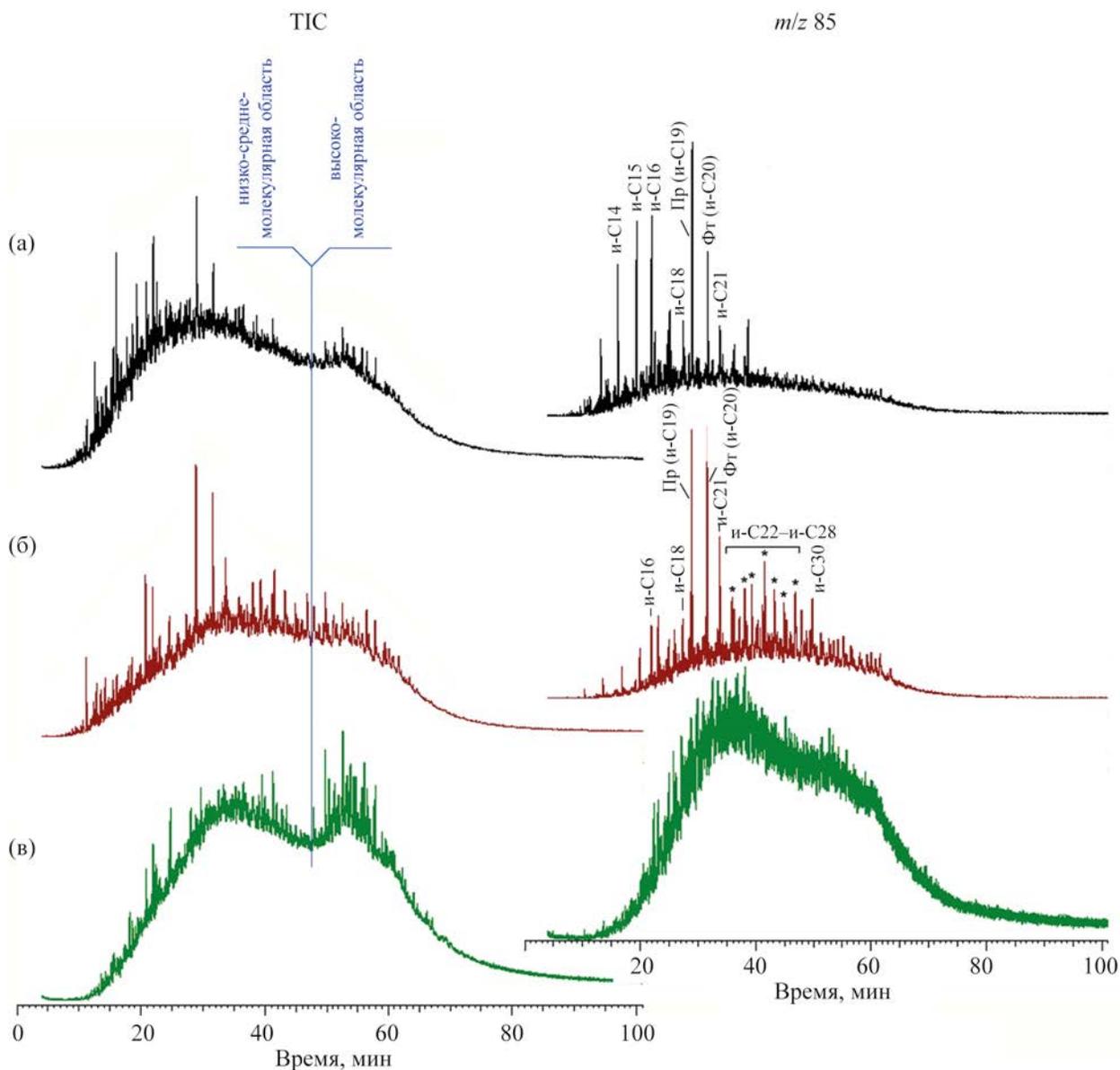


Рис. 2. Масс-хроматограммы групп парафино-нафтеновых УВ по полному ионному току (ТІС) и реконструированные по m/z 85: (а) – нефть Нафталанского м/р; (б) – нефть ХМАО-1 м/р; (в) – нефть ХМАО-2 м/р.

только один изомер; кроме того, в образцах нефти месторождений.

Нафталанское и ХМАО-2 диметилдекалины С12 составляют основную долю УВ данной группы.

При изучении особенностей химического состава лечебной нефти Нафталанского месторождения применительно к ее лечебно-биологическим эффектам, в ряде работ [15, 18] акцентировано особое внимание на ее обогащенности производными

циклопентанопергидрофенантрена с короткими алкильными заместителями, к которым, в том числе, относятся стераны и прегнаны. Как видно из рис. 4, все сравниваемые нефти имеют одинаковый набор гомологов и изомеров стеранов и прегнанов с некоторыми отличиями в соотношениях индивидуальных компонентов. В целом все нефти характеризуются высокими значениями отношений диастеранов к регулярным стеранам (параметр $DIA/REG\ C27 \geq 0.5$), что с точки зрения геохимии,

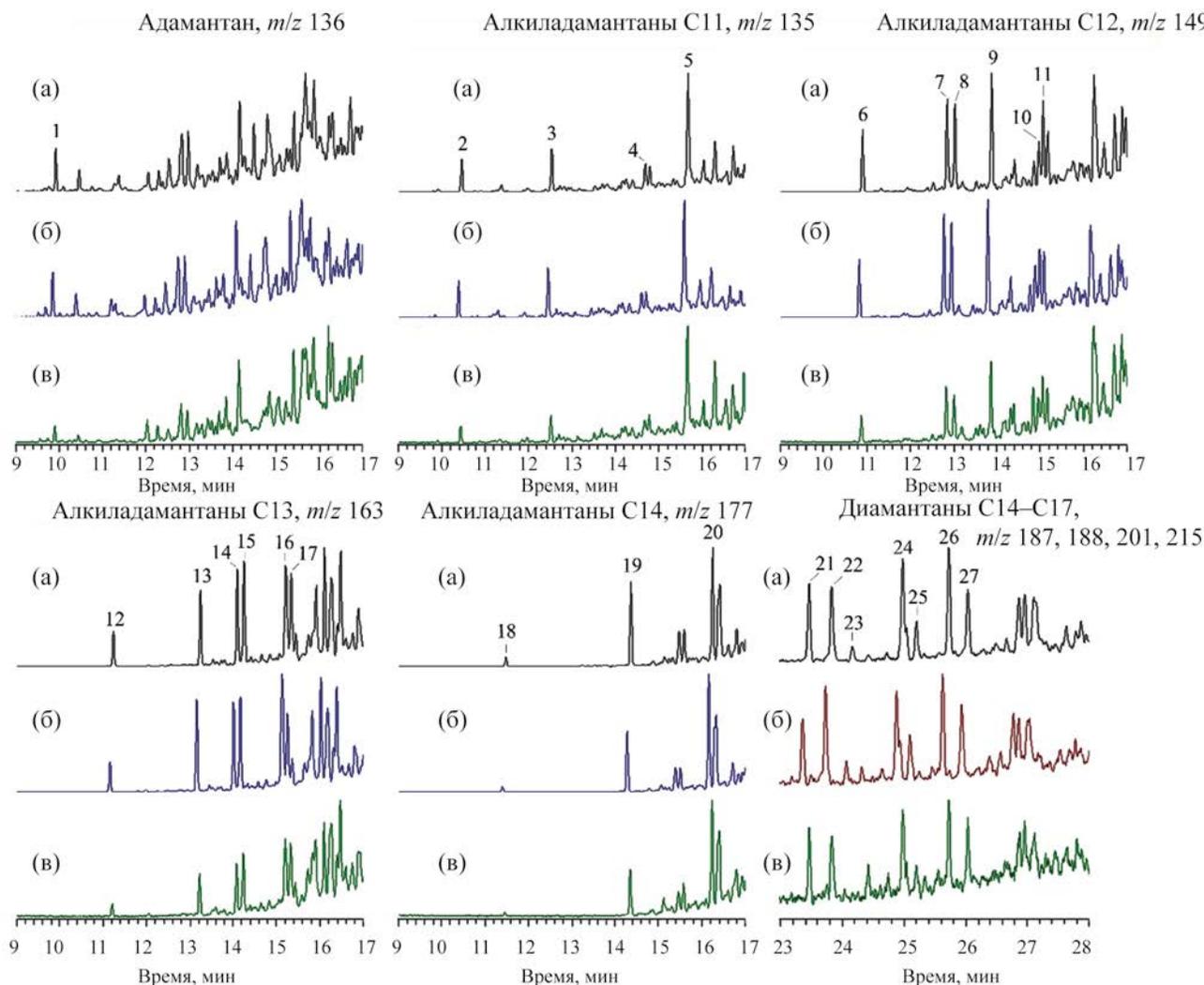


Рис. 3. Масс-фрагментогаммы идентифицированных адамантаноидов в составе нефти Нафталанского м/р (а), ХМАО-1 м/р (б) и ХМАО-2 м/р (в). 1 – адамантан; 2 – 1-метиладамантан; 3 – 2-метиладамантан; 4 – 1-этиладамантан; 5 – 2-этиладамантан; 6 – 1,3-диметиладамантан; 7 – 1,4-диметиладамантан (*cis*); 8 – 1,4-диметиладамантан (*trans*); 9 – 1,2-диметиладамантан; 10 – 2,4-диметиладамантан; 11 – 1-этил,3-метиладамантан; 12 – 1,3,5-триметиладамантан; 13 – 1,3,6-триметиладамантан; 14 – 1,3,4-триметиладамантан (*cis*); 15 – 1,3,4-триметиладамантан (*trans*); 16 – 1,2,6-триметиладамантан; 17 – 1-этил,3,5-диметиладамантан; 18 – 1,3,5,7-тетраметиладамантан; 19 – 1,3,5,6-тетраметиладамантан; 20 – 1,2,3,5-тетраметиладамантан; 21 – диамтантан; 22 – 4-метилдиамтантан; 23 – 4,9-диметилдиамтантан; 24 – 1-метил + 1,4-диметил + 2,4-диметилдиамтантан; 25 – 4,8-диметил + триметилдиамтантан; 26 – 3-метилдиамтантан; 27 – 3,4-диметилдиамтантан.

может указывать на глинистые нефтематеринские толщи [17].

В то же время для нефтей ХМАО прослеживается несколько более высокая доля гомологов стеранов С27 относительно С28 и С29 [17], что подтверждает преобладание в составе их исходного ОВ компонентов морского генезиса. Кроме того, в нефтях ХМАО заметна меньшая доля прегнанов относительно стеранов.

В составе терпанов всех нефтей идентифицирован одинаковый набор гомологов и изомеров (рис. 5, m/z 191) с доминированием компонентов С23 и С24 (пики в средней части масс-фрагментогаммы на рис. 5, m/z 191), однако образцы различаются соотношением низкомолекулярных гомологов С19–С23. Профили масс-фрагментогамм пентациклических терпанов (рис. 5, m/z 191) наиболее похожи у образцов месторождений Нафталанское и ХМАО-1.

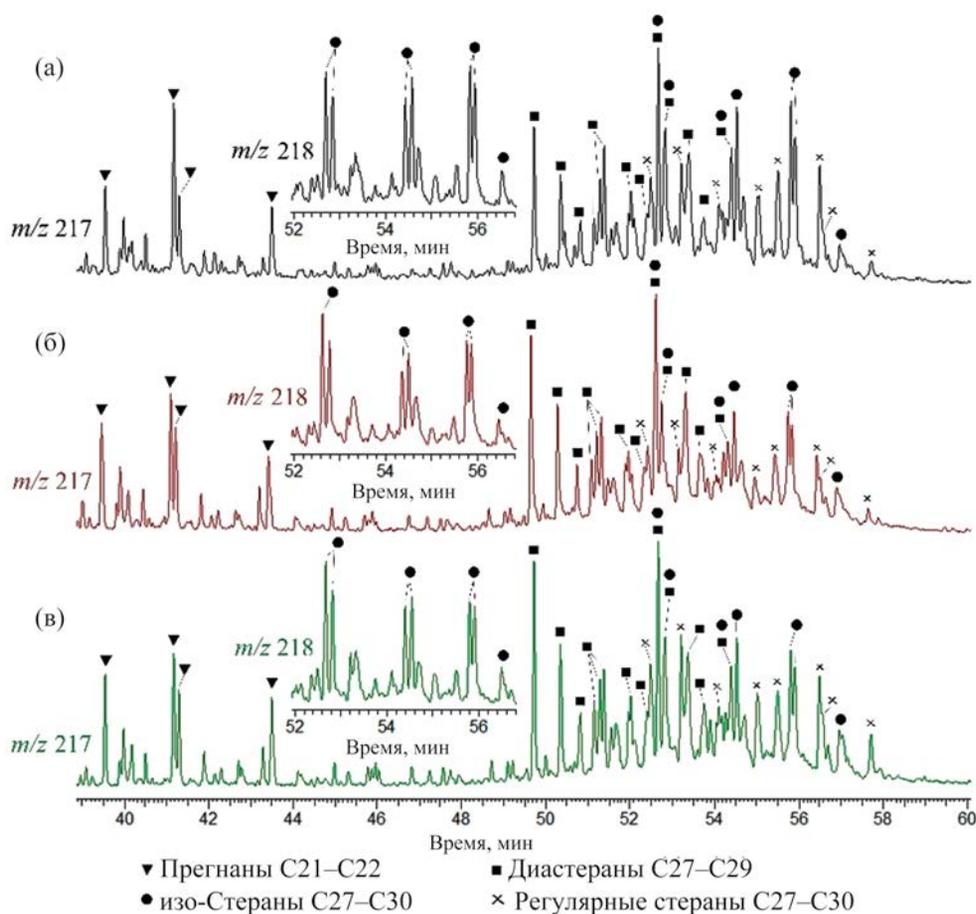


Рис. 4. Масс-фрагментогаммы стеранов C27–C30 и прегнанов C21–C22, идентифицированных в составе образцов нефти: (а) Нафталанского м/р; (б) ХМАО-1 м/р; (в) ХМАО-2 м/р.

При этом только в нафталанской нефти зарегистрирован интенсивный пик олеанана – маркера наземной растительности, о присутствии которого ранее сообщалось в работе [20]. Наличие олеанана в данной нефти геохимически согласуется с преобладанием в ней пристана над фитаном и примерно равным содержанием стеранов C27 и C29.

Вместе с тем, только на масс-фрагментогамме m/z 177 нефти месторождения ХМАО-2 обнаружена серия 25-норгопанов C27–C34 (рис. 5в, m/z 177), которые могут отражать процессы микробного воздействия на состав нефти или особенности состава исходного ОВ нефти [11, 21]. С учетом отсутствия в данной нефти n -алканов и изопреноидов, в отличие от нефтей месторождений Нафталанское и ХМАО-1, можно предполагать ее большую степень микробиологического преобразования. Кроме

того, в распределении гомогпанов C31–C35 нефти ХМАО-2 выявлена повышенная доля эпимеров гомогпана C35.

Сравнительная полуколичественная характеристика УВ состава. В расчете на нефть (рис. 6) в образцах месторождений Нафталанское и ХМАО-1 полициклические нафтены суммарно преобладают над изопарафинами, в нефти ХМАО-2, как было показано выше, изопарафиновые УВ не обнаружены.

В распределении отдельных классов нафтеновых УВ в нефти нафталанского месторождения количественно преобладают декалины и стераны, в нефти ХМАО-1 – терпаны и сесквитерпаны, в нефти ХМАО-2 – стераны и терпаны. Образец нефти месторождения ХМАО-1 выделяется повышенным содержанием всех рассмотренных классов УВ, и наиболее явно – изопарафинов и терпанов.

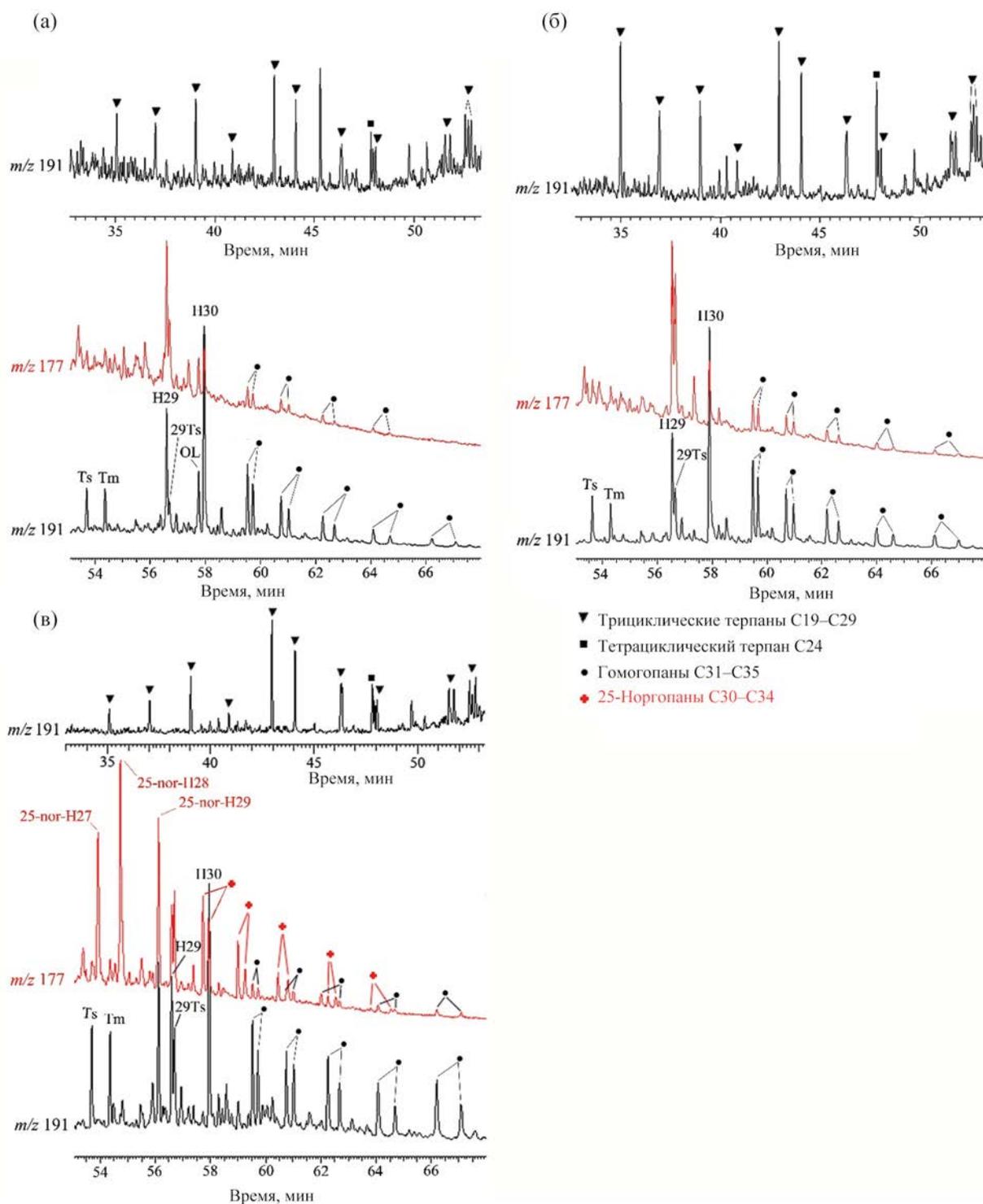


Рис. 5. Масс-фрагментогаммы терпанов: (а) – нефть Нафталанского м/р; (б) – нефть ХМАО-1 м/р; (в) – нефть ХМАО-2 м/р. Ts – 18 α (H)-22,29,30-триснорнеогопан; Tm – 17 α (H)-22,29,30-трисноргопан; H29 – 17 α (H),21 β (H)-30-норгопан; 29Ts – 18 α (H)-30-норнеогопан; H30 – 17 α (H),21 β (H)-гопан; 25-нор-H27 – 17 α (H),18 α (H),21 β (H)-25,28,30-трисноргопан; 25-нор-H28 – 17 α (H),18 α (H),21 β (H)-25,30-бисноргопан; 25-нор-H29 – 17 α (H),21 β (H)-25-норгопан; OL – олеанан.

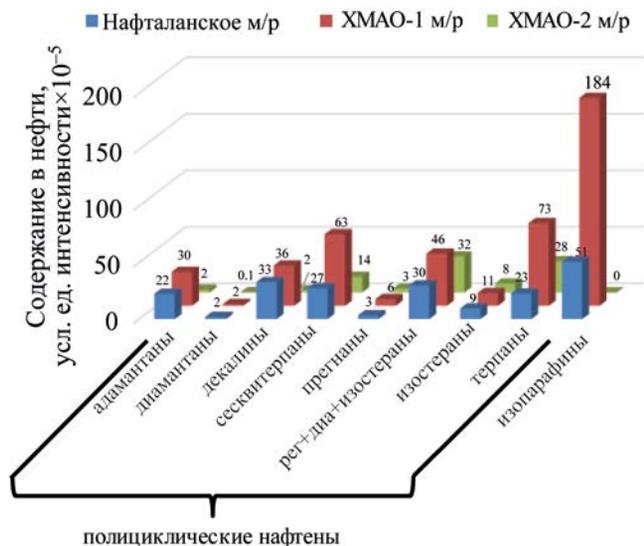


Рис. 6. Результаты сравнительной полуколичественной оценки содержания идентифицированных полицикло-нафтеновых и парафиновых углеводородов в образцах нефти.

Повышенное содержание изопарафинов в нефти ХМАО-1 согласуется и с результатами определения парафина (см. раздел «Физико-химические параметры») – разница почти на порядок по срав-

нению с двумя другими образцами, а также с расчетами СГС. В нефти ХМАО-2 низкое содержание полициклических нафтенов С10–С16 (адамантоиды, декалины и сесквитерпаны) согласуется с результатами анализа ее фракционного состава – низкая доля бензиновой и керосиновой фракций, где преимущественно сконцентрированы данные классы УВ.

Количество адамтанов С10–С14 в расчете на нефть в образце ХМАО-1 выше, чем в нафталанской нефти на 1/3 и более чем на порядок, в сравнении с образцом ХМАО-2. По содержанию диамтанов, декалинов и изоостеранов нефти месторождений Нафталанское и ХМАО-1 сопоставимы. В то же время образцы месторождений Нафталанское и ХМАО-2 схожи содержанием прегнанов, стеранов и терпанов.

По результатам имитированной дистилляции и хромато-масс-спектрометрии была получена информация о температурных интервалах выкипания, в которые попадают рассмотренные классы полициклических нафтеновых УВ (рис. 7). Данные могут быть полезны в качестве ориентира для выделения узких целевых УВ фракций (при разгонке на лабораторной ректификационной колонне)

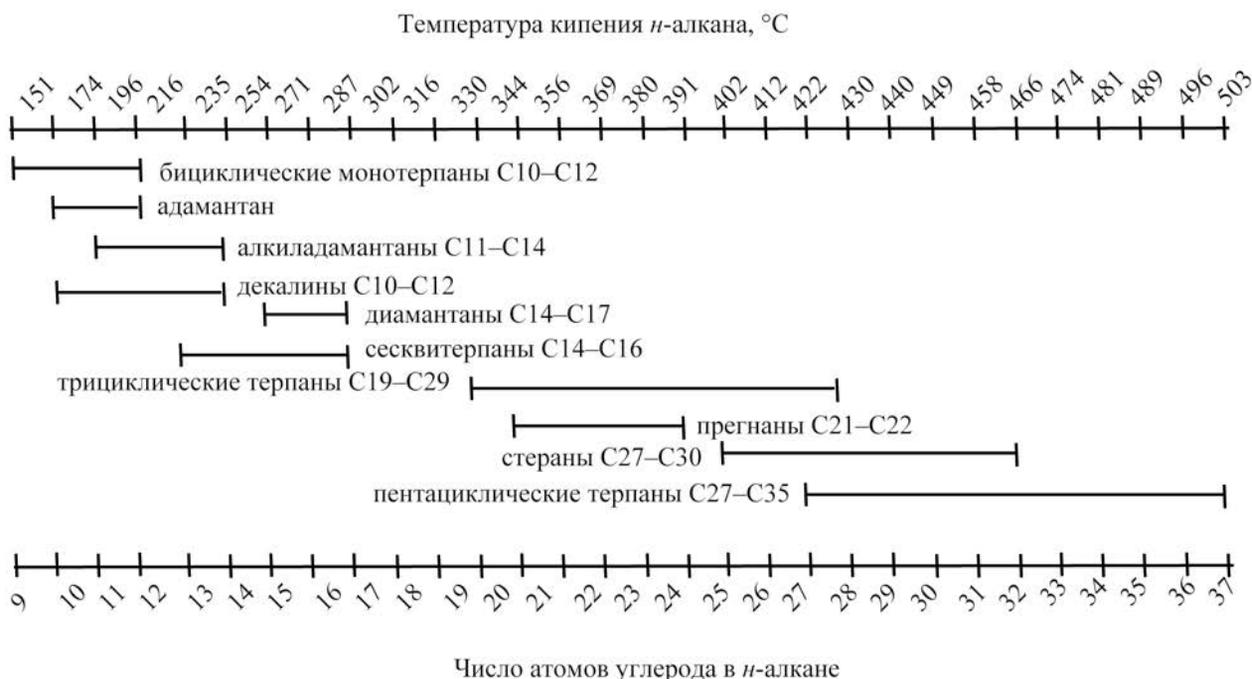


Рис. 7. Температурные границы выхода при ректификации и газохроматографические интервалы элюирования отдельных классов нафтеновых УВ.

с последующей их деароматизацией и получения в конечном итоге целевых нефтяных фракций, которые могут быть исследованы по отдельности или в виде заданных композиций с целью оценки потенциальных бальнеологических свойств.

Молекулярный состав ароматической группы

Поиск по алкилбензолам показал их отсутствие во всех образцах; при этом в нефти Нафталанского месторождения зарегистрированы отдельные соединения с интенсивными фрагментными ионами m/z 91, 104, 117 и молекулярными ионами с диапазоном m/z от 160 до 202 при гомологической разнице 14 а.е.м, что, вероятно, может соответствовать гибридным нефтяно-ароматическим углеводородным структурам с 12–14 атомами углерода в молекуле.

Среди биароматических УВ во всех нефтях идентифицированы нафталин (на следовом уровне), метил-, диметил- и триметилнафталины. В составе нефти Нафталанского месторождения данных соединений в 6.2 раза больше, чем в нефти месторождений ХМАО-1 и почти на порядок больше, чем ХМАО-2.

Нефти месторождений Нафталанское и ХМАО-1 характеризуются схожим относительным распределением диметилфенантронов (m/z 206) и диметилдibenзтиофенов (m/z 212), тогда как в соотношениях отдельных изомеров метилфенантронов (m/z 192) и метилдibenзтиофенов (m/z 198) выявлены существенные различия. Количественно УВ фенантронового ряда в нефтях месторождений Нафталанское и ХМАО-1 составляют основную долю группы ароматических соединений (в 1.5 и в 2.4 раза превышают сумму всех остальных ароматических соединений соответственно).

Моно- и триароматические стероиды представлены одинаковым набором соединений во всех трех нефтях, наибольшее содержание их зарегистрировано в нефти ХМАО-2 (54% от суммы идентифицированных ароматических соединений).

Пирен и метилпирены обнаружены во всех исследованных нефтях. В образцах месторождений Нафталанское и ХМАО-1 идентифицированы хризен и четыре изомера метилхризена, тогда как в нефти ХМАО-2 – только хризен и один изомер метилхризена. Суммарное содержание хризенов и

пиренов в образцах месторождений Нафталанское и ХМАО-1 близко и почти в 2 раза превышает такое в нефти месторождения ХМАО-2.

В нефти месторождения Нафталанское также обнаружены неидентифицированные полиароматические соединения, предположительно с 4–5 бензольными кольцами, по масс-хроматограммам m/z 252 и m/z 266, тогда как в нефтях ХМАО – только компоненты с m/z 252.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты сравнительного исследования физико-химических характеристик, молекулярного, структурно-группового, группового и фракционного составов высоковязких нефтей ХМАО показывают перспективность их дальнейшего изучения для целей практического здравоохранения в качестве аналогов лечебной нафталанской нефти.

В составе парафино-нефтяных групп нефтей месторождений ХМАО и Нафталанского обнаружен схожий набор нефтяных УВ (адамантоиды, декалины, прегнаны, стераны, терпаны), которые, предположительно, обуславливают бальнеологическое действие нафталанской нефти.

Состав ароматических групп, потенциально обладающих токсическим действием на организм человека, также близок для образцов нефтей ХМАО и Нафталанского месторождения. Поскольку токсичность, связанная с концентрацией и составом ароматических соединений нафталанской нефти низкая (при наружном применении), можно предположить относительную безопасность нефтей ХМАО при аналогичном использовании.

По результатам имитированной дистилляции и хромато-масс-спектрометрии, определены температурные границы для ректификационного выделения целевых фракций из нефтей с последующей их деароматизацией и дальнейшего тестирования полученных продуктов в медицинской практике.

Кроме того, сырая нефтяная продукция скважин высоковязкой нефти месторождения ХМАО-1, богатая природными эмульгаторами, является устойчивой водонефтяной эмульсией природного происхождения и может быть использована аналогично применяемому в санаторно-курортных организациях продукту «НАФТИН», который представляет собой водонефтяную эмульсию для ванн и аппли-

каций, приготовленную из сырой нафталанской нефти (10%), эмульгаторов и дистиллированной воды.

Подводя итог, следует отметить, что детализированные данные по составу нефтяных нефтей покурской свиты месторождений ХМАО получены впервые. Установленная близость большинства исследованных параметров нефтей ХМАО и Нафталанского месторождений открывает возможности для альтернативного способа использования высоковязких нефтей покурской свиты в медицине и косметологии с учетом объемов нефтяной нефти, добываемых в настоящее время на месторождениях Западной Сибири на территории ХМАО.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Вторушина Элла Александровна, к.х.н., зав. лаб., доцент, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-3068-7603>

Кульков Михаил Григорьевич, зав. лаб., ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-1784-6315>

Салахидинова Гульмира Темиргановна, к.г.-м.н., с.н.с., доцент, ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-4055-6831>

Бутырин Роман Иванович, вед. инженер, аспирант, ORCID: <http://orcid.org/0009-0006-5897-7182>

Алиев Азим Энверович, инженер 1-ой категории, ORCID: <http://orcid.org/0009-0009-3220-4562>

Нигаметзянов Ильнар Ринатович, инженер 1-ой категории, аспирант, ORCID: <http://orcid.org/0009-0005-7187-421X>

Вторушин Максим Николаевич, к.б.н., зав. лаб., доцент, ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-6368-5842>

Яковлев Максим Юрьевич, д.м.н., зам. директора, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-5260-8304>

Копытов Андрей Григорьевич, к.т.н., директор, ORCID: <http://orcid.org/0009-0002-9525-2106>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Конторович А.Э., Нестеров И.И., Салманов Ф.К.* Геология нефти и газа Западной Сибири. М.: Недра, 1975. 680 с.
2. *Нестеров И.И., Каширцев В.А., Меленевский В.Н.* Адамантаны в нефтях сеноманских отложений Западной Сибири // Горные ведомости. 2011. № 5. С. 82–88.
3. *Фурсенко Е.А., Нестеров И.И., Меленевский В.Н., Головкин А.К., Певнева Г.С., Чалая О.Н., Каширцев В.А., Шевченко Н.П.* Нафтеносы Сибири // Интерэкспо Гео-Сибирь. 2014. Т. 2. № 1. С. 188–194.
4. *Альбанова В.И., Белоусова Т.А.* Нафталанская нефть и ее применение в медицине // Альманах «Ретиноиды». 2007. № 27. С. 19–29.
5. *Алиев Н.Д., Тагдиси Д.Г., Мамедов Я.Д.* Механизм терапевтического действия нафталана. Баку: Азербайджан, 1983. 191 с.
6. *Роган О.А., Бадалов Н.Г.* Новая технология нафталанотерапии в реабилитации больных гонартрозом // Физиотерапевт. 2011. № 7. С. 24–29.
7. *Бадалов Н.Г., Эфендиева М.Т., Голубева В.В.* Влияние магнитотерапии и нафталана на клиническое течение гастроэзофагеальной рефлюксной болезни с сопутствующей бронхиальной астмой // Физиотерапия, бальнеология и реабилитация. 2017. Т. 16. № 1. С. 25–31. <https://doi.org/10.18821/1681-3456-2017-16-1-25-31>
8. *Антипина М.И., Дегтярев Д.С.* Нафтеносы углеводороды с угловым магнитным моментом Западной Сибири // Проблемы геологии и освоения недр: труды XXI Межд. симп. им. акад. М.А. Усова студ. и мол. уч., посв. 130-л. со дня рождения проф. М.И. Кучина, Томск, 3–7 апреля 2017 г. 2017. Т. 1. С. 200–201.
9. *Салахидинова Г.Т., Кульков М.Г., Вторушина Э.А.* Повышение достоверности оценки степени катагенеза органического вещества баженовской свиты путем комплексирования пиролитических и молекулярных параметров (в пределах северо-западной части территории Ханты-Мансийского автономного округа – Югры) // Геология нефти и газа. 2022. № 6. С. 85–98. <https://doi.org/10.31087/0016-7894-2022-6-85-98>
10. *Wang Z., A.S. Stout, Fingas M.* Forensic fingerprinting of biomarkers for oil spill characterization and source identification // Environmental Forensics. 2006. № 7. P. 105–146. <https://doi.org/10.1080/15275920600667104>
11. *Kashirtsev V.A., Nesterov I.I., Melenevskii V.N., Fursenko E.A., Kazakov M.O., Lavrenov A.V.* Biomarkers and adamantanes in crude oils from cenomanian deposits of northern West Siberia // Russian Geology and Geophysics. 2013. V. 54. № 8. P. 958–965. <https://doi.org/10.1016/j.rgg.2013.07.012>

12. *Khetsuriani N., Tsitsishvili V., Topuria E., Chkhaidze M., Mchedlishvili I.* Chemical typification and genetic criteria for the composition of georgian petroleum // World Science. 2020. V. 1. № 5(57). P. 35–43. https://doi.org/10.31435/rsglobal_ws/31052020/7074
13. *Мурадов А.Н., Анисимов А.В.* Химический состав лечебной нафталанской нефти // Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2. Химия. 2006. Т. 47. № 3. С. 226–229.
14. *Полякова Л.П., Джафаров С.И., Адигезалова В.А., Мовсумзаде Э.М.* Химический состав и свойства нефтей различных горизонтов Нафталанского месторождения. Уфа: Реактив, 2001. 124 с.
15. *Адигезалова В.А.* Сравнительный анализ лечебной нафталанской нефти, ее фракций и различных промышленных нефтей // НефтеГазоХимия. 2016. № 3. С. 31–35.
16. *Хотынцева Л.И., Сафонова Г.И.* Структурно-групповой анализ керосиновых, масляных и смолистых фракций нефтей // В сб «Современные методы исследования нефтей. Справочно-методическое пособие» / Под ред. А.И.Богомолова, М.Б. Темянко, Л.И. Хотынцевой. Л.: Недра. 1984. С. 156–167.
17. *Петров А.А.* Углеводороды нефти. М.: Наука, 1984. 264 с.
18. *Полякова Л.П., Джафаров С.И., Адигезалова В.А., Мовсумзаде Э.М.* Химический состав и свойства нефтей различных горизонтов Нафталанского месторождения. Уфа: Гос. издательство научно-технической литературы «Реактив, 7», 2001. 124 с.
19. *Самедова Ф.И.* Нефти Азербайджана. Баку: Элм, 2011. 412 с.
20. *Бабаев Ф.Р., Мартынова Г.С., Максакова О.П., Нанаджанова Р.Г.* Нефть месторождения Нафталан // Геология нефти и газа. 2018. № 5. С. 87–94. <https://doi.org/0.31087/0016-7894-2018-5-87-94>
21. *Peters K.E., Moldowan J.M., Maccafrey M.A., Fago F.J.* Selective biodegradation of extended hopanes to 25-norhopanes in petroleum reservoirs. Insights from molecular mechanics // Organic Geochemistry. 1996. V. 24. № 8–9. P. 765–783. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(96\)00086-1](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(96)00086-1)

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ АДАМАНТАНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ C_{10} – C_{14} В СОСТАВЕ ВЫСОКОВЯЗКИХ НАФТЕНОВЫХ НЕФТЕЙ

© 2023 г. М. Г. Кульков^{1,3,*}, Г. Т. Салахидинова^{1,3}, Э. А. Вторушина^{2,3},
Р. И. Бутырин^{1,3}, А. Э. Алиев¹

¹АУ Научно-аналитический центр рационального недропользования им. В.И. Шпилемана,
Ханты-Мансийск, 628007 Россия

²ООО Тюменский нефтяной научный центр, Тюмень, 625048 Россия

³Югорский государственный университет, Ханты-Мансийск, 628012 Россия

*E-mail: mgk83@bk.ru

Поступила в редакцию 24 июля 2023 г.

После доработки 7 ноября 2023 г.

Принята к публикации 4 декабря 2023 г.

Методом комплексообразования с тиокарбамидом проведена обработка парафино-нафтеновых фракций (т. кип. до 310°C) трех высоковязких нафтеновых нефтей, относящихся к типам Б¹ и Б² по классификации Ал. А. Петрова. По особенностям молекулярного состава полициклических углеводородов-биомаркеров и адамантанов C_{11} – C_{13} выбранных нефтей определен преимущественно морской генотип их исходного органического вещества (ОВ) и глинистый состав нефтематеринских пород; при этом в составе одного из образцов обнаружены маркеры, отражающие некоторый вклад террагенных компонентов в нефтематеринское ОВ. Показано, что все нефти образованы в условиях главной зоны нефтеобразования и предположительно подвергались микробальной трансформации в залежах. Выполнено сравнительное исследование состава адамантановых углеводородов C_{10} – C_{14} в исходной парафино-нафтеновой фракции, образовавшемся тиокарбамидном аддукте, а также в фильтрате (после выделения аддукта) каждого из образцов нефти. Условия проведенного эксперимента обеспечили степень концентрирования адамантана в аддукте более чем в 100 раз, что позволило определить его содержание в нефти количественно и, используя его как внутренний стандарт, оценить содержание в нефти алкиладамантанов C_{11} – C_{14} . Показано, что среди адамантанов C_{10} – C_{14} способность к образованию аддукта селективна; при этом коэффициенты извлечения отдельных компонентов различны. Найденные с учетом коэффициентов извлечения концентрации адамантана в расчете на нефть составили $(2.7\text{--}7.6) \times 10^{-3}$ мас. %, для суммы адамантанов C_{10} – C_{14} – $(87\text{--}267) \times 10^{-3}$ мас. %. В ходе идентификации адамантановых углеводородов (УВ) в исходных парафино-нафтеновых фракциях, аддуктах и фильтратах выявлен ряд других трицикланов (возможных предшественников алкиладамантанов), а также декалиновых УВ, для которых, как и в случае с адамантанами, прослеживается селективная способность к комплексообразованию с тиокарбамидом.

Ключевые слова: нафтеновая нефть, адамантаны, парафино-нафтеновая фракция, комплексообразование с тиокарбамидом, аддукт, коэффициент извлечения, трицикланы, декалины, углеводороды-биомаркеры

DOI: 10.31857/S0028242123050039, **EDN:** RVAXSG

Изучение УВ ряда адамантана с алмазоподобной структурой молекулы, определяющей их уникальные и весьма полезные физико-химические свойства, актуально с момента обнаружения их в нефтях С. Ландой и В. Махачеком в 1930-х гг. [1–2]. Такая особая молекулярная структура адамантанов обуславливает их перспективность в качестве

сырья для фармацевтического синтеза, полифункциональных добавок, повышающих устойчивость к окислению, термостабильность, электроизолирующие свойства масел, смазочных материалов, полимеров, а также производства топливных смесей с улучшенными техническими и эксплуатационными свойствами [3–8]. С другой стороны, ада-

Таблица 1. Сведения о содержании адамантана и алкилаадамантанов в нефтях разных месторождений по литературным данным, мас. % (на нефть)

Месторождение	Адамантан	Адамантаны $\Sigma(C_{10}-C_{14})$	Лит. источник
Ромашкинское ¹	0.0001	–	
Сураханы ² , Понка ³	0.0004	–	
Балахано-Сабунчино-Раманы ²	0.001	–	
	0.0013	–	[2]
Зыбза-Глубокий Яр ¹	0.005	–	
Маргыши ⁴	0.0066	–	
Годонинское ⁵	0.02–0.03	–	
Русское ¹	0.03	–	[10]
Ярудейское ¹	–	0.002*	[11]
Тенгиз ⁴	–	0.01*	
Fort Worth Basin ³	–	0.0199	[12]
Талаканское ¹ , Иреляхское ¹	–	0.04	[13]
Fort Worth Basin ³	–	0.2306	[12]
Мастахское ¹	–	0.28	[13]

*По сумме компонентов $C_{10}-C_{13}$; ¹ Россия, ² Азербайджан, ³ США, ⁴ Казахстан, ⁵ Чехия; «–» – нет данных.

мантановые УВ находят все большее применение в геохимических исследованиях газоконденсатов и нефтей, в значительной степени преобразованных процессами биodeградации, где традиционные углеводороды-биомаркеры дискриминированы или вовсе отсутствуют [9].

Наряду с существующими каталитическими и синтетическими способами получения адамантана, алкилаадамантанов и их более высокомолекулярных производных [2] остается актуальной и количественная оценка содержания и распределения адамантановидов в природных источниках, таких как нефть. Считается, что концентрация адамантанов в нефти определяется ее химической природой и наиболее высока в нефтях нафтенового типа [2]. Так, по литературным данным, содержание самого адамантана и суммы адамантанов состава $C_{10}-C_{14}$ в нефтях различных нефтегазоносных бассейнов может составлять 0.0001–0.03 и 0.002–0.28 мас. % соответственно (табл. 1).

Известно [14, 17], что адамантаны состава $C_{10}-C_{14}$ преимущественно содержатся в дизельной фракции нефти с диапазоном кипения 180–287°C, в связи с чем на первом этапе пробоподготовки обычно отгоняют из нефти соответствующую дистиллятную фракцию. При этом, по некоторым сведениям [2, 10, 11], перегонка с водяным паром считается более эффективной, чем прямая перегонка

ка при атмосферном давлении. Мешающие ароматические соединения в нефти или дистиллятных фракциях удаляют с помощью колоночной или высокоэффективной жидкостной хроматографии на силикагеле [14, 18, 19] с получением парафинонафтеновой фракции, в которой содержатся искомые адамантановиды.

На втором этапе для концентрирования адамантанов применяются два наиболее известных метода – комплексообразование (аддуктообразование) с тиокарбамидом и термодиффузия [2, 9, 10, 14, 15, 20]. Также имеются сведения о ряде иных способов концентрирования, в основном для высокомолекулярных адамантановых УВ – пиролизическая очистка с последующей колоночной и высокоэффективной колоночной хроматографией [21], извлечение комплексообразованием с β -циклодекстрином [18], конкурентная адсорбция/десорбция на колонке с силикагелевым и цеолитовым адсорбентами [12].

В ходе подготовки нефтей для ХМС-анализа любым из вышерассмотренных методов необходимо принимать во внимание возможность изменения исходного состава адамантановых УВ (изменение соотношений или потеря отдельных компонентов) в получаемых концентратах. Кроме того, в опубликованной литературе зачастую отсутствует подробная информация о способах количественного

расчета содержания адамантаноидов в нефти, что вызывает затруднения в сравнительной оценке данных из разных источников. Обозначенные вопросы обуславливают актуальность работ, связанных с количественным анализом адамантаноидов C_{10} – C_{14} в нефтях, исходя из специфики пробоподготовки.

Цель настоящей работы – исследование состава и особенностей извлечения адамантанов C_{10} – C_{14} при обработке парафино-нафтеновых фракций нефти тиокарбамидом, а также выработка методического подхода к количественной оценке их содержания в расчете на нефть.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследований были взяты два образца высоковязких нафтеновых нефтей из залежей покурской свиты (апт-альб-сеноманские отложения) месторождений, расположенных на территории Ханты-Мансийского АО-Югры (ХМАО) – образец № 1, образец № 2 и нефть Нафталанского месторождения (коммерческий продукт, свободно реализуемый в розничной торговле) – образец № 3. Перед исследованием образцы нефти были обезвожены.

С помощью автоматического плотномера/вискозиметра Штабингера SVM 3001 (Anton Paar, Австрия) и установки для криоскопического определения молекулярной массы КРИОН–1 (Термекс, Россия), для образцов нефти были измерены соответствующие физико-химических параметры.

Препаративное концентрирование адамантановых УВ выполняли следующим образом. На первом этапе отгоняли дистиллят, выкипающий до 310°C , методом разгонки по Энглеру на автоматическом аппарате Diana 700 (Anton Paar, Австрия). Дистиллят деароматизировали методом колоночной жидкостно-адсорбционной хроматографии (ЖАХ) на силикагеле – элюировали парафино-нафтеновую фракцию дистиллята (далее ПНФ/д) смесью петролейный эфир 40–70/толуол (6 : 1 по объему) до появления люминесценции элюата под УФ-светом. Чистоту ПНФ/д дополнительно контролировали по показателю преломления (n_D^{20}), который для всех трех образцов не превысил значения 1.4694.

Полученные на первом этапе ПНФ/д нефтей разделяли на две части методом комплексообразования с тиокарбамидом [10, 20]: «концентрат»,

обогащенный УВ адамантанового ряда (компоненты, образовавшие аддукт с тиокарбамидом), и «фильтрат» (компоненты, полностью или частично не образовавшие аддукт). Для этого к 10 г ПНФ/д каждого образца, последовательно добавляли 1 г метанола и 1 г тиокарбамида при постоянном помешивании, обеспечив, таким образом, массовое соотношение ПНФ : метанол : тиокарбамид = 10 : 1 : 1. Приготовленную реакционную смесь герметично закрывали и перемешивали на шейкере при комнатной температуре в течение 3 ч. Образовавшийся твердый комплекс УВ и тиокарбамида фильтровали через воронку Шотта (пор. 16 мкм) с последующей промывкой холодным ($-(15-20^{\circ}\text{C})$) *n*-пентаном. Фильтрат собирали в отдельные емкости и упаривали растворитель. Отфильтрованный твердый аддукт просушивали под вакуумом от остатков *n*-пентана (15 мин) и помещали в делительную воронку, где выполняли его разложение добавлением горячей воды. Высвободившийся УВ-концентрат трижды экстрагировали смесью *n*-пентана и воды (3 : 1), упаривали растворитель и рассчитывали его выход (мас. %) на ПНФ/д.

ПНФ/д и выделенные из них концентраты и фильтраты перерастворяли в *n*-гексане до концентрации 10 мг/см^3 и анализировали их молекулярный состав с помощью хромато-масс-спектрометра Trace 1310/TSQ 8000EVO (Thermo Fisher Scientific, США). Условия анализа: кварцевая капиллярная колонка TG-5MS 30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм; режим программирования температуры термостата – от 60°C , изотерма 1 мин, далее нагрев со скоростью 4°C/мин до 300°C , изотерма 40 мин; газ-носитель гелий при постоянной скорости потока 1 мл/мин; ввод пробы с делением потока (split) в соотношении 1/10; объем вводимой пробы 1 мкл; температура испарителя хроматографа 310°C , температура интерфейса хроматограф/масс-спектрометр 300°C ; ионизация электронами при энергии 70 эВ; температура источника ионизации 200°C ; скорость сканирования 0.2 с/скан. Масс-хроматограммы регистрировали в режиме сканирования по полному ионному току (ТИС) с регистрацией образующихся ионов в диапазоне m/z 45–550. С помощью программы XCalibur 4.0 выполняли селективную реконструкцию масс-хроматограмм по сумме характеристических ионов адамантанов состава C_{10} – C_{14} – m/z 136 + 135 + 149 + 163 + 177. Иден-

Таблица 2. Основные физико-химические параметры нефтей

Образец	Плотность, г/см ³	Кин. вязкость, мм ² /с	Мол. масса, г/моль	Выход, мас. % на нефть			
				ПНФ/о	смола	асфальтенов	дист. до 310°C
Образец № 1	0.922	237	336	36.5	14.2	0.3	26.4
Образец № 2	0.956	2033	424	24.8	20.4	1.4	12.4
Образец № 3	0.926	133	302	48.2	11.6	0.5	29.4

тификацию компонентов выполняли с помощью библиотеки масс-спектров NIST'2017, известных индексов удерживания (индекса Ковача) и сведений из научных источников [14, 22, 23]. Для всех рассматриваемых УВ адамантанового ряда за величину интенсивности сигнала принимали значение площадей их пиков на реконструированных масс-хроматограммах, а для адамантана – дополнительно площадь пика по ТИС хроматограмме и суммарную площадь пиков ТИС хроматограммы.

Дополнительно, для определения химического типа исследуемых нефтей (по классификации Ал.А. Петрова [24]), вероятной природы генерировавшего их ОВ, условий его фоссилизации и степени катагенеза, а также воздействия процессов биодеградации, выполнен ХМС-анализ общих парафино-нафтеновых фракций нефтей (далее ПНФ/о), выделенных из исходных образцов нефти колоночной ЖАХ на силикагеле по методике [25], после предварительной деасфальтизации *n*-пентаном. Полученные ПНФ/о растворяли в *n*-гексане (10 мг/см) и анализировали в условиях аналогичных описанным выше для ПНФ/д, концентратов и фильтратов методом. Кроме того, в режиме мониторинга выбранных ионов (SIM) по *m/z* 217, 218 и *m/z* 191, 177 регистрировали соответствующие тетрациклические (прегнаны C₂₁–C₂₂ и стераны C₂₇–C₃₀) и пентациклические (гопаны C₂₇–C₃₅) УВ-биомаркеры.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Физико-химические параметры и геохимические особенности исследованных образцов нафтеновых нефтей

По результатам измерения основных физико-химических параметров все образцы нефти ха-

рактеризуются высокими значениями плотности, кинематической вязкости и молекулярной массы (табл. 2), при этом максимальные значения данных параметров определены в образце нефти № 2, с наибольшим количеством смолисто-асфальтеновых веществ и минимальным содержанием ПНФ/о и дистиллята, выкипающего до 310°C. Образцы № 1 и № 3, в целом, более близки между собой в отличие от образца № 2.

Анализ масс-хроматограмм ПНФ/о по полному ионному току (рис. 1а) показал, что по химической классификации нефтей Ал.А. Петрова [24], образцы № 1 и № 3 относятся к типу Б², а образец № 2 – к типу Б¹.

С геохимических позиций, все изученные нефти происходят из ОВ преимущественно аквагенного генезиса (рис. 1, табл. 3), что прослеживается по соотношениям изопреноидных алканов пристан/фитан (П/Ф) и стеранов (C₂₇ : C₂₈ : C₂₉), наличию в их составе 24-пропилхолестана (C₃₀), прегнанов, хейлантанов [26–28], а также по адамантановым индексам C₁₁/C₁₃ и C₁₂/C₁₃ [15]. Вместе с тем, в составе образца № 3 был идентифицирован олеанан, являющийся маркером высших растений [26], что наряду с более высоким значением отношения П/Ф и небольшому преобладанию стеранов C₂₉ над C₂₇, вероятно отражает привнесение континентального ОВ в бассейн седиментации при формировании исходного ОВ данной нефти.

В образце нефти № 2 идентифицированы деметилированные гопаны – 25-норметилгопаны C₂₇–C₃₄, происхождение которых обычно связывают с процессами микробиального окисления нефтей в залежи [26, 29]; вместе с тем в литературе описаны случаи обнаружения их в недеградированных нефтях и экстрактах нефтематеринских пород [30], что оставляет вопросы генезиса 25-нор-

Таблица 3. Значения молекулярных геохимических параметров ПНФ/о нефтей

Параметр	Образец № 1	Образец № 2	Образец № 3
П/Ф	0.78	–	1.72
TRI : STER : PENT, %	9 : 33 : 58	10 : 47 : 43	7 : 50 : 43
$C_{27} : C_{28} : C_{29}$, %	43 : 26 : 31	39 : 31 : 30	33 : 32 : 36
Диа/Рег	0.68	0.67	0.49
C_{11}/C_{13}	0.67	0.43	0.52
C_{12}/C_{13}	2.1	2.8	2.4
C_{35}/C_{34}	0.55	1.38	0.57
Γ_{29}/Γ_{30}	0.50	0.57	0.56
Кзр ¹	0.66	0.60	0.62
Кзр ²	0.65	0.59	0.65
$\Gamma_{31} 22S/(S + R)$	0.55	0.57	0.56
Ts/Tm	1.31	1.18	1.07
Кзр ^{МА} , %	50.5	37.4	41.9
Кзр ^{ЭА} , %	16.9	12.2	16.8

Расшифровка индексов: П/Ф = пристан/фитан; TRI : STER : PENT – соотношение трициклических терпанов (хейлантанов), стеранов и пентациклических терпанов (гопанов); $C_{27} : C_{28} : C_{29}$ – относительное содержание стеранов; Диа/Рег = $C_{27}13\beta17\alpha20(S + R)/(C_{27}5\alpha14\beta17\beta20(S + R) + C_{27}5\alpha14\alpha17\alpha20(S + R))$; C_{11}/C_{13} = Σ метиладамантанов/ Σ триметиладамантанов; C_{12}/C_{13} = Σ диметиладамантанов/ Σ триметиладамантанов; C_{35}/C_{34} = гомогопаны $C_{35}(22S + R)/C_{34}(22S + R)$; Γ_{29}/Γ_{30} = норгопан C_{29} /гопан C_{30} ; Кзр¹ = стераны $C_{29}\alpha\alpha 20S/C_{29}\alpha\alpha 20(S + R)$; Кзр² = стераны $C_{29}20R \beta\beta/C_{29}20R(\beta\beta + \alpha\alpha)$; $\Gamma_{31} 22S/(S + R)$ = гомогопаны $C_{31} 22S/(22S + 22R)$; Ts/Tm = $C_{27} 18\alpha$ триснорнеогопан/ $C_{27} 17\alpha$ трисноргопан, Кзр^{МА} = $1-MA/(1-MA + 2-MA) \times 100\%$, Кзр^{ЭА} = $1-ЭА/(1-ЭА + 2-ЭА) \times 100\%$ – метил- и этиладамантановые индексы соответственно.

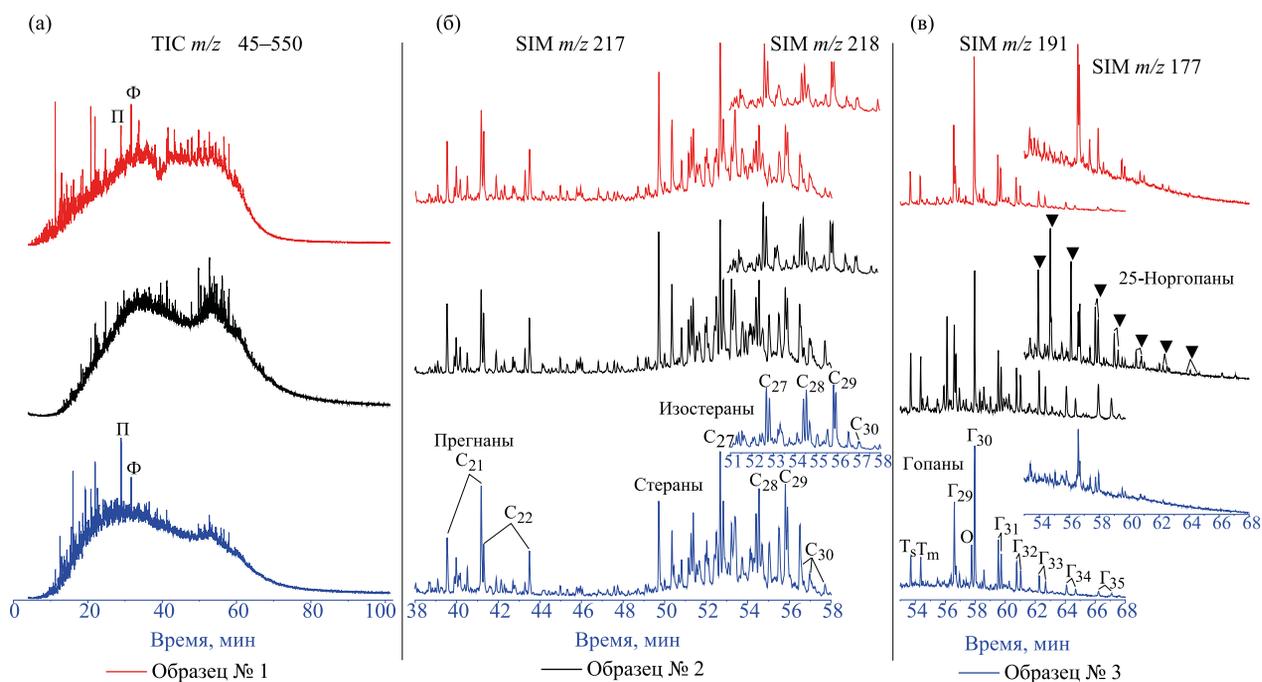


Рис. 1. Масс-хроматограммы по полному ионному току (TIC) m/z 45–550, масс-фрагментограммы (SIM) тетрациклических m/z 217, 218 и пентациклических m/z 191, 177 углеводородов ПНФ/о нефтей. Обозначения: Ts – 18 α (H)-22,29,30-триснорнеогопан; Tm – 17 α (H)-22,29,30-трисноргопан; Γ_{29} – 17 α (H),21 β (H)-30-норгопан; Γ_{30} – 17 α (H),21 β (H)-гопан; Γ_{31} – Γ_{35} – гомогопаны C_{31} – C_{35} ; O – олеанан.

Таблица 4. Результаты препаративного концентрирования адамантовых УВ C₁₀–C₁₄ из нефтей для ХМС анализа

Образец	Выход ПНФ/д ($\omega_{\text{ПНФ/д}}$), мас. % на нефть	Выход тиокарбамидного «концентрата» ($\omega_{\text{К}}$), мас. % на ПНФ/д (мас. % на нефть)
Образец № 1	19.4	2.34 (0.45)
Образец № 2	7.3	1.54 (0.11)
Образец № 3	23.4	1.83 (0.43)

гопанов открытыми. Предполагается, что в процессе биодegradации происходит микробильное деметилирование гопанов путем отрыва метильной группы у атома C₁₀, приводящее к образованию 25-норгопанов [29], что вероятно искажает нативное соотношение исходных гопаноидов в образцах нефти, подвергшихся данному воздействию. В связи с этим, не исключая также и возможность поступления 25-норгопанов из альтернативных источников, для образца нефти № 2 характеристика геохимических особенностей по молекулярным гопановым соотношениям (C₂₉–C₃₅-гопаны) не приводится.

Для образцов № 1 и № 3 значения соотношений перегруппированных и регулярных стеранов (Диа/Рег), триснорнеогопана и трисноргопана (Ts/Tm), а также адиантана и гопана (Г₂₉/Г₃₀) могут указывать на глинистый состав нефтематеринских пород, а по соотношению гомогопанов C₃₅/C₃₄ предполагаются восстановительные обстановки фоссиллизации исходного ОВ [26]. Генерацию нефти для образца № 2 также в глинистых толщах можно предположить по параметрам Диа/Рег и Ts/Tm.

Значения стеранового параметра зрелости исследованных нефтей K_{зр} указывают на достижение в них термодинамического равновесия R- и S-эпимеров стеранов C₂₉, изомерные соотношения R- и S-эпимеров гопанов C₃₁ во всех нефтях и $\alpha\alpha$ и $\beta\beta$ -эпимеров стеранов C₂₉ (K_{зр}²) в образцах № 1 и № 3 также близки к равновесию [26]. В образце № 2 значения параметра зрелости K_{зр}² немного понижены (0.59). Значения адамантановых индексов K_{зр}^{MA} и K_{зр}^{3A} в изученной выборке образцов изменяются подобно значениям параметра K_{зр}¹. Значения терпанового показателя Ts/Tm во всех нефтях больше 1. С учетом отмеченных катагенетических характеристик нефтей, их нафтеновый тип (отсутствие нормальных алканов) и наличие 25-норгопанов в образце № 2 более вероятно объясняется процес-

сами микробильного окисления данных нефтей в залежах, а не генерацией их слабо преобразованным ОВ [15].

Результаты концентрирования и идентификации адамантанов C₁₀–C₁₄ и других полициклонафтен в составе нефтяных фракций до и после обработки тиокарбамидом

В табл. 4 представлены результаты препаративного концентрирования адамантовых УВ из дистиллятной фракции (до 310°C) исследованных образцов нефти, которые были использованы для количественного определения адамантановых УВ состава C₁₀–C₁₄.

На масс-хроматограммах по суммарному ионному току m/z 135 + 136 + 149 + 163 + 177 ПНФ/д каждого образца нефти было идентифицировано 20 адамантоидов с числом атомов углерода от 10 до 14 (пики с номерами от 1 до 20 (рис. 2, табл. 5), только 7 из которых, включая адамантан, были обнаружены на масс-хроматограммах тиокарбамидных «концентратов», выделенных из ПНФ/д. Это указывает селективное образование аддукта алкиладамантанами C₁₀–C₁₄, причем у разных компонентов доля, образовавшая аддукт, различна.

$$RI = 100 \times \left[\frac{\lg(t_{R(x)}) - \lg(t_{R(n)})}{\lg(t_{R(n+1)}) - \lg(t_{R(n)})} + n \right]. \quad (1)$$

О том, что только определенные алкиладамантаны могут образовать комплекс с тиокарбамидом, ранее сообщалось в монографии [2], где автор объясняет избирательность соответствием размера поперечного сечения молекулы УВ и диаметра канала кристаллической решетки образуемого тиокарбамидного комплекса. Так, по данным [2], ориенти-

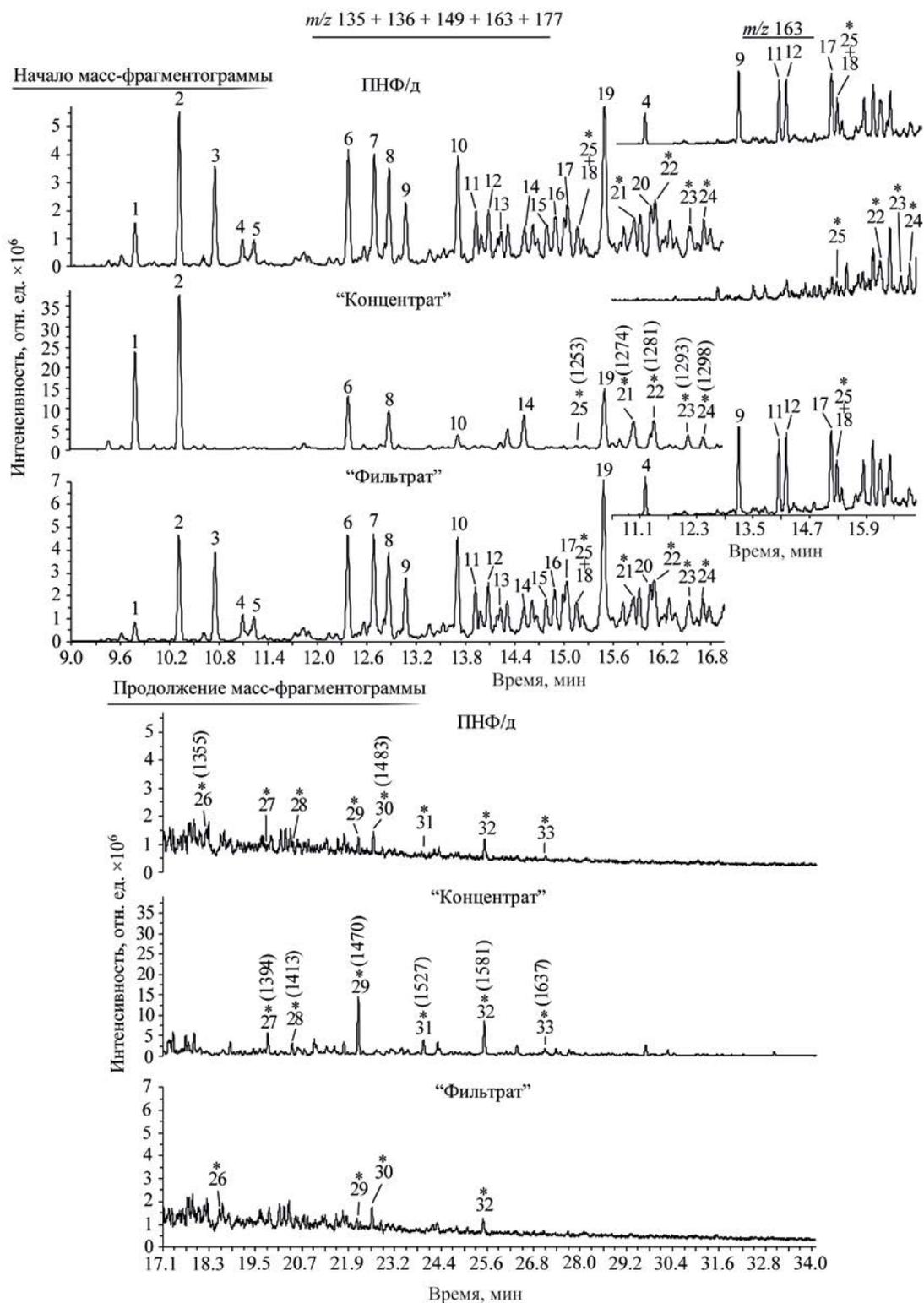


Рис. 2. Масс-фрагментограммы адамантанов C_{10} – C_{14} (пики 1–20, согласно табл. 5) и других неидентифицированных полициклонафтен C_{12} – C_{16} (пики 21–33) на примере образца нефти № 1 в ПНФ/д и выделенных из нее «концентрата» и «фильтрата». В скобках приведены рассчитанные индексы удерживания.

Таблица 5. Адамantanовые углеводороды C₁₀–C₁₄, идентифицированные в составе исследованных образцов высоковязких нефтяных нефтей

№ пика на рис. 1	Компонент	nC	RI *	Характеристические фрагментный/молекулярный пики на масс-спектре, m/z	Обнаружение в аддукте
1	Адамantan	10	1085	136/136	+
2	1-Метиладамantan	11	1101	135/150	+
3	1,3-Диметиладамantan	12	1117	149/164	–
4	1,3,5-Триметиладамantan	13	1128	163/178	–
5	1,3,5,7-Тетраметиладамantan	14	1136	177/192	–
6	2-Метиладамantan	11	1168	135/150	+
7	1,4-Диметиладамantan (<i>цис</i>)	12	1177	149/164	–
8	1,4-Диметиладамantan (<i>транс</i>)	12	1182	149/164	+
9	1,3,6-Триметиладамantan	13	1188	163/178	–
10	1,2-Диметиладамantan	12	1207	149/164	+
11	1,3,4-Триметиладамantan (<i>цис</i>)	13	1214	163/178	–
12	1,3,4-Триметиладамantan (<i>транс</i>)	13	1219	163 /178	–
13	1,3,5,6-Тетраметиладамantan	14	1224	177/192	–
14	1-Этиладамantan	12	1234	135/164	+
15	2,4-Диметиладамantan	12	1242	149/164	–
16	1-Этил-3-метиладамantan	13	1245	149/178	–
17	1,2,6-Триметиладамantan	13	1250	163/178	–
18	1-Этил-3,5-диметиладамantan	14	1254	163/192	–
19	2-Этиладамantan	12	1264	135/164	+
20	1,2,3,5-Тетраметиладамantan	14	1281	177/192	–

Плюс – обнаружен; минус – не обнаружен; nC – число атомов углерода в молекуле; RI – значение рассчитанного индекса удерживания (индекса Ковача) по формуле (1), где $\lg(t_R)$ – время удерживания искомого соединения (x) и n-алканов с n и n + 1 атомами углерода, элюируемых соответственно, перед и после искомого соединения.

ровочные размеры поперечного сечения молекул адамantanов, способных к образованию аддукта с тиокарбамидом, составляют от 6.1 до 6.5 Å, что соразмерно каналу образуемого тиокарбамидного комплекса – 5.8 × 6.8 Å, согласно [31].

На рис. 2 по шкалам интенсивностей, с учетом равных концентраций и объемов проанализированных растворов, также прослеживаются существенно более высокие содержания адамantanов в «концентрате», что показывает его обогащенность данными компонентами (примерно в 5–7 раз выше) относительно «фильтрата» и ПНФ/д исходной нефти. То же подтверждается и по масс-спектру пика адамantanа (рис. 3) в «концентрате» – молекулярный ион m/z 136 является базовым пиком, а также присутствует серия фрагментных ионов – m/z 135, 121, 107, 93, 79, 67 [2, 32], что соответствует библиотечному масс-спектру адамantanа NIST'2017, а на масс-спектрах «фильтрата» и ПНФ/д, помимо пе-

речисленных выше ионов присутствует ряд посторонних m/z 55, 81, 97, 105, 110, 154, указывающих на наложение соэлюируемых соединений.

Для всех масс-спектров идентифицированных алкиладамantanов, как и у самого адамantanа, характерна общая серия фрагментных ионов m/z 79, 93, 107 от распада адамantan-иона m/z 135 – это прослеживается на примере масс-спектров пиков адкиладамantanов на рис. 4 (соединения под номерами 2, 6, 8, 10, 14, 19) в составе тиокарбамидного «концентрата» образца № 1.

Моно-, ди-, три- и тетраалкилзамещенные адамantanы определяются на масс-спектрах по соответствующим фрагментным ионам m/z 135, 149, 163, 177, образуемым при элиминировании алкильных групп. Кроме того, на всех масс-спектрах, идентифицированных алкиладамantanов обнаруживаются соответствующие молекулярные ионы, при этом для 2-моноалкиладамantanов наблюда-

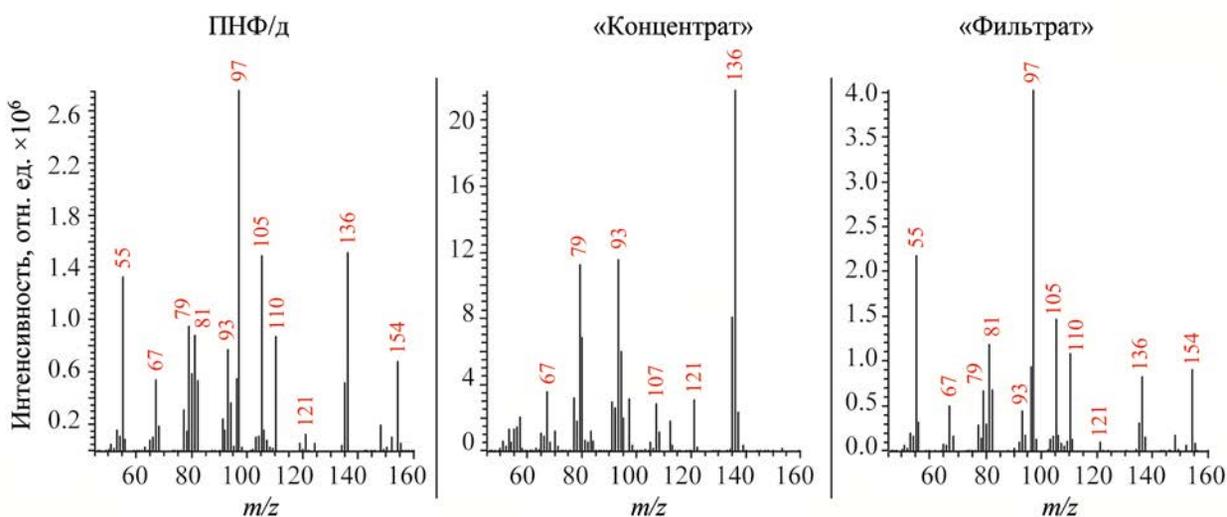


Рис. 3. Масс-спектр пика адамантана в «концентрате» и масс-спектры пиков адамантана с наложением соэлюируемых соединений в исходной фракции (ПНФ/д) и «фильтрате» образца № 1.

ется бóльшая интенсивность молекулярного иона чем для 1-моноалкиладамантанов.

Правильность идентификации алкиладамантанов в исследованных образцах, кроме масс-спектров, подтверждается и корреляционной зависимостью с высоким коэффициентом детерминации $R^2 = 0.997$ при сопоставлении рассчитанных нами индексов удерживания и индексов, опубликованных в работе [14] (рис. 5).

Кроме идентифицированных адамантанов C_{10} – C_{14} , на масс-хроматограммах по m/z 135 + 136 + 149 + 163 + 177 был обнаружен ряд пиков других соединений, часть из которых, как видно на рис. 2, также образовали комплекс с тиокарбамидом. Среди данных соединений выделяется группа пиков под номерами 27–30 и 32, имеющих схожие масс-спектрометрические характеристики (рис. 4) – базовый (максимальный по интенсивности) фрагментный ион m/z 135, общая серия менее интенсивных фрагментных ионов (в том числе m/z 150, 121, 107, 67), а также интенсивные молекулярные ионы m/z 178, 192, 206. Из пары соединений под номерами 29 и 30 с наиболее похожими масс-спектрами, в «концентрате» было обнаружено только одно соединение, что вероятно может указывать на подобную, как и в случае с *цис*- и *транс*-диметил-адамантанами, стереоизомерную избирательность их комплексообразования с тиокарбамидом. Близким набором фрагментных ионов характеризуются

масс-спектры пиков соединений под номерами 31 и 33, у которых выделяется интенсивный ион m/z 149, присутствуют соответствующие интенсивные молекулярные ионы m/z 206 и 220, кроме того набор остальных менее интенсивных m/z данных пиков аналогичен пикам под номерами 27–30 и 32. В целом, масс-спектрометрические характеристики пиков под номерами 27–33 и предлагаемые библиотекой масс-спектров NIST’2017 варианты их идентификации, могут указывать, что данные соединения относятся к трицикланам состава C_{14} – C_{16} , которые рассматриваются в литературе [2, 15] как возможные предшественники появления в нефти (в результате термического, термокаталитического и биологического воздействий в процессе созревания нефти) более низкомолекулярных трициклических пергидроароматических УВ состава C_{12} – C_{14} , из которых в ходе дальнейшей изомеризации могло происходить образование нефтяных алкиладамантанов. Селективная реконструкция масс-хроматограмм и фракций до и после обработки тиокарбамидом по m/z 121 и 137, соответственно, для структур типа пергидроаценафтена и пергидрофеналена (трициклические пергидроароматические предшественники изомерных им алкиладамантанов) и использование библиотечного поиска по базе NIST’2017, позволили выявить пики с похожими масс-спектрометрическими характеристиками (пики 25 и 26 на рис. 2 и масс-спектры на рис. 4 соответственно), при этом в «концентрате» из этих

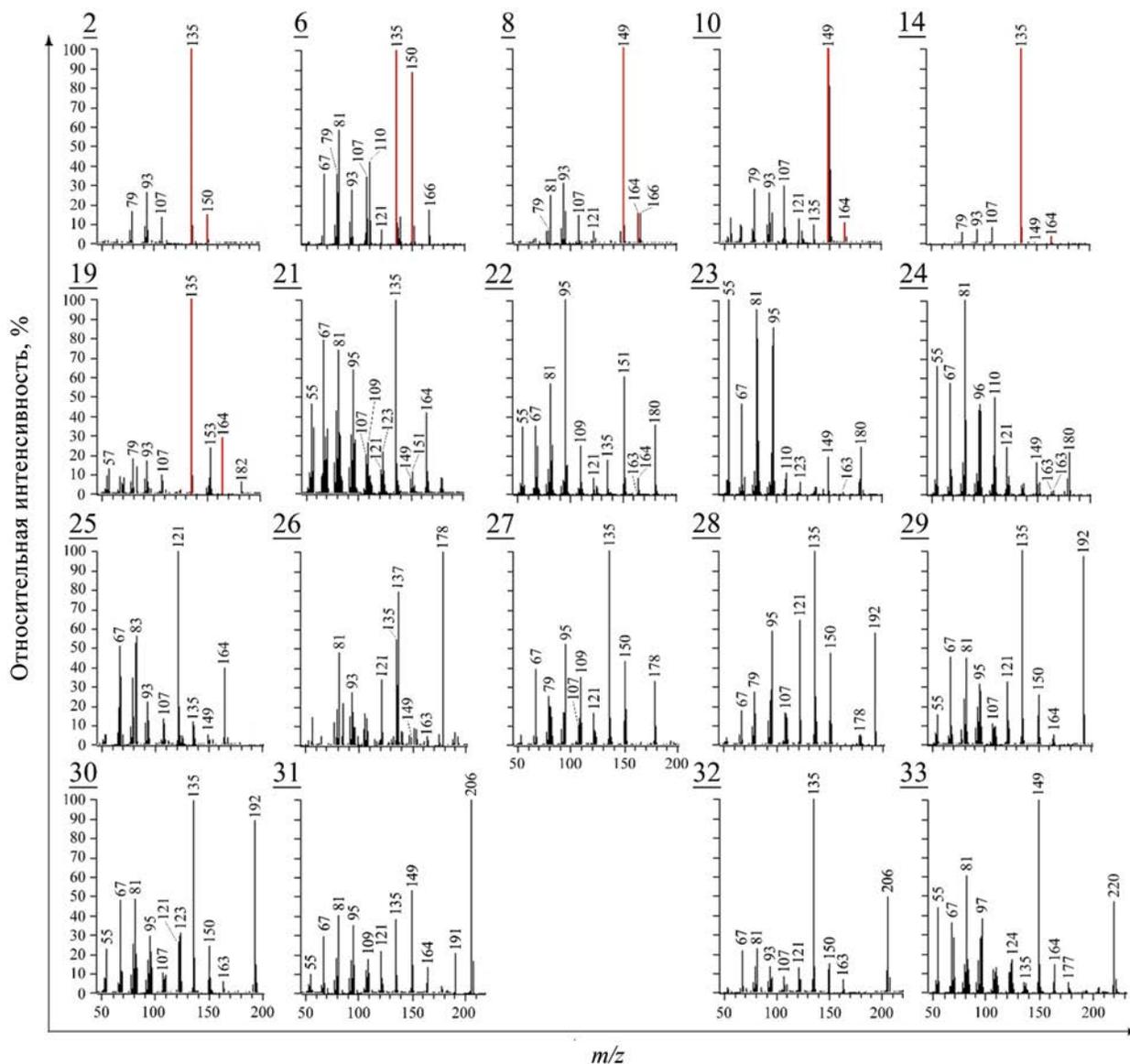


Рис. 4. Масс-спектры пиков идентифицированных адамантанов и неидентифицированных соединений в составе тиокарбамидного «концентрата» и ПНФ/д, на примере образца № 1 (цифры в левом верхнем углу масс-спектров соответствуют номерам пиков на масс-фрагментограммах рис. 2; красными линиями спектров выделены характеристичные m/z алкиладамантанов).

пиков обнаружилось только соединение под номером 25. Как видно на масс-спектрах данных пиков также имеются ионы характеристичные для алкиладамантанов $C_{11}-C_{13}$ (в частности m/z 135, 149, 163), т.е. эти соединения могут просматриваться на соответствующих по m/z хроматограммах.

На рис. 2 для сравнения (с правой стороны в уменьшенном масштабе) также представлены масс-фрагментограммы ПНФ/д, «концентрата» и

«фильтрата», реконструированные только по значению m/z 163, что, согласно сведениям из работы [14], позволяет селективно выделить на масс-хроматограммах кроме триалкилзамещенных адамантанов, также группу пиков изомерных им протоадамантанов (предшественников), элюируемых после пика 1-этил-3,5-диметиладамантана (пик 18, рис. 2) и содержащих соответствующий фрагментный ион. Как видно из рисунка, в «концентратах», триалкиладамантаны не обнаружены, а масс-спектры

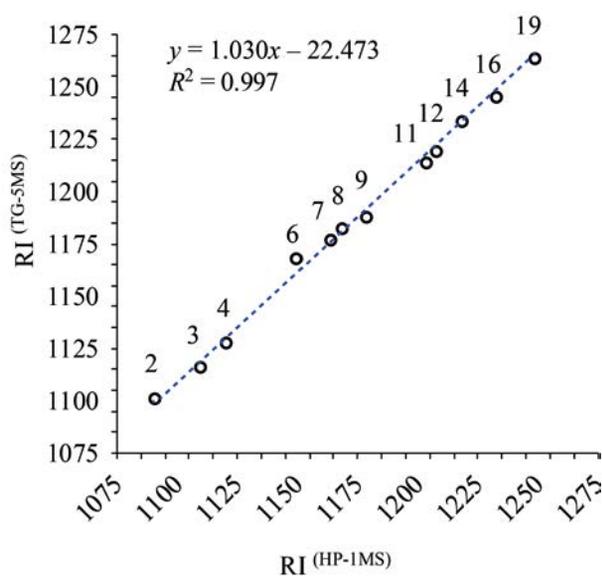


Рис. 5. Сравнение индексов удерживания алкилаадамантанов при элюировании на капиллярных колонках TG-5MS (95% диметилполисилоксан + 5% фенилсилоксан) 30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм и HP-1MS (100% диметилполисилоксан) 25 м × 0.25 мм × 0.5 мкм.

пиков под номерами 22–24 (рис. 4) элюируемые позже 1-этил-3,5-диметил-адамантана характеризуются наиболее интенсивными ионами m/z 81, 95, а также одинаковым молекулярным ионом m/z 180, при этом фрагментный m/z 163 имеет очень низкую интенсивность. По всей видимости, в данном случае на масс-спектрах пиков соответствующих временному окну элюирования протоадамантанов C_{13} (согласно [14]), регистрируются наложения значительно более интенсивных ионов других соэлюируемых соединений с молекулярным ионом m/z 180, что не позволяет достоверно идентифицировать наличие протоадамантанов C_{13} во фракциях до обработки тиокарбамидом и их способность к образованию соответствующего аддукта.

Среди неидентифицированных соединений для пика 21 заметна большая интенсивность в «концентрате» относительно ПНФ/д (рис. 2), что указывает на способность данного соединения к комплексообразованию с тиокарбамидом. При этом его масс-спектрометрические характеристики (рис. 4) близки к таковым у диалкилаадамантанов C_{12} (интенсивные фрагментный m/z 135 и молекулярный m/z 164 ионы), что позволяет отнести это соединение, вероятно, к группе протоадамантанов C_{12} изомерных соответствующим диалкилаадамантанам.

При реконструкции по m/z 137 + 138 в «концентратах» образцов №1 и 3 был выявлен гомологический ряд алкилдекалинов C_{11} – C_{20} с серией фрагментных ионов m/z 67, 81 (базовый), 95 в низкомолекулярной области, довольно интенсивный ион m/z 137 (характерный для фрагментации моноалкилзамещенных декалинов) в среднеммолекулярной области и соответствующие молекулярные ионы m/z 152–278. В «концентрате» образца № 2 из ряда данных УВ были обнаружены в следовых количествах только два наиболее высокомолекулярных гомолога C_{19} – C_{20} . Кроме того, во всех образцах по m/z 138 были идентифицированы *транс*- и *цис*-стереоизомеры декалина, подтвержденные анализом соответствующего стандартного образца (Merk № 8.03101). Для пар пиков декалинов C_{11} и C_{12} , вероятно, являющихся соответствующими стереоизомерами, было установлено, что комплекс с тиокарбамидом образует только одно из соединений в каждой паре, элюируемое раньше.

Количественный расчет содержания адамантанов C_{10} – C_{14} в нефтях по результатам препаративного концентрирования

В настоящей работе, принимая допущение, что все компоненты, введенные в хроматографическую систему, полностью элюируются из колонки и детектируются, для расчета адамантана в «концентрате» был использован метод внутренней нормализации. Результаты представлены в табл. 6.

Поскольку на реконструированной хроматограмме «филтрат» (рис. 2) также обнаруживается адамантан, для корректного расчета полной концентрации адамантана в ПНФ/д, и далее в нефти, необходимо учесть коэффициент его извлечения, т.е. долю от исходного содержания в ПНФ/д, образовавшую аддукт. Коэффициент извлечения адамантана ($x_{\text{адм К}}$) рассчитан через изменение отношения площади адамантана и компонента, заведомо не образующего аддукт (1,3-диметилаадамантан, пик 3 на рис. 2) на хроматограммах «филтрат» и ПНФ/д по формуле (2):

$$x_{\text{адм К}} = 1 - \left(\frac{\frac{S_{\text{адм Ф}}}{S_{\text{дма Ф}}}}{\frac{S_{\text{адм ПНФ/д}}}{S_{\text{дма ПНФ/д}}}} \right), \quad (2)$$

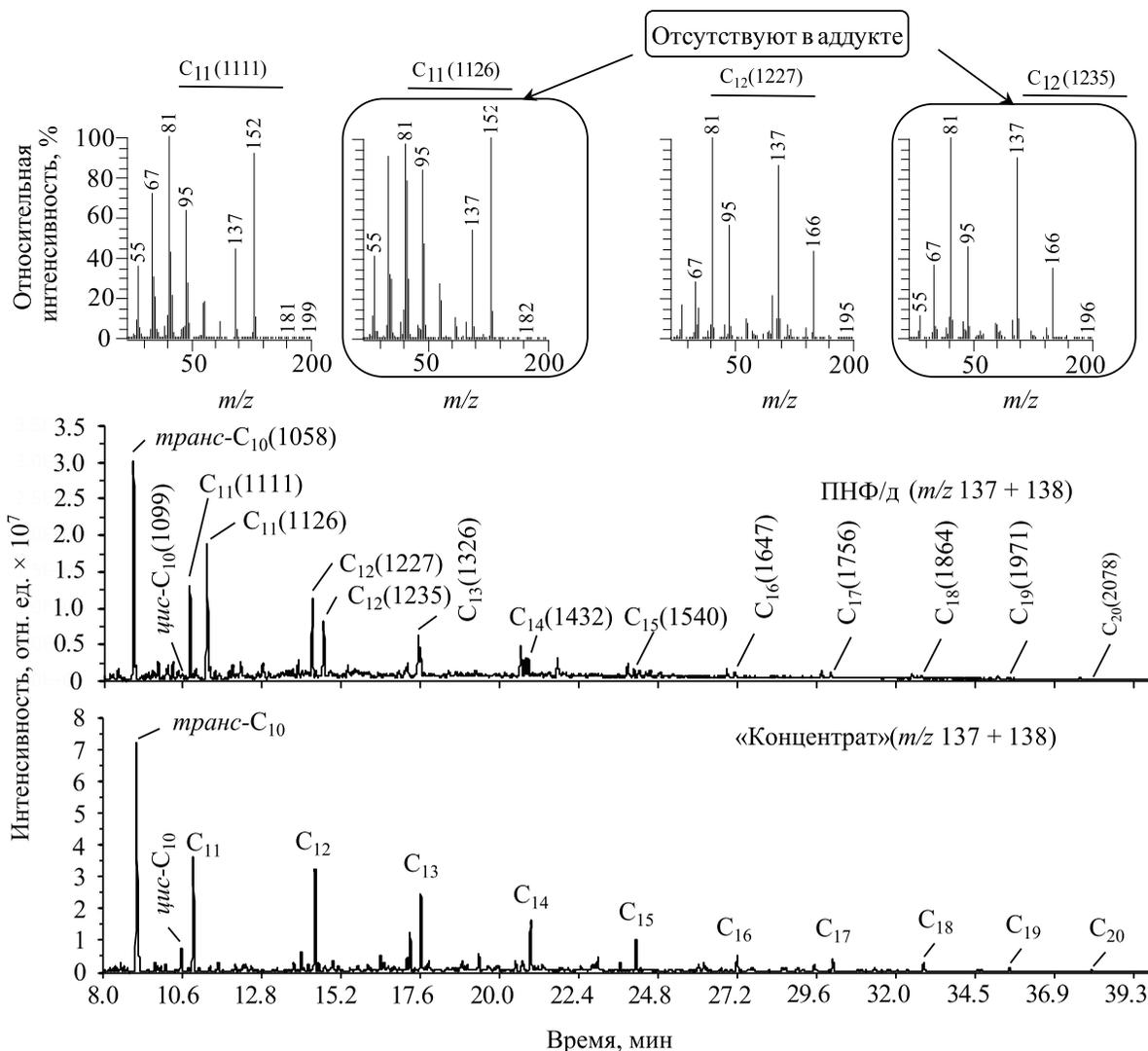


Рис. 6. Масс-фрагментограммы УФ ряда декалина в составе исходной ПНФ/д и выделенного из нее тиокарбамидного «концентрата», на примере образца № 1 (в скобках над пиками приведены рассчитанные значения индексов удерживания).

где $S_{адм Ф}$, $S_{дма Ф}$, $S_{адм ПНФ/д}$, $S_{дма ПНФ/д}$ – площади пиков адамантана и 1,3-диметиладамантана на хроматограммах «фильтра» и ПНФ/д соответственно.

Содержание адамантана ($\omega_{адм ПНФ/д}$) в ПНФ/д по формуле (3):

$$\omega_{адм ПНФ/д}, \text{ мас. \% (на ПНФ/д)} = \omega_{адм К} \cdot \omega_K / 100\% \cdot x_{адм К}, \quad (3)$$

где $\omega_{адм К}$ – содержание адамантана в «концентрате», мас. % (табл. 6), ω_K – выход «концентрата» на ПНФ/д, мас. % (табл. 6).

Содержание отдельных алкиладамантанов C_{11} – C_{14} в ПНФ/д ($\omega_{алк-адм i ПНФ/д}$) определили, исходя из отношений площадей соответствующих i -компонентов к адамантану по хроматограммам

Таблица 6. Содержание адамантана в «концентрате» и коэффициент его извлечения аддуктом из ПНФ/д

Образец	В «концентрате», мас. % ($\omega_{адм К}$)	Коэффициент извлечения ($x_{адм К}$)
Образец № 1	0.50	0.54
Образец № 2	0.30	0.13
Образец № 3	0.57	0.32

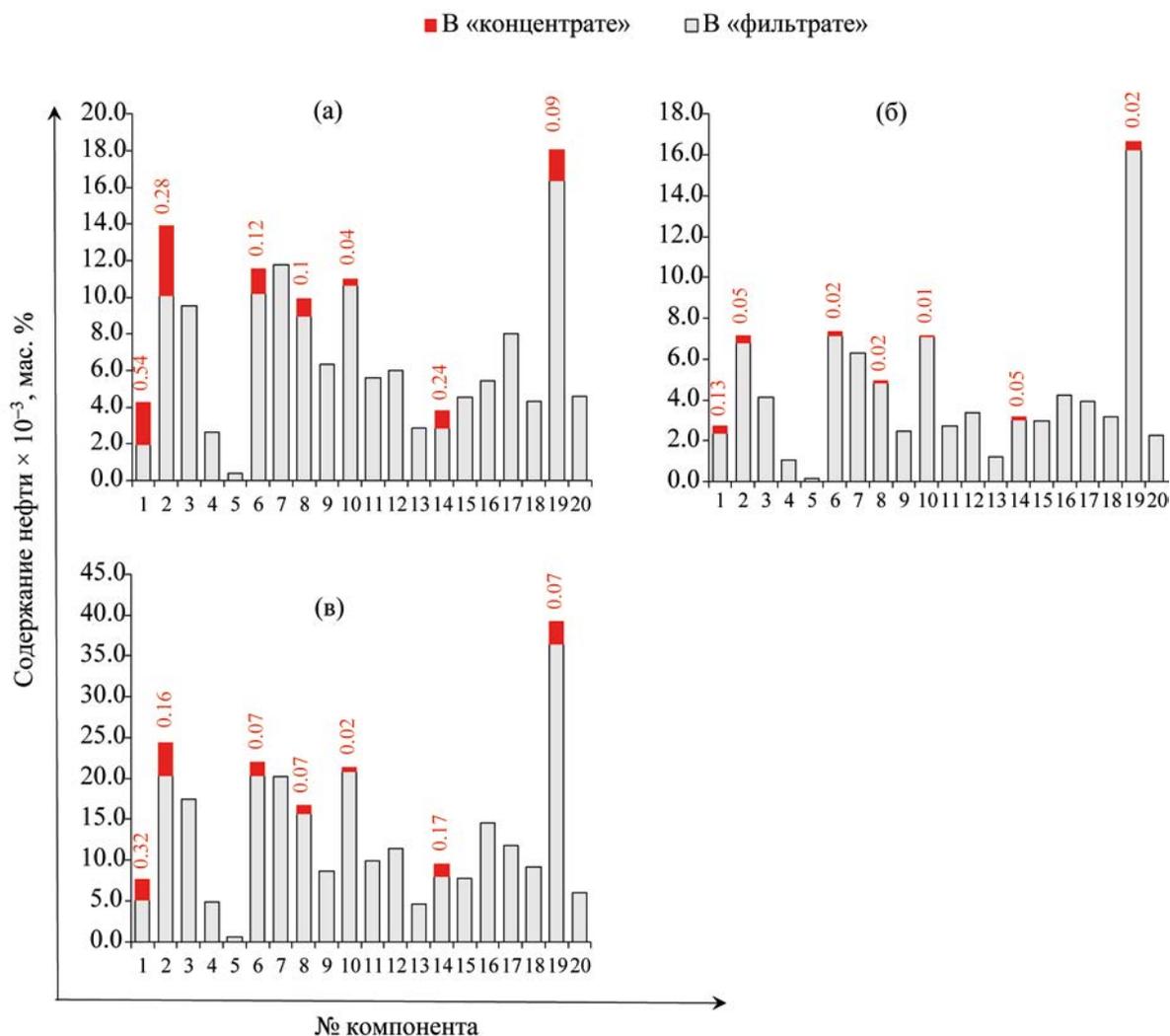


Рис. 7. Результаты определения адамантанов C_{10} – C_{14} в составе высоковязких нефтяных нефтей: (а) образец № 1, (б) образец № 2, (в) образец № 3. Наименования компонентов по номерам приведены в табл. 5. Цифрами обозначены коэффициенты извлечения адамантанов из ПНФ/д.

ПНФ/д ($A_{\text{алк-адм } i \text{ ПНФ/д}}$) и концентрации адамантана в ПНФ/д ($\omega_{\text{адм ПНФ/д}}$) по формуле (4), т.е. используя адамантан в качестве внутреннего стандарта.

$$\omega_{\text{алк-адм } i \text{ ПНФ/д}}, \text{ мас. \% (на ПНФ/д)} = \frac{\omega_{\text{адм ПНФ/д}}}{A_{\text{алк-адм } i \text{ ПНФ/д}}}. \quad (4)$$

Пересчет концентраций адамантана и алкиладамантанов C_{11} – C_{14} на нефть ($\omega_{\text{алк-адм } i \text{ Н}}$) выполнен через их содержания в ПНФ/д ($\omega_{\text{алк-адм } i \text{ ПНФ/д}}$) с учетом доли ПНФ/д в нефти ($\omega_{\text{ПНФ/д}}$, табл. 4) по формуле (5):

$$\begin{aligned} \omega_{\text{алк-адм } i \text{ Н}}, \text{ мас. \% (на нефть)} \\ = \omega_{\text{алк-адм } i \text{ ПНФ/д}} \cdot 0.01 \omega_{\text{ПНФ/д}}. \end{aligned} \quad (5)$$

Концентрации алкиладамантанов C_{11} – C_{12} , образовавших комплекс с тиокарбамидом, в пересчете на ПНФ/д рассчитаны по формуле (6):

$$\omega_{\text{алк-адм } i \text{ К}}, \text{ мас. \% (на ПНФ/д)} = \frac{\omega_{\text{адм К}} \cdot \omega_{\text{К}} \cdot 0.01}{A_{\text{алк-адм } i \text{ К}}}, \quad (6)$$

где $A_{\text{алк-адм } i \text{ К}}$ – отношение площадей соответствующих i -компонентов к адамантану по хроматограммам «концентрата».

Коэффициенты извлечения i -алкиладамантанов C_{11} – C_{12} аддуктом из ПНФ/д ($x_{\text{алк-адм } i \text{ ПНФ/д}}$) получены по формуле (7):

Таблица 7. Изменение молекулярных геохимических индексов при концентрировании адамантановых УВ комплексообразованием с тиокарбамидом относительно ПНФ/д

Образец	Кзр ^{МА} , %		Кзр ^{ЭА} , %	
	ПНФ/о	«концентрат»	ПНФ/о	«концентрат»
Образец № 1	50.5	74.2	16.9	34.8
Образец № 2	37.4	69.2	12.2	29.7
Образец № 3	41.9	71.9	16.8	37.2

Расшифровка индексов: $Kзр^{МА} = 1-МА/(1-МА + 2-МА) \times 100\%$, $Kзр^{ЭА} = 1-ЭА/(1-ЭА + 2-ЭА) \times 100\%$ – метил- и этиладамантановые индексы соответственно.

$$x_{\text{алк-адм } i \text{ ПНФ/д}} = \frac{\omega_{\text{алк-адм } i \text{ К}}}{\omega_{\text{алк-адм } i \text{ ПНФ/д}}} \quad (7)$$

Рассчитанные для каждого образца нефти концентрации индивидуальных адамантановых УВ C₁₀–C₁₄ приведены на рис. 7.

Все три образца нефти имеют похожий характер концентрационного распределения индивидуальных адамантановых УВ. В то же время в образце № 2 с самой высокой плотностью, вязкостью и наименьшим выходом дистиллятной фракции выражена повышенная доля 2-этиладамантана относительно адамантана и 1-метиладамантана.

По результатам выполненных анализов и расчетов наибольшим содержанием адамантана и суммой адамантановых УВ C₁₀–C₁₄ характеризуется образец № 3 – 7.6×10^{-3} и 267×10^{-3} мас. %. В образцах № 1 и № 2 концентрации адамантана составили 4.3×10^{-3} и 2.7×10^{-3} мас. %, а сумма адамантанов C₁₀–C₁₄ – 145×10^{-3} и 87×10^{-3} мас. %, соответственно.

При сравнении по каждому образцу нефти коэффициентов извлечения и концентраций соответствующих компонентов не было выявлено взаимозависимости, что может быть связано с различиями в соотношениях индивидуальных углеводородов или их групп в составе исходной УВ-матрицы (парафино-нафтеновых фракций) исследованных образцов.

Также выявлено, что для решения геохимических задач, предполагающих расчет молекулярных индексов по алкиладамантанам, использование «концентратов», выделенных методом комплексообразования с тиокарбамидом, некорректно ввиду того, что одна часть компонентов вовсе не образует аддукт, а другая только частично, что искажает

истинную картину распределения алкиладамантанов в нефти. Для примера в табл. 7 приведены результаты расчета двух известных геохимических индексов, характеризующих степень катагенетической преобразованности нефтей.

Так как используемые в расчете соединения в разной степени способны к образованию аддукта (т.е. различаются долями, образовавшими комплекс с тиокарбамидом), величины геохимических индексов в «концентратах» существенно отличаются от истинных значений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что исследованные нефти по физико-химическим параметрам являются тяжелыми, высоковязкими, смолистыми. По химической классификации Ал.А. Петрова нефти имеют нафтеновое основание и относятся к типам Б¹ и Б². По результатам изучения стерановых и терпановых УВ-биомаркеров, а также адамантанов C₁₁–C₁₃ предполагается, что исследованные нефти образовались преимущественно за счет исходного ОВ аквагенного генезиса, накапливавшегося в восстановительных условиях в составе глинистых нефтематеринских отложений; при этом для нефтематеринского ОВ образца № 3 прослеживается некоторый вклад террагенных компонентов. Поскольку биомаркерные параметры зрелости нефтей указывают на их генерацию в условиях главной зоны нефтеобразования, отсутствие нормальных алканов во всех образцах, а в образце № 2 появление 25-норгопанов наряду с полным отсутствием и изопреноидных алканов, вероятно объясняется вторичными процессами биodeградации нефтей в залежах.

Из исследованных образцов нефтей были выделены деароматизированные дистиллятные фракции до 310°C, которые далее подвергались обработке тиокарбамидом (метод аддуктообразования) с получением углеводородных концентратов, обогащенных адамантановыми УВ состава C₁₀–C₁₂. Такая схема позволила сконцентрировать адамантан более чем в 100 раз и количественно оценить его содержание в исследованных образцах нефти методом внутренней нормализации. Концентрации алкиладамантанов C₁₁–C₁₄ рассчитаны относительно найденных концентраций адамантана, который принимался в качестве внутреннего стандарта. Для каждого компонента определены коэффициенты извлечения (в принятых в работе экспериментальных условиях), с учетом которых были найдены их концентрации в расчете на нефть, составившие для адамантана – $(2.7-7.6) \times 10^{-3}$ мас. %, для суммы адамантанов C₁₀–C₁₄ – $(87-267) \times 10^{-3}$ мас. %.

По результатам исследований было определено, что при идентичных условиях обработки парафино-нафтенных фракций нефтей тиокарбамидом степень извлечения из них одних и тех же адамантановых УВ отличается и не имеет зависимости от концентрации компонента. Возможно, это связано с особенностями относительного распределения отдельных УВ или их групп в составе исходной парафино-нафтенной матрицы.

Непропорциональное извлечение отдельных адамантанов не позволяет использовать «концентраты», получаемые комплексобразованием с тиокарбамидом, для расчета молекулярных индексов в целях восстановления геохимической истории углеводородных флюидов. Для данных целей необходимо использовать результаты ХМС-анализа исходных (не обработанных тиокарбамидом) парафино-нафтенных фракций.

При идентификации адамантанов C₁₀–C₁₄ на масс-хроматограммах фракций до и после обработки тиокарбамидом было обнаружено присутствие ряда других трицикланов, которые по сведениям из литературных источников могут являться вероятными предшественниками алкиладамантанов. При этом способность к комплексобразованию с тиокарбамидом у данных соединений, как и у адамантанов, селективна. В ходе работы также было выявлено, что в составе тиокарбамидного аддукта

наряду с трицикланами концентрируется гомологический ряд алкилдекалинов вплоть до C₂₀, а для низкомолекулярных алкилдекалинов прослеживается стереоизомерная избирательность при образовании комплекса.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Кульков Михаил Григорьевич, зав. лаб., ORCID: 0000-0002-1784-6315

Салахидинова Гульмира Темирхановна, к.г.-м.н.,с.н.с., доцент, ORCID: 0000-0003-4055-6831

Вторушина Элла Александровна, к.х.н., доцент, ORCID: 0000-0002-3068-7603

Бутырин Роман Иванович, вед. инж., аспирант, ORCID: 0009-0006-5897-7182

Алиев Азим Энверович, инж. 1-ой кат., ORCID: 0009-0009-3220-4562

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Landa S., Macháček V. Sur l'adamantane, nouvel hydrocarbure extrait du naphte // Collection of Czechoslovak Chemical Communications. 1933. № 5. P. 1–5. <https://doi.org/10.1135/cccc19330001>
2. Багрий Е.И. Адамантаны: получение, свойства, применение. М.: Наука, 1989. 254 с.
3. Толкачева А.В. Постадийный контроль производства и стандартизация лекарственного средства кемантан. Дис. ... канд. фарм. наук. Первый МГМУ им. И.М. Сеченова. М. 2015. 214 с.
4. Багрий Е.И., Маравин Г.Б. Адамантансодержащие сложные эфиры как возможные компоненты термостойких смазочных масел // Нефтехимия. 2013. Т. 53. № 6. С. 467–472. <https://doi.org/10.7868/S0028242113060026> [Bagrii E.I., Maravin G.B. Adamantane-containing esters as potential components of thermostable lubricating oils // Petrol. Chemistry. 2013. V. 53. № 6. P. 418–422. <https://doi.org/10.1134/S0965544113060029>].
5. Ohshita J., Hino K., Inata K., Kunai A., Maehara T. Palladium-catalyzed silylation of adamantane di- and triol, leading to adamantane-siloxane alternating polymers with high heat resistance // Polymer. 2007. № 48(15). P. 4301–4304. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2007.05.052>

6. *Ивлева Е.А., Баймуратов М.Р., Малиновская Ю.А., Климошкин Ю.Н., Тыщенко В.А., Куликова И.А., Поздняков В.В., Овчинников К.А.* Синтез, физико-химические свойства и термоокислительная стабильность сложных триэфиров 1,3,5-адамantanтриола и 7-этил-1,3,5-адамantanтриола // *Нефтехимия*. 2019. Т. 59. № 6. С. 684–689. <https://doi.org/10.1134/S002824211906008X> [*Ivleva E.A., Baimuratov M.R., Malinovskaya Y.A., Klimochkin, Y.N., Tyshchenko V.A., Kulikova, I.A., Pozdnyakov V.V., Ovchinnikov K.A.* Synthesis, physicochemical properties, and thermo-oxidative stability of triesters of 1,3,5-adamantanetriol and 7-ethyl-1,3,5-adamantanetriol // *Petrol. Chemistry*. 2019. V. 59. № 11. P. 1235–1239. <https://doi.org/10.1134/S0965544119110082>].
7. *Podhradská J., Vodička L., Štěpina V.* Synthesis and properties of adamantane synthetic lubricants // *J. of Synthetic Lubrication*. 1989. V. 6. № 2. P. 123–131. <https://doi.org/10.1002/jsl.3000060204>
8. *Harrison K.W., Rosenkoetter K.E., Harvey B.G.* High density alkyl diamondoid fuels synthesized by catalytic cracking of alkanes in the presence of adamantane // *Energy & Fuels*. 2018. V. 32. № 7. P. 7786–7791. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b00792>
9. *Гируц М.В.* Алмазоподобные углеводороды в нефтях и моделирование процессов их образования. Дис. ... д-ра хим. наук. РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина. М. 2015. 280 с.
10. *Бакланова О.Н., Лавренов А.В., Каширцев В.А., Горбунова О.В., Василевич А.В., Кудря Е.Н., Нестеров И.И., Меленевский В.Н., Фурсенко Е.А.* Выделение адамантановых углеводородов из нефти сеноманских отложений Русского месторождения // *Нефтехимия*. 2016. Т. 56. № 2. С. 115–119. <https://doi.org/10.7868/S0028242116020039> [*Baklanova O.N., Lavrenov A.V., Gorbunova O.V., Vasilevich A.V., Kudrya E.N., Kashirtsev V.A., Nesterov I.I., Melenevskii V.N., Fursenko E.A.* Isolation of adamantane hydrocarbons from cenomanian oil of the Russkoe oilfield // *Petrol. Chemistry*. 2016. V. 56. № 2. P. 96–100. <https://doi.org/10.1134/S0965544116020031>].
11. *Вишнякова Д.Р., Мухаматдинова Р.Э.* Выделение адамантанов методом аддуктообразования из непреработанных нефтей // *Фундаментальная и прикладная наука: состояние и тенденции развития: сборник статей XVI Межд. науч.-практ. конф., Петрозаводск, 13 декабря 2021 г.* 2021. С. 330–336.
12. *Nguyen T.X., Philp R.P.* Separation of diamondoids in crude oils using molecular sieving techniques to allow compound-specific isotope analysis // *Organic Geochemistry*. 2016. V. 95. P. 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2016.02.005>
13. *Чалая О.Н., Лифшиц С.Х., Каширцев В.А.* Адамantanовые углеводороды в нефтях и конденсатах Западной Якутии // *Природные ресурсы Арктики и Субарктики*. 2014. № 4 (76). С. 16–21.
14. *Гаджиев Г.А.* Особенности процессов образования адамантанов нефти. Дис. ... канд. хим. наук. РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина. М. 2022. 115 с.
15. *Гордадзе Г.Н., Гируц М.В., Кошелев В.Н.* Органическая геохимия углеводородов: Учеб. пособие для вузов: В 2 кн. М.: РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина. 2012. 695 с.
16. *Гаджиев Г.А., Гируц М.В., Вылекжанина Д.С., Буоров Е.А., Гордадзе Г.Н.* К вопросу идентификации адамантанов C₁₁–C₁₃ в нефтях // *Нефтехимия*. 2021. Т. 61. № 5. С. 606–610. <https://doi.org/10.31857/S0028242121050038> [*Gadzhiev G.A., Giruts M.V., Vylekzhanina D.S., Burov E.A., Gordadze G.N.* On identification of C₁₁–C₁₃ adamantanes in crude oils // *Petrol. Chemistry*. 2021. V. 61. № 9. P. 989–993. <https://doi.org/10.1134/S096554412109005X>].
17. *Nekhaev A.I., Maksimov A.L.* Diamondoids in oil and gas condensates // *Petrol. Chemistry*. 2019. V. 59. № 10. P. 1108–1117. <https://doi.org/10.1134/S0965544119100098>
18. *Huang L., Zhang S., Wang H., Fu X., Zhang W., Xu Y., Wei C.* A novel method for isolation of diamondoids from crude oils for compound-specific isotope analysis // *Organic Geochemistry*. 2011. V. 42. № 5. P. 566–571. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2011.02.010>
19. *Bender A.O., Said E.Z., Abdulsada A.K.* Gas chromatographic identification of adamantanes in some Iraqi crude oils // *Analyst*. 1986. V. 111. № 5. P. 575–576.
20. Ковязин В.Е. Разделение смесей насыщенных углеводородов методом комплексообразования с тиокарбамидом // *Современные методы исследования нефтей*. Под ред. А.И. Богомолова, М.Б. Тмянко, Л.И. Хотыгцевой. Л.: Недра, 1984. С.107–109.
21. *Dahl J.E.P., Moldowan J.M., Wei Z., Lipton P.A., Denisevich P., Gat R., Liu S., Schreiner P.R., Carlson R.M.K.* Synthesis of higher diamondoids and implications for their formation in petroleum // *Angewandte Chemie*. 2010. V. 122. № 51. P. 10077–10081. <https://doi.org/10.1002/ange.201004276>
22. *Wang Z., Stout A.S., Fingas M.* Forensic Fingerprinting of biomarkers for oil spill characterization and source identification // *Environmental Forensics*. 2006. № 7. P. 105–146. <https://doi.org/10.1080/15275920600667104>
23. *Каширцев В.А., Нестеров И.И., Меленевский В.Н., Фурсенко Е.А., Казаков М.О., Лавренов А.В.* Биомаркеры и адамантаны в нефтях из сеноманских отложений Западной Сибири // *Геология и геофизика*. 2013. Т. 54. № 8. С. 1227–1235.
24. *Петров А.А.* Углеводороды нефти. М.: Наука, 1984. 263 с.

25. *Салахидинова Г.Т., Кульков М.Г., Вторушина Э.А.* Повышение достоверности оценки степени катагенеза органического вещества баженовской свиты путем комплексования пиролитических и молекулярных параметров (в пределах северо-западной части территории Ханты-Мансийского автономного округа – Югры) // *Геология нефти и газа*. 2022. № 6. С. 85–98. <https://doi.org/10.31087/0016-7894-2022-6-85-98>
26. *Peters K.E., Walters C.C., Moldowan J.M.* The Biomarker Guide. 2nd ed. V. 2. New York: Cambridge University Press, 2005. 713 p.
27. *Матвеева И.А., Петров Ал.А.* Геохимическое значение стеранов состава C₂₁–C₂₂ // *Геохимия*. 1997. № 4. С. 456–461.
28. *Volkman J.K., Banks M.R., Denwer K., Aquino Neto F.R.* Biomarker composition and depositional setting Tasmanite oil shale from northern Tasmania, Australia // 14th International Meeting on Organic Geochemistry, Paris, September 18–22. Paris, 1989. Abstract № 168.
29. *Каширцев В.А., Конторович А.Э., Филл Р.П., Чалая О.Н., Зуева И.Н., Иванова И.К., Меметова Н.П.* Биодegradация насыщенных циклических хемофосфорилей // *Геология и геофизика*. 2001. Т. 42. № 11–12. С. 1792–1800.
30. *Ким Н.С., Родченко А.П.* Гопановые углеводороды в битумоидах мезозойских отложений западной части Енисей-Хатангского регионального прогиба // *Геология и геофизика*. 2016. Т. 57. № 4. С. 758–770. <https://doi.org/10.15372/GiG20160408>
31. *Schiessler R.W., Flitter D.* Urea and thiourea adduction of C₅–C₄₂-hydrocarbons // *Journal of the American Chemical Society*. 1952. V. 74. № 7. P. 1720–1723. <https://doi.org/10.1021/ja01127a033>
32. *Вульфсон Н.С., Заикин В.Г., Микая А.И.* Масс-спектрометрия органических соединений. М.: Химия, 1986. 312 с.

СОСТАВ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗОВ СУХОГО ПИРОЛИЗА КЕРОГЕНА ДОМАНИКОВОГО СЛАНЦА ПОСЛЕ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО ЭКСПЕРИМЕНТА

© 2023 г. Д. А. Бушнеv^{1,*}, Н. С. Бурдельная¹, А. А. Ильченко¹, Я. Д. Сенникова^{1,2}

¹ Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, 167982 Россия

² Сыктывкарский государственный университет имени Путьирима Сорокина, Сыктывкар, 167001 Россия

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

Поступила в редакцию 4 августа 2023 г.

После доработки 18 сентября 2023 г.

Принята к публикации 7 ноября 2023 г.

Методом пиролизической газовой хроматографии исследован состав углеводородных газов, образующихся в результате 800°C-ного пиролиза остаточного керогена доманикового сланца, предварительно подвергнутого гидротермальному воздействию при температурах 250–375°C. Гидротермальное воздействие на сланец затрагивает структуры керогена, ответственные за образование при 800°C-ном пиролизе газов состава C₂₊, начиная с температуры в автоклаве 300–325°C. Рост температуры гидротермального воздействия на сланец ведет к монотонному нарастанию отношения C₁/C₂₊ в продуктах 800°C-ного пиролиза остаточного керогена. Выход метана при пиролизе не коррелирует с содержанием алкильных структур, определенном в керогене по данным ИК-спектроскопии, а выход газов C₂₊ линейно зависит от содержания алкильных структур.

Ключевые слова: кероген, пиролиз керогена, углеводородные газы, доманиковый сланец, гидротермальное воздействие, катагенез

DOI: 10.31857/S0028242123050052, **EDN:** RZNDDU

Высокотемпературный пиролиз керогена приводит к образованию жидких и газообразных углеводородов (УВ). Естественно, что качественный состав углеводородных газов, образующихся при пиролизе, будет зависеть от термической зрелости ископаемого органического вещества (ОВ) и его типа. Также, химический состав газа, генерируемого нефте-газоматеринскими породами в ходе созревания в лабораторных или природных условиях, зависит от типа содержащегося в них керогена и зрелости нефтематеринских пород [1–3]. То, что гидротермальный эксперимент имитирует природный катагенез, широко используется в геохимической практике [4–13]. Ранее нами были выявлены элементы сходства и различия в изменении химической структуры доманикового керогена при автоклавировании и естественном катагенезе [14]. Изучались изменения в составе УВ-биомаркеров,

происходящие при гидротермальном воздействии [10, 11], изменения в ЯМР-спектрах керогена [14, 15].

Цель настоящей работы – исследование состава углеводородных газов продуктов высокотемпературного пиролиза доманикового керогена с искусственно повышенной термической зрелостью, установление основных закономерностей изменения состава образующихся при пиролизе газов с ростом катагенеза.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гидротермальный эксперимент

Для эксперимента был взят образец доманикового сланца, отобранного из обнажения по р. Чуть Ухтинского района (Республика Коми). Дебитуминизированную породу в виде кусочков (примерно

2 × 2 × 0.5 см) загружали в автоклав объемом 740 мл, доливали воду, а свободный объем многократно (×4) заполняли аргоном под давлением 10 атм с последующим стравливанием для удаления кислорода воздуха. Затем автоклав нагревали до заданной температуры и выдерживали 24 ч. Эксперименты проводили при температурах от 250 до 375°C с шагом 25°C. После охлаждения автоклав вскрывали, породу извлекали и высушивали при 60°C в сушильном шкафу. Далее из измельченной (до 0.25 мм) дебитуминизированной породы выделяли кероген.

Выделение керогена. Кероген из растертой дебитуминизированной породы выделяли методом кислотной деминерализации. Для этого применяли последовательную обработку соляной и плавиковой кислотами. Полученный кероген экстрагировали хлороформом и высушивали до полного удаления растворителя.

Пиролитическая газовая хроматография керогена. Для анализа газообразных УВ, входящих в состав продуктов разложения керогена, применяли хроматограф Кристалл-2000М, оснащенный специализированной пиролитической системой ввода проб, изготовленной в ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН.

Пиролиз проводили при температуре 800°C. Пробу размещали в контейнере для элементного анализа и прикрывали кварцевой ватой. Затем контейнер с пробой помещали в кварцевый реактор. Навеска керогена составляла 0.240–0.300 мг. После разогрева кварцевого реактора до заданной температуры и выдержки 10 с нагрев прекращали и газообразные продукты пиролиза переносили потоком газа носителя в хроматографическую колонку.

Для разделения УВ-газов применяли насадочную колонку с сорбентом «Поропак-Q» размером 3 м × 3 мм. Количественный анализ выполняли методом внешнего стандарта, в качестве которого использовали проверочную газовую смесь ГСО-ПГС 1 класса. Для ввода стандартной газовой смеси применяли кран дозатор с петлей фиксированного объема.

ИК-спектроскопия керогена. ИК-спектры записывали на приборе Инфралюм ФТ-02 с использованием таблетирования растертого керогена с КВг. 2.5 мг образца смешивали с 800 мг КВг. Запись

спектров вели с шагом 4 см⁻¹ в интервале волновых чисел 4000–400 см⁻¹. Таблетирование и запись спектра выполняли дважды, результаты расчетов усредняли.

Элементный анализ. Определение содержания элементов С, Н, N, S выполнено в ИХ Коми НЦ УрО РАН с использованием элементного анализатора «vario MICRO Cube»; оператор И.М. Кузиванов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Доманиковский сланец, выбранный для гидротермального эксперимента, как указывалось выше, был неоднократно нами изучен с применением различных методов исследования [10, 11, 14, 15]. Поскольку целью данного исследования явилось выяснение того, как термическая зрелость или катагенез керогена влияет на образование газов при его пиролизе, нами была осуществлена серия экспериментов по искусственному повышению термической зрелости ОВ сланца. Для этого были выполнены гидротермальные опыты при 250, 275, 300, 325, 350 и 375°C. Опыт при температуре 375°C выполняли в условиях перегретого пара, а при температурах 250–350°C кусочки сланца были погружены в воду (при соответствующем давлении). Опыт при 375°C осуществляли в перегретом паре плотностью 0.08 г/см³, а не в сверхкритическом флюиде с целью не допустить превышения предельного рабочего давления автоклава.

Среди газообразных УВ – компонентов пиролизата – идентифицированы: метан, этилен, этан, неразделенная смесь пропилена и пропана, *n*- и *изо*-бутан, бутены-2, *n*- и *изо*-пентан (рис. 1). Из рис. 1 следует, что обработка породы в автоклаве привела к таким изменениям в структуре керогена, что образующиеся при пиролизе этого керогена газы закономерно изменяют свой состав. Снижение концентраций гомологов метана и их непредельных аналогов при увеличении температуры автоклавирования доманиковского сланца очевидно. На рис. 2а представлена зависимость отношения выхода метана к выходу суммы других УВ-газов при сухом пиролизе. Отношение выхода метана к углеводородам C₂–C₅ при пиролизе керогена возрастает с увеличением температуры гидротермального воздействия на доманиковский сланец. Наиболее резкие изменения характерны для керогена,

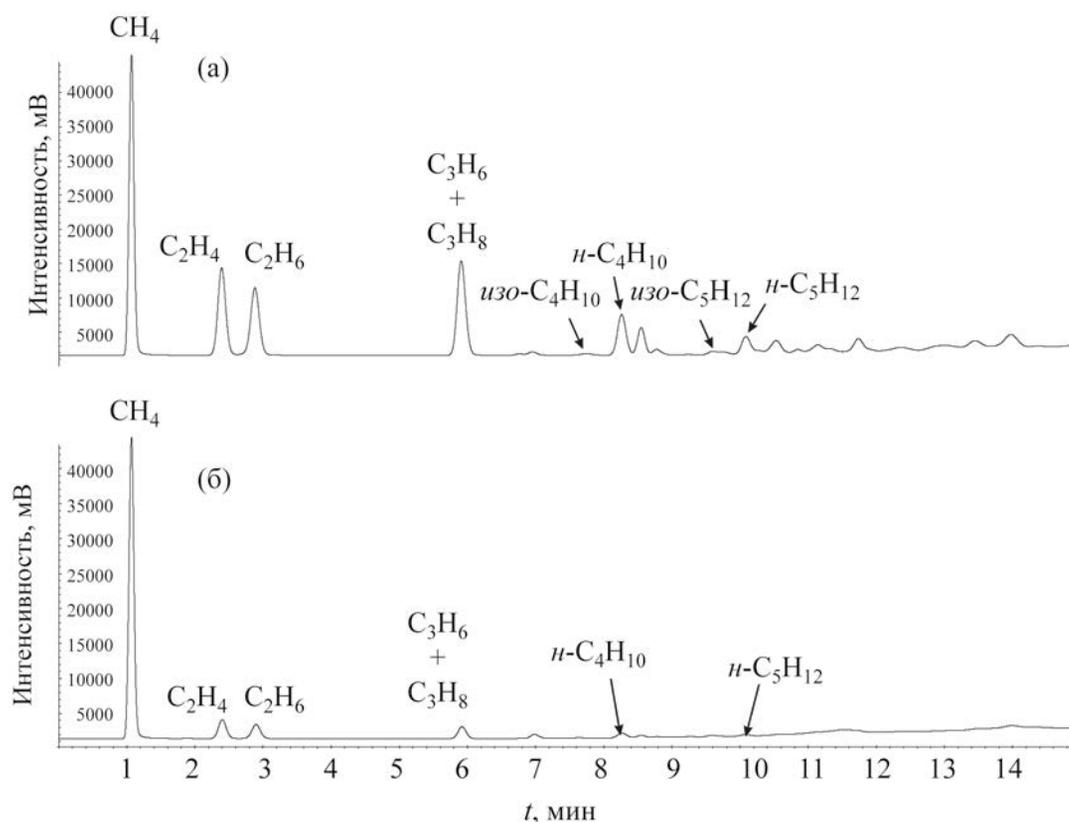


Рис. 1. Хроматограммы: а – продуктов пиролиза (при 800°C) керогена из исходного – термически необработанного доманикового сланца; б – керогена, выделенного из породы после гидротермального эксперимента при 375°C.

подвергнутого гидротермальному воздействию при 325, 350 и 375°C.

Анализ отношений выходов газов C_2/C_3-C_5 и C_3/C_4-C_5 (рис. 2б, 2в) показывает, что в отличие от выхода метана некоторое нарастание концентраций сумм этан + этилен, пропан + пропилен по отношению к выходу более тяжелых УВ наблюдается только для керогена, подвергнутого в составе породы действию температуры 375°C при гидротермальном эксперименте. Так как сухой пиролиз керогена проводился при одинаковой температуре, то изменения в составе продуктов пиролиза связаны только с отличиями в структуре керогена. Наблюдаемые на опыте возрастания концентраций легких углеводородных газов по отношению к концентрациям газов с более высокой молекулярной массой свидетельствуют об укорочении средней длины углеводородной цепи в керогене при повышении температуры водного пиролиза.

Отношение этилен/этан в продуктах пиролиза керогена при 800°C не зависит от температуры гидротермального воздействия на доманиковый сланец в автоклаве (рис. 2г). Отношение этих УВ в продуктах пиролиза керогена определяется только механизмом пиролиза, а близость этого отношения к единице свидетельствует о радикально-цепном механизме разрушения алкильных фрагментов [16].

Поскольку нами выполнены количественные измерения выходов углеводородных газов при пиролизе керогена, есть возможность сопоставить массовый выход отдельных компонентов пиролизата с температурой гидротермального воздействия на горючий сланец в автоклаве. Проанализируем полученные таким образом зависимости (рис. 3).

Выход метана при 800°C-ном пиролизе керогена нарастает с увеличением температуры гидротермального эксперимента до 350°C с последующим небольшим снижением в опыте, проведенном при

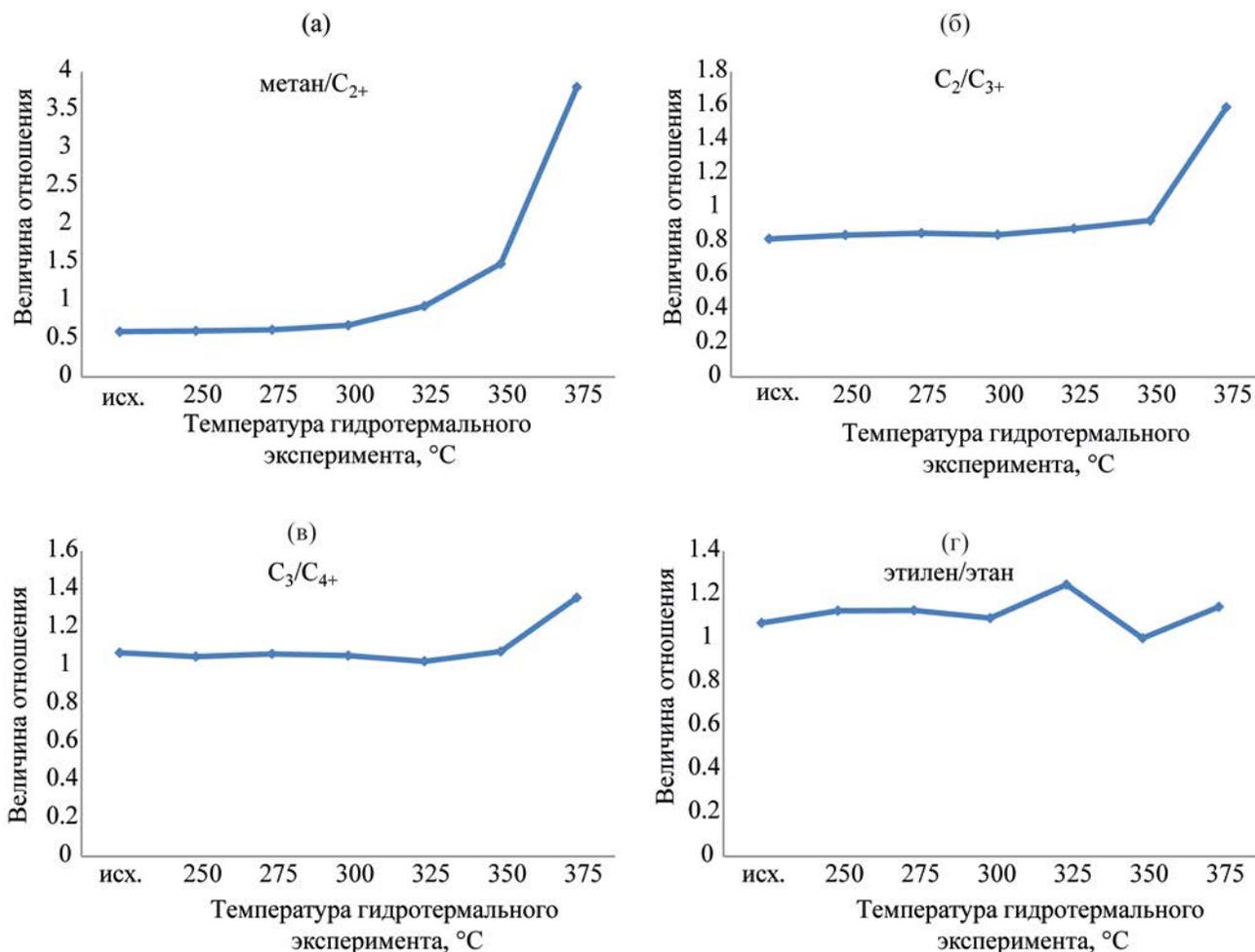


Рис. 2. Зависимость между отношениями углеводородных газов в составе пиролизата керогена доманикового сланца и температурой гидротермального воздействия на горючий сланец в автоклаве: а – C₂₊ – сумма углеводородных газов тяжелее метана; б – C₃₊ – сумма углеводородных газов тяжелее этана; в – C₄₊ – сумма углеводородных газов тяжелее пропана; г – отношение выхода этилена к этану.

375°C (рис. 3а). Для этана и этилена, пропана и пропилена, *n*-бутана и *n*-пентана (рис. 3б–3г) наблюдается понижение выхода этих УВ при пиролизе керогена, выделенного из доманикового сланца, подвергнутого гидротермальному воздействию при 325, 350 и 375°C. Воздействие на доманиковый сланец в автоклаве при 250, 275 и 300°C принципиально не влияет на образование гомологов метана при сухом пиролизе остаточного керогена.

Ранее проведенные исследования керогена, выделенного из доманикового сланца, подвергнутого гидротермальному воздействию в интервале температур 250–350°C, выполненные методом спек-

троскопии ¹³C ЯМР в твердом теле, показали [14], что рост температуры ведет к нарастанию концентрации метильных групп, связанных с ароматическим углеродом.

Источником газов – продуктов пиролиза – являются углеводородные фрагменты керогена. Оценку их содержания в керогене проводили с помощью метода ИК-спектрометрии с преобразованием Фурье (FTIR). Оценка содержания алифатических фрагментов этим методом основывается на поглощении в характеристических для алкильных фрагментов областях колебаний С–Н-связей. Это область валентных колебаний 2800–3000 см⁻¹

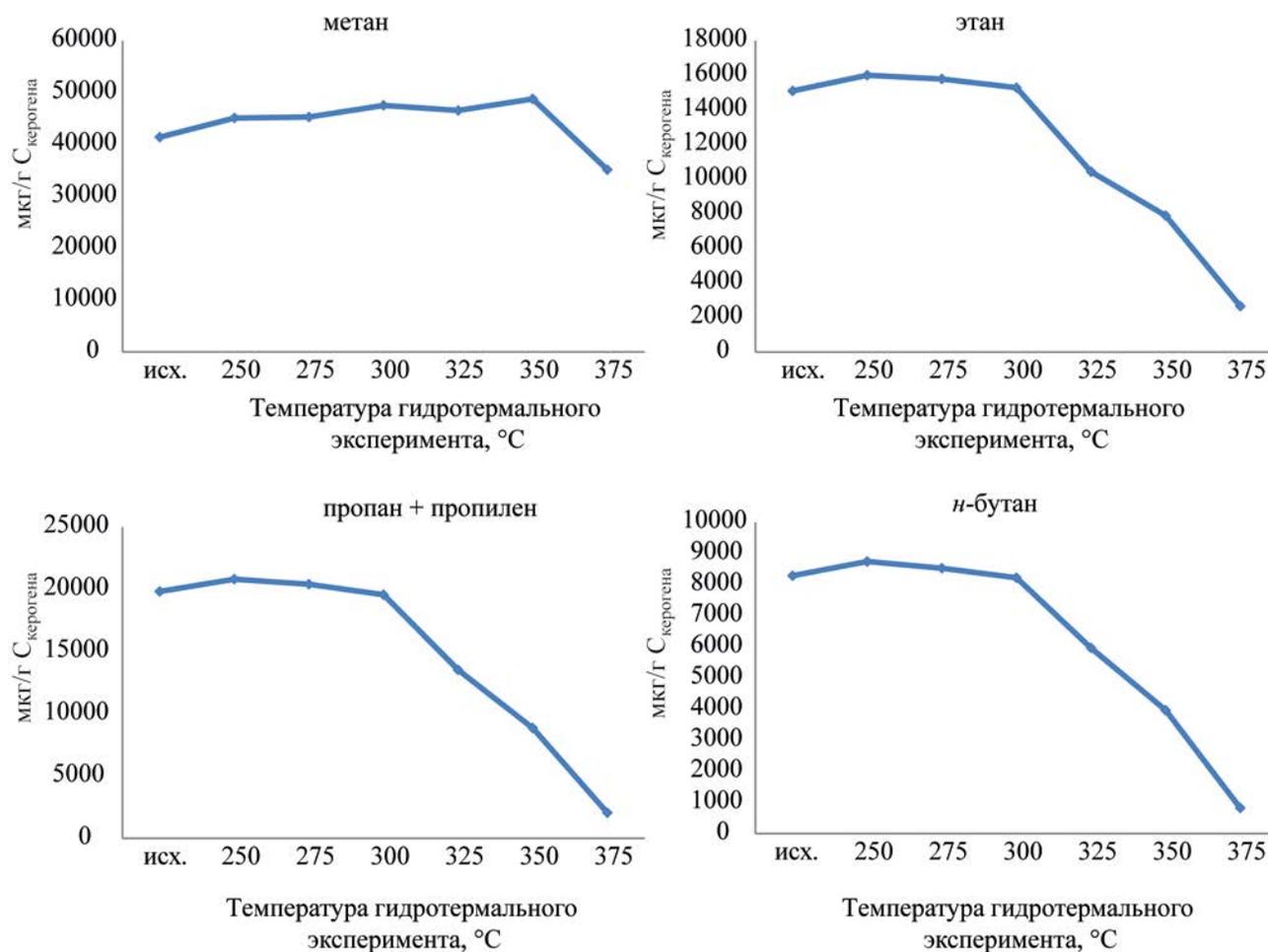


Рис. 3. Зависимости выходов углеводородных газов сухого пиролиза керогена при 800°C от температуры гидротермального эксперимента с доманиковым сланцем.

–CH₃- и –CH₂-групп и область деформационных колебаний при 1370 и 1460 см⁻¹ (рис. 4).

Для всех углеводородных газов состава C₂–C₅ наблюдается четкая корреляция между поглощением ИК-излучения в соответствующей области спектра (рис. 5б–5г) и выходом исследуемых газов при сухом пиролизе (800°C).

Ситуация с образованием метана при пиролизе при 800°C несколько сложнее. Корреляция между выходом метана при 800°C и поглощением в ИК-областях соответствующих C–H-связям алкильных групп отсутствует (рис. 5а), что приводит к выводу об образовании метана при высокотемпературном пиролизе остаточного керогена не только за счет разрушения алифатических фрагментов [17–19]. Известно, что многоэтапное образование

метана при термодеструкции угля связано с гетерогенной структурой органической массы угля [18, 20, 21]. Выделяют четыре основные стадии образования метана: 1) разрушение метокси-групп; 2) деструкция алкильных цепей; 3) отрыв метильных заместителей, связанных с ароматическими кольцами; 4) вторичный крекинг и разрушение ароматических структур [18]. По данным работы [19] в интервале температур 400–700°C происходит β-разрыв C–C-связей в алкильных цепях, связанных с ароматическим ядром, и отщепление метильной группы: до 600°C имеет место отрыв метила, связанного с ароматическим углеродом, выше 600°C – вторичный крекинг алкильных структур, связанных с ароматическими циклами.

Таким образом, генерация метана при сухом пи-

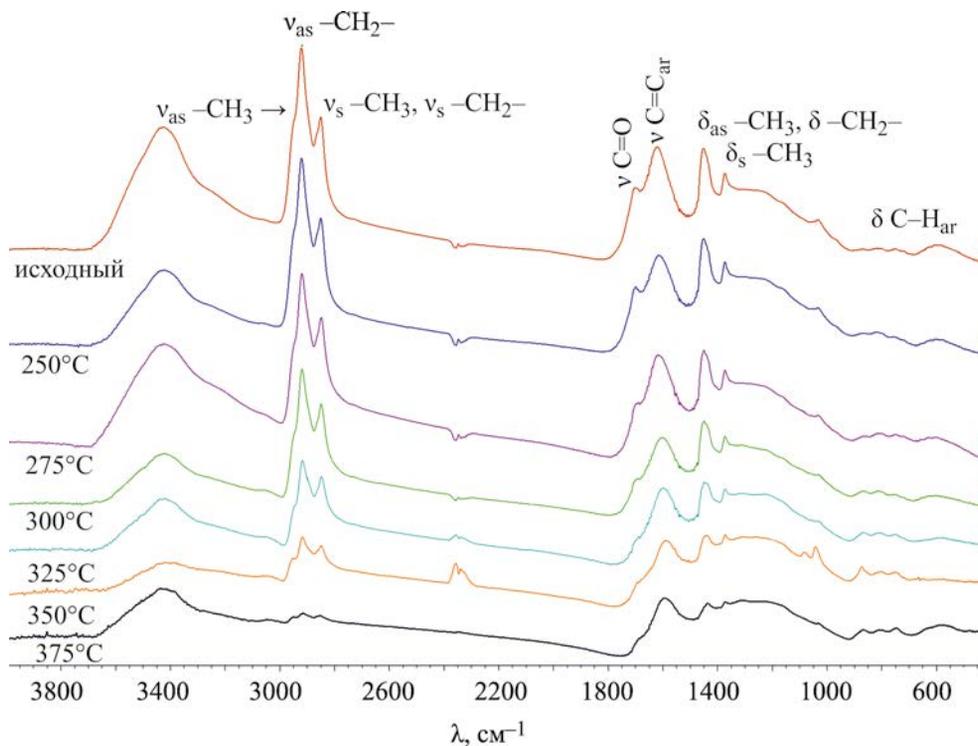


Рис. 4. ИК-спектры керогена: исходного и обработанного в автоклаве при различных температурах.

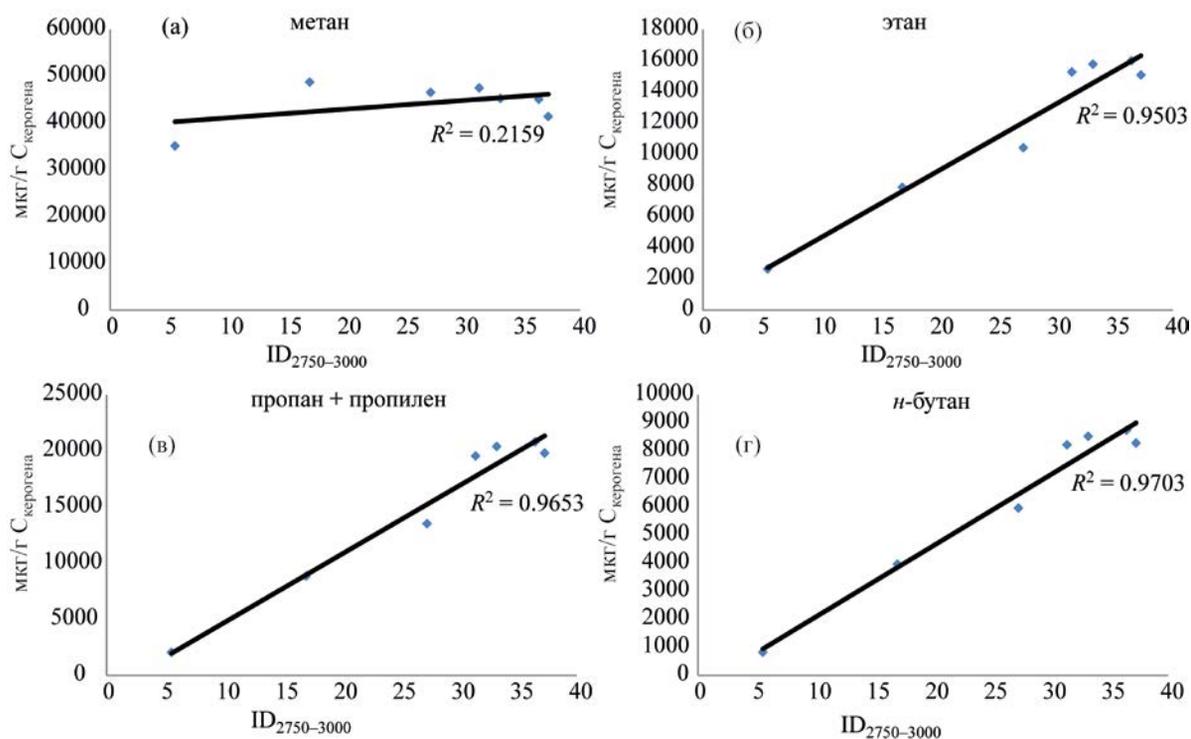


Рис. 5. Зависимости выходов углеводородных газов сухого пиролиза керогена при 800°C от интегральной оптической плотности в области поглощения валентных колебаний C-H связей -CH₃- и -CH₂-групп керогена по данным FTIR.

ролизе при 800°C может быть связана с любой углеводородной структурой, содержащейся в керогене. Например, при участии водорода, непосредственно связанного с углеродом ароматических циклов, а его содержание, по данным ИК-спектроскопии, не снижается, а, напротив, растет как при естественном, так и при искусственном катагенезе. Кажущаяся первоначально парадоксальной зависимость выхода метана от зрелости керогена, а именно его увеличение, может объясняться остаточным накоплением относительно термически устойчивых структур, дающих при жестком пиролизе метан, а не другие углеводороды.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Пиролиз керогена при 800°C с последующим анализом образовавшихся углеводородных газов состава C₁–C₅ проведен для образцов керогена, который был выделен из доманикового сланца, подвергнутого гидротермальному воздействию в автоклаве при температурах 250–375°C. Установлено, что гидротермальная обработка существенно влияет на состав химических структур керогена, преобразующихся при сухом пиролизе в углеводородные газы. Выявлено значительное отличие в «поведении» метана и более тяжелых УВ. При сухом пиролизе выходы УВ состава C₂–C₅ падают после обработки породы при температуре в автоклаве 325°C и выше. Выход метана при сухом пиролизе несколько снижается только для керогена, выделенного из сланца, обработанного в автоклаве при 375°C. При этом отношение газов C₁/C₂₊ сухого пиролиза керогена нарастает монотонно при увеличении температуры гидротермального воздействия на доманиковый сланец. Выход суммы углеводородных газов состава C₂–C₅ линейно коррелирует с поглощением в областях ИК-спектра, соответствующих валентным и деформационным колебаниям –CH₃- и –CH₂-групп. Образование метана при пиролизе при 800°C не связано исключительно с трансформацией данных алкильных фрагментов керогена. При 800°C-ном пиролизе метан может образовываться и из ароматических водородсодержащих структур.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФНФ (проект № 23-27-00139, «Изучение образования газообразных углеводородов керогеном до-

маника при моделировании его термического преобразования в гидротермальном эксперименте и сухом пиролизе»).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Бурдельная Надежда Степановна, д.г.-м.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0597-3170>

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

Ильченко Александра Анатольевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1379-9686>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Galimov E.M. Sources and mechanisms of formation of gaseous hydrocarbons in sedimentary rocks // Chem. Geol. 1988. V. 71. № 1–3. P. 77–95. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(88\)90107-6](https://doi.org/10.1016/0009-2541(88)90107-6) [Галимов Э.М. Источники и механизмы образования углеводородных газов в осадочных породах // Геохимия. 1989. № 2. С. 163–180].
2. Behar F., Vandenbroucke M., Teerman S.C., Hatcher P.G., Leblond C., Lerat O. Experimental simulation of gas generation from coals and a marine kerogen // Chem. Geol. 1995. V. 126. № 3–4. P. 247–260. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(95\)00121-2](https://doi.org/10.1016/0009-2541(95)00121-2)
3. İnan S. Gaseous hydrocarbons generated during pyrolysis of petroleum source rocks using unconventional grain-size: implications for natural gas composition // Org. Geochem. 2000. V. 31. № 12. P. 1409–1418. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(00\)00070-X](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(00)00070-X)
4. Lewan M.D. Laboratory simulation of petroleum formation – hydrous pyrolysis // In: Organic Geochemistry. Engler M.H., Macko S.A. Eds. New York: Plenum 1993. P. 419–442.
5. Stalker L., Larter S.R., Farrimond P. Biomarker binding into kerogen: evidence from hydrous pyrolysis using heavy water (D₂O) // Org. Geochem. 1998. V. 28. № 3–4. P. 239–253. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(97\)00103-4](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(97)00103-4)
6. Koopmans M.P., Carson F.C., Sinninghe Damsté J.S., Lewan M.D. Biomarker generation from type II-S kerogens in claystone and limestone during hydrous and anhydrous pyrolysis // Org. Geochem. 1998. V. 29. № 5–7. P. 1395–1402. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(98\)00187-9](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(98)00187-9)

7. Behar F., Roy S., Jarvie D. Artificial maturation of a type I kerogen in closed system: mass balance and kinetic modeling // *Org. Geochem.* 2010. V. 41. P. 1235–1247.
8. Бушнев Д.А., Бурдельная Н.С., Шанина С.Н., Макарова Е.С. Генерация углеводородных и гетероатомных соединений высокосернистым горючим сланцем в процессе водного пиролиза // *Нефтехимия.* 2004. Т. 44. № 6. С. 1–13 [*Bushnev D.A., Burdel'naya N.S., Shanina S.N., Makarova E.S.* Generation of hydrocarbons and hetero compounds by sulfur-rich oil shale in hydrous pyrolysis // *Petrol. Chemistry.* 2004. V. 44. № 6. P. 416–425].
9. Меленевский В.Н., Конторович А.Э., Хуанг В.-Л., Ларичев А.И., Бульбак Т.А. Аквапиролиз органического вещества рифейского аргиллита // *Геохимия.* 2009. № 5. С. 504–512 [*Melenevsky V.N., Kontorovich A.E., Huang W.-L., Larichev A.I., Bul'bak T.A.* Hydrothermal pyrolysis of organic matter in Riphean mudstone // *Geochemistry Int.* 2009. V. 47. № 5. P. 476–484].
10. Бушнев Д.А., Бурдельная Н.С. Моделирование процесса нефтеобразования углеродистым сланцем доманика // *Нефтехимия.* 2013. Т. 53. № 3. С. 163–170. <https://doi.org/10.7868/S0028242113030027> [*Bushnev D.A., Burdel'naya N.S.* Modeling of oil generation by Domanik carbonaceous shale // *Petrol. Chemistry.* 2013. V. 53. № 3. P. 145–151. <https://doi.org/10.1134/S096554411303002X>].
11. Бушнев Д.А., Бурдельная Н.С. Нефти и органическое вещество позднедевонских отложений Тимано-Печорского бассейна, сопоставление по молекулярным и изотопным данным // *Нефтехимия.* 2015. Т. 55. № 5. С. 375–382. <https://doi.org/10.7868/S0028242115050032> [*Bushnev D.A., Burdel'naya N.S.* Crude oils and organic matter of Late Devonian deposits of the Timan-Pechora Basin: comparison by molecular and isotopic data // *Petrol. Chemistry* 2015. V. 55. № 7. P. 522–529. <https://doi.org/10.1134/S0965544115070038>].
12. Kotarba M.J., Lewan M.D. Sources of natural gases in Middle Cambrian reservoirs in Polish and Lithuanian Baltic Basin as determined by stable isotopes and hydrous pyrolysis of lower palaeozoic source rocks // *Chem. Geol.* 2013. V. 345. P. 62–76. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2013.02.023>
13. Бычков А.Ю., Калмыков Г.А., Бугаев И.А., Калмыков А.Г., Козлова Е.В. Экспериментальные исследования получения углеводородных флюидов из пород баженовской свиты при гидротермальном воздействии // *Вестник Московского университета.* 2015. Серия 4: Геология. № 4. С. 34–39 [*Bychkov A.Yu., Kalmykov G.A., Bugaev I.A., Kalmykov A.G., Kozlova E.V.* Experimental investigations of hydrocarbon fluid recovery from hydrothermally treated rocks of the bazhenov formation // *Mosk. Univ. Geol. Bull.* 2015. V. 70. № 4. P. 299–304].
14. Бушнев Д.А., Бурдельная Н.С., Мокеев М.В. Результаты ¹³C ЯМР- и ИК-спектроскопии керогена верхнедевонских доманикитов Тимано-Печорского бассейна // *Геохимия.* 2019. Т. 64. № 11. С. 1146–1157. <https://doi.org/10.31857/S0016-752564111146-1157> [*Bushnev D.A., Burdel'naya N.S., Mokeev M.V.* Results of ¹³C NMR- and FTIR-spectroscopy of kerogen from the upper devonian domanik of the Timan-Pechora Basin // *Geochemistry Int.* 2019. V. 57. № 11. P. 1173–1184. <https://doi.org/10.1134/S0016702919110028>].
15. Burdel'naya N., Bushnev D., Mokeev M., Dobrodumov A. Experimental study of kerogen maturation by solid state ¹³C NMR-spectroscopy // *Fuel.* 2014. V. 118. P. 308–314. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.11.003>
16. Мухина Т.Н., Барабанов Н.Л., Бабаиш С.Е. Пиролиз углеводородного сырья. М.: Химия, 1987. 240 с.
17. Savage P.E. Mechanisms and kinetics models for hydrocarbon pyrolysis // *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 2000. V. 54. P. 109–126. [https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(99\)00084-4](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(99)00084-4)
18. Liu J., Jiang X., Shen J., Zhang H. Pyrolysis of superfine pulverized coal. Part 1. Mechanisms of methane formation // *Energy Convers. Manag.* 2014. V. 87. P. 1027–1038. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2014.07.053>
19. Zhang L., Qi S., Takeda N., Kudo S., Hayashi J., Norinaga K. Characteristics of gas evolution profiles during coal pyrolysis and its relation with the variation of functional groups // *Int. J. Coal Sci. Technol.* 2018. V. 5. P. 452–463. <https://doi.org/10.1007/s40789-017-0175-0>
20. Hodek W., Kirschstein J., van Heek K.H. Reactions of oxygen containing structures in coal pyrolysis // *Fuel.* 1991. V. 70. P. 424–428. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(91\)90133-U](https://doi.org/10.1016/0016-2361(91)90133-U)
21. Holstein A., Bassilakis R., Wójtowicz M.A., Serio M.A. Kinetics of methane and tar evolution during coal pyrolysis // *Proc. Combust. Inst.* 2005. V. 30. P. 2177–2185. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2004.08.231>

ВЛИЯНИЕ ПРОМОТИРОВАНИЯ НИКЕЛЕМ НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИНТЕЗИРОВАННЫХ *IN SITU* СУСПЕНЗИЙ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ ДИСУЛЬФИДА МОЛИБДЕНА

© 2023 г. Л. А. Зекель¹, А. Е. Батов^{1,*}, М. Я. Висалиев¹, Н. А. Кубрин¹,
А. У. Дандаев¹, Х. М. Кадиев¹

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

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

Поступила в редакцию 10 июля 2023 г.

После доработки 19 сентября 2023 г.

Принята к публикации 7 ноября 2023 г.

Изучена активность синтезированных *in situ* суспензий частиц промотированного никелем дисульфида молибдена в реакциях гидроконверсии вакуумного остатка дистилляции нефти. Суспензии частиц катализаторов получали из обратных эмульсий водных растворов прекурсоров – парамолибдата аммония и нитрата никеля непосредственно в сырье (*in situ*). Эксперименты выполняли в проточном реакторе при температуре 430°C, объемной скорости сырья 1 ч⁻¹, давлении водорода 7 МПа, при атомном отношении Mo : Ni в частицах катализатора от 1 : 0.022 до 1 : 1.43. Исследования фазового состава нерастворимых в толуоле твердых частиц (НРТ), выделенных из гидрогенизатов, показали наличие в дисперсном катализаторе сульфидных фаз MoS₂, Ni₃S₄, Ni₃S₂. С ростом содержания никеля в составе катализатора наблюдается увеличение каталитической активности последнего в реакциях гидрирования, что подтверждается увеличением конверсии сырья, повышением содержания парафино-нафтеновых углеводородов, снижением содержания серы в составе фракций гидрогенизата и НРТ. Наблюдаемое увеличение конверсии высокомолекулярных компонентов сырья – смол, асфальтенов, тяжелых ароматических углеводородов обусловлено эффектом промотирования никелем дисперсного MoS₂.

Ключевые слова: дисперсный катализатор, обратная эмульсия, гидроконверсия, промотирование

DOI: 10.31857/S0028242123050064, **EDN:** RZOIPT

Суспензионный гидрокрекинг – одно из перспективных направлений переработки тяжелого нефтяного сырья (ТНС) – остатков дистилляции нефти, тяжелых нефтей и битумов. Такой вариант гидроконверсии обеспечивает равномерное распределение катализатора в реакционном объеме и максимальный контакт активных частиц катализатора с высокомолекулярными компонентами сырья – ароматическими углеводородами (УВ), смолами и асфальтенами, способствует снижению коксообразования и дезактивации катализатора [1]. По данным многочисленных исследований наибольший каталитический эффект в процессах гидроконверсии ТНС достигается при использовании суспензий наноразмерных частиц MoS₂. Такие ка-

талитические системы нашли применение в ряде промышленных процессов переработки вакуумных остатков и тяжелых нефтей [2, 3].

Механизм катализа дисульфидом молибдена обусловлен особенностями его слоистой кристаллической структуры. На краях пластин MoS₂ имеются координационно ненасыщенные атомы Mo, проявляющие каталитическую активность в реакциях гидрирования. Максимальная концентрация каталитически активных центров наблюдается на краях верхней и нижней пластин кристалла. Водород и сероводород сорбируются на активных центрах с образованием связей Mo–H и S–H, менее прочных, чем связь атомов H–H в молекуле водорода. Эти группы нестабильны и могут в условиях

гидроконверсии генерировать активный водород, который насыщает радикальные фрагменты де-структуры высокомолекулярных компонентов сырья [4, 5], предотвращая радикальную полимеризацию и формирование кокса.

Для повышения каталитической активности традиционных молибден-сульфидных катализаторов на носителях в состав катализатора часто вводят соединения металлов-промоторов, обычно никеля или кобальта. Стимулирующий эффект никеля или кобальта обусловлен ослаблением связи Mo–S на краях пластин MoS₂. Ослабление связи сера–металл в присутствии промоторов увеличивает подвижность атомов серы и приводит к созданию большего количества вакансий на краевых молекулах MoS₂, что подтверждается в экспериментах с использованием радиоизотопного индикатора ³⁵S [6]. Как следствие, атом серы в промотированном катализаторе может быть легко замещен на атом водорода.

С целью выяснения влияния промотора на электронную структуру и активность катализатора в реакциях взаимодействия с молекулой водорода, выполнены квантово-химические расчеты кластеров Mo_nNi_mS_p с различным содержанием элементов (Mo, S и Ni) и оптимизацией геометрических параметров комплексов кластеров с молекулами водорода [7]. При хемосорбции молекулы водорода на кластере за меру ее дестабилизации принято отклонение геометрических параметров молекулы H₂ в комплексе от их значений в изолированном состоянии (0.74 Å). Проведенные расчеты [7] показали, что кластер Mo₂Ni₂S₄–H₂ характеризуется расстоянием между атомами водорода намного большим, чем в изолированной молекуле водорода, когда молекула водорода зондируется на атомах молибдена, а не на атомах никеля. Химическая связь H–H при этом сильно ослаблена и близка к разрыву [7].

Сравнительно мало данных о зависимости активности дисперсных молибден-сульфидных катализаторов от концентрации металлов-промоторов в процессах гидроконверсии ТНС. В известных исследованиях для изучения эффекта промотирования дисперсных Mo-катализаторов использовали комбинации маслорастворимых прекурсоров – нафтенатов или октоатов Mo, Ni и Co [8–10]. Согласно полученным результатам при замене части Mo в составе дисперсных катализаторов на Ni или

Со наблюдалось незначительное увеличение показателей поглощения водорода, степени гидрообессеривания и конверсии сырья, снижался выход продуктов уплотнения (кокса).

Отмечается, что из маслорастворимых прекурсоров в условиях гидроконверсии формируются однослойные пластины MoS₂ с размерами от 5 до 10 нм и объемные частицы Ni_xS_y с размерами 6–10 нм [10]. Частицы сульфида никеля, обильно декорированы (покрыты) пластинами MoS₂, что указывает на существование значительного сродства между наночастицами соответствующих сульфидов.

Для получения суспензий дисперсных молибден-сульфидных катализаторов в процессах гидроконверсии ТНС может быть использован эмульсионный метод синтеза [1, 11]. В основе метода лежит использование водорастворимых прекурсоров – соединений молибдена, водный раствор которых эмульгирует в сырье гидроконверсии. В качестве прекурсора обычно применяют парамолибдат аммония, являющийся более доступным и недорогим соединением молибдена, в отличие от маслорастворимых комплексов молибдена. В процессе гидроконверсии из обратной эмульсии водного раствора прекурсора формируется суспензия наноразмерных частиц сульфидно-молибденового катализатора. Эффект промотирования сульфидно-молибденовых дисперсных катализаторов, синтезированных таким методом, не изучен.

Цель данной работы – изучение влияния промотирования никелем сульфидно-молибденового катализатора, полученного из водорастворимых прекурсоров, на результаты гидроконверсии ТНС.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве сырья использовали вакуумный остаток дистилляции нефти – гудрон (АО «ТАНЕКО», табл. 1). Для приготовления растворов прекурсоров катализатора использовали: дистиллированную воду (ГОСТ 6709-72); парамолибдат аммония (NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 4H₂O (ПМА, ГОСТ 3765-78); нитрат никеля Ni(NO₃)₂ · 6H₂O (ГОСТ 4055-78).

Синтез суспензии частиц катализатора проводили в среде гудрона. Для этой цели использовали последовательный метод ввода прекурсоров [12]. На первом этапе синтеза к нагретому в автоклаве до

Таблица 1. Состав и свойства гудрона

Параметр	Значение
Плотность, при 20°C, кг/м ³	1003.4
Содержание серы, мас. %	3.3
Фракционный состав, мас. %:	
(н.к.) –180°C	–
180–350°C	–
350–500°C	8.4
>500°C	91.6
Парафино-нафтеновые углеводороды, мас. %	12.8
Ароматические углеводороды, мас. %	57.4
Смолы, мас. %	25.6
Асфальтены, мас. %	4.3
Содержание металлов, ppm:	
V	230
Ni	78

150°C гудрону добавляли сульфидирующий агент – элементарную серу в количестве 5 мас. %. После полного растворения серы смесь в автоклаве охлаждали до 80°C. В гудроне, содержащем сульфидирующий агент, эмульгировали водный раствор прекурсора катализатора – парамолибдата аммония, с концентрациями соли в водном растворе 23%. В приготовленной эмульсии содержание водной фазы составляло 28 мас. %. Приготовленную эмульсию подвергали ступенчатой термической обработке при постоянном токе водорода (давление 7 МПа) с выдержкой при температуре 360°C 3 ч. В результате термической обработки получали суспензию наноразмерных частиц MoS₂, содержащую 5.4% молибдена [13].

Синтезированную суспензию MoS₂ смешивали с гудроном с получением суспензии, содержащей 0.15% Mo. В полученном продукте эмульгировали компонент промотора – водный раствор нитрата никеля с получением требуемого отношения Mo : Ni. Эмульгирование водных растворов прекурсоров в гудроне проводили при 80°C в течение 40 мин с использованием роторно-кавитационного диспергатора. Гудрон, содержащий суспензию MoS₂ и эмульсию нитрата никеля, подвергали гидроконверсии.

Гидроконверсию проводили на пилотной установке с вертикальным проточным реактором по методике, описанной авторами ранее [14], при температуре 430°C, давлении водорода 7 МПа, объемной

скорости сырья 1 ч⁻¹, соотношении H₂ : сырье = 1000 нл/л.

Жидкий продукт гидроконверсии (гидрогенизат) подвергали атмосферно-вакуумной разгонке и определяли выход отдельных фракций.

Газ анализировали методом газовой хроматографии с помощью комплекса «Кристалл люкс 4000М» (ООО «Научно-производственная фирма Мета-Хром»). Колонку насадочного типа с фазой Haysеп R (3 м × 3 мм, размер частиц неподвижной фазы 60–80 меш) использовали для анализа газообразных УВ и сероводорода. Колонку насадочного типа с фазой MoleSieve 13X (3 м × 3 мм, размер частиц неподвижной фазы 60–80 меш) использовали для анализа H₂, N₂, CO, CO₂. Газохроматографический анализ выполняли в режиме программированного подъема температуры от 50 до 200°C, газ-носитель – гелий (расход 30 мл/мин). Количество газообразных компонентов оценивали по площадям пиков сигналов детектора. Обработку хроматографических пиков проводили с помощью компьютерной программы «NetChromWin».

Из гидрогенизатов экстракцией толуолом выделяли нерастворимые твердые частицы (НРТ). Размер частиц катализатора определяли методом лазерной корреляционной спектроскопии. Для определения фазового состава частиц НРТ использовали метод рентгеновского фазового анализа на Rigaku Rotaflex RU-200. Элементный состав частиц НРТ определяли рентгеноспектральным флуоресцентным анализом на рентгенофлуоресцентном спектрометре ARL Perform'X.

Групповой углеводородный состав фракций н.к.–180 и 180–350°C определяли на хромато-масс-спектрометре Thermo Focus DSQ II (капиллярная колонка Varian VF-5ms), фракций 350–500°C и остатка 500°C+ – на жидкостном хроматографе «Градиент-М» (АО «ИНХП»).

Конверсию сырья (*Q*, %) рассчитывали по уравнению:

$$Q = \frac{(M_{500(1)} - M_{500(2)})}{M_{500(1)}} \times 100, \quad (1)$$

где *M*₅₀₀₍₁₎ и *M*₅₀₀₍₂₎ – масса фракции 500°C+ в гудроне и гидрогенизате соответственно.

Таблица 2. Гидроконверсия гудрона в присутствии промотированного никелем дисперсного молибденового катализатора. Температура 430°C, давление водорода 7 МПа, объемная скорость сырья 1 ч⁻¹, соотношение H₂ : сырье = 1000 нл/л

№ опыта	1	2	3	4	5	6	7
Содержание в сырьевой смеси:							
Mo, ppm	0	1500	0	1500	1500	1500	1500
Ni, ppm	0	0	1500	0	223	445	890
H ₂ O, мас. %	2	0	2	2	2	2	2
Прогнозируемое атомное отношение Mo : Ni в частицах катализатора	–	–	–	–	1 : 0.25	1 : 0.5	1 : 1
Фактическое соотношение Mo : Ni в частицах катализатора*	–	1 : 0.022	–	1 : 0.022	1 : 0.37	1 : 0.67	1 : 1.43
Выход продуктов, мас. %							
Газ	2.52	2.33	2.35	2.16	2.19	2.24	2.26
Гидрогенизат	91.29	96.59	96.55	96.83	97.33	97.23	97.29
НРТ	2.19	0.87	0.94	0.86	0.47	0.46	0.44
Кокс, в т. ч.:	6.19	0.82	1.01	0.93	0.42	0.45	0.37
в составе НРТ	2.19	0.61	0.85	0.78	0.41	0.38	0.36
на стенках реактора	4.0	0.21	0.16	0.15	0.01	0.07	0.01
Свойства гидрогенизата							
Содержание серы, мас. %	2.48	2.75	2.71	2.73	2.54	2.46	2.39
Плотность гидрогенизата при 20°C, г/см ³	0.934	0.968	0.969	0.975	0.973	0.958	0.962
Фракционный состав гидрогенизата, мас. %							
Фракция н.к.–180°C	25.14	15.22	17.87	14.79	13.76	19.45	20.75
Фракция 180–350°C	27.41	14.78	13.10	14.94	15.06	13.66	12.42
Фракция 350–500°C	19.72	24.11	27.20	28.11	28.46	26.19	26.40
Фракция 500°C	27.74	45.89	41.83	42.16	42.72	40.70	40.43
Эффективность							
Конверсия 500°C+ Q, %	71.7	51.12	55.43	55.03	53.6	56.58	56.86

*По данным анализа НРТ.

Содержание кокса в частицах НРТ ($C_{\text{кокса}}$) рассчитывали по формуле:

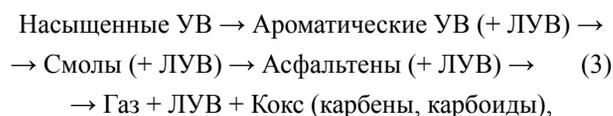
$$C_{\text{кокса}} = \frac{A_{\text{к}}}{A_{\text{бк}}} \times 100,$$

где $A_{\text{к}}$ – содержание углерода в НРТ по данным элементного состава, %, $A_{\text{бк}}$ – содержание углерода в частицах кокса, выделенных из гидрогенизата, полученного в опыте гидроконверсии гудрона без введения катализаторов ($A_{\text{бк}} = 82.5\%$ – табл. 2, оп. № 1).

Дополнительным критерием оценки результатов экспериментов являлся выход кокса, отложившегося на стенках реактора. Эту величину определяли путем взвешивания реактора до и после эксперимента.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В отсутствие катализатора превращение ТНС протекает по схеме термического крекинга [15–17]. Конечные продукты реакций термического крекинга – газ, легкие дистиллятные продукты и кокс:



где ЛУВ – легкие углеводороды с меньшей молекулярной массой, чем исходный компонент.

Гидроконверсия гудрона, содержащего предварительно синтезированную суспензию наноразмерных частиц MoS₂ (оп. 2, 4, табл. 2), протекает с низким, по сравнению с опытом без катализатора, коксообразованием (0.82–0.93%). Увеличение доли никеля в составе катализатора приводит к росту ак-

Таблица 3. Групповой углеводородный состав фракции гидрогенизата н.к.–180°C, %

№ опыта (из табл. 2)	Парафиновые УВ	Нафтеновые УВ				Σ	Ароматические УВ
		1*	2*	3*	Σ		
4	48.63	13.40	8.13	2.59	24.12	27.25	
5	47.05	15.77	11.63	1.85	29.25	23.70	
6	53.10	12.76	9.18	0.65	22.59	24.31	
7	53.07	8.78	11.86	1.77	22.41	24.52	

*Число нафтеновых колец в молекуле.

Таблица 4. Групповой углеводородный состав фракции гидрогенизата 180–350°C, мас. %

№ опыта (из табл. 2)	Парафиновые УВ	Нафтеновые УВ						Σ	Ароматические УВ
		1*	2*	3*	4*	5*	Σ		
4	55.26	7.42	10.57	3.37	2.18	0	21.2	23.54	
5	50.84	6.40	9.28	9.88	2.19	0	27.75	21.41	
6	40.32	7.13	13.26	6.41	2.89	1.49	31.20	18.50	
7	50.74	10.33	8.90	7.43	5.07	0	31.73	17.53	

*Число нафтеновых колец в молекуле.

Таблица 5. Групповой углеводородный состав фракций гидрогенизатов 350–500°C

№ опыта (из табл. 2)	1	2	3	4	5	6	7
Введенные в сырье прекурсоры:							
Mo, ppm	0	1500	0	1500	1500	1500	1500
Ni, ppm	0	0	1500	0	223	445	890
H ₂ O, мас. %	2	0	2	2	2	2	2
Атомное отношение Mo : Ni по данным анализа НРТ	–	1 : 0.022	–	1 : 0.022	1 : 0.37	1 : 0.67	1 : 1.43
Групповой углеводородный состав, мас. %							
Парафино-нафтеновые УВ	33.9	38.7	38.3	38.7	40.2	38.6	39.3
Ароматические УВ	52.3	49.1	49.3	49.6	49.2	50.7	49.8
Смоли	13.8	12.3	12.5	11.7	10.6	10.7	10.9

тивности катализатора в реакциях гидрирования, о чем свидетельствуют снижение выхода кокса (табл. 2), а также увеличение доли парафино-нафтеновых УВ в дистиллятных фракциях (табл. 3–5). Синергетический эффект промотирования молибденового катализатора никелем наблюдается в оп. 5–7. В тяжелой фракции гидрогенизата с ростом отношения Ni : Mo в составе катализатора происходит значительное снижение содержания смол и асфальтенов (табл. 6). Повышение активности катализатора в реакциях гидрирования подтверждается также снижением содержания серы и плотности гидрогенизатов (табл. 2).

Синтезированный в условиях гидроконверсии из эмульсии водного раствора Ni(NO₃)₂ дисперсный катализатор, содержащий сульфиды никеля, обладает меньшей активностью в реакциях гидрирования, чем MoS₂, промотированный никелем, о чем свидетельствуют выход кокса и групповой состав фракций гидрогенизата (оп. 3, табл. 2–6).

Наблюдаемое увеличение конверсии высокомолекулярных компонентов сырья – смол, асфальтенов, тяжелых ароматических УВ является следствием эффекта промотирования никелем дисперсного MoS₂ (рис. 1). С ростом содержания никеля в соста-

Таблица 6. Групповой углеводородный состав фракций гидрогенизатов 500°C+

№ опыта (из табл. 2)	1	2	3	4	5	6	7
Введенные в сырье прекурсоры:							
Mo, ppm	0	1500	0	1500	1500	1500	1500
Ni, ppm	0	0	1500	0	223	445	890
H ₂ O, мас. %	2	0	2	2	2	2	2
Атомное отношение Mo : Ni по данным анализа НРТ	–	1 : 0.022	–	1 : 0.022	1 : 0.37	1 : 0.67	1 : 1.43
Групповой углеводородный состав, мас. %							
Парафино-нафтеновые УВ	7.8	13.8	11.8	11.2	13.1	19.2	28.3
Ароматические УВ	39.2	49.2	47.6	50.4	52.2	50.3	48.2
Смолы	31.2	26.3	29.7	28.3	26.0	23.2	19.3
Асфальтены	21.9	10.8	11.0	10.1	8.70	7.3	4.2

ве катализатора от 0.075 до 5.06% конверсия смол растет с 42 до 59%, асфальтенов с 3 до 61%.

Результаты исследования фазового состава частиц катализатора (НРТ), выделенных из гидрогенизатов, подтвердили получение дисперсного катализатора, включающего сульфиды молибдена

и никеля (табл. 7). В НРТ частицах катализатора количество никеля несколько выше, чем расчетное, что обусловлено присутствием соединений никеля в исходном гудроне (табл. 1). По данным РФА в составе НРТ присутствуют фазы MoS₂, Ni₃S₄, Ni₃S₂, кокса (графита), парафинов (рис. 2). С увеличением доли никеля в составе катализатора снижается интенсивность рефлексов графита и растет доля парафинов в составе НРТ, что свидетельствует о повышении активности катализатора в реакциях гидрирования продуктов разложения асфальтенов и смол, являющихся основными источниками формирования кокса в термических процессах переработки ТНС. Следует отметить, что в синтезированных катализаторах не установлено присутствия фаз (соединений), включающих одновременно никель и молибден. Этот факт согласуется с данными, полученными в других исследованиях при гидроконверсии ТНС в присутствии дисперсных MoNi-катализаторов [10, 11].

Таким образом, результаты исследования показали, что при промотировании никелем суспензии дисперсного молибденового катализатора, существенно возрастает его активность в реакциях гидроконверсии. В промотированном катализаторе установлено присутствие сульфидов MoS₂, Ni₃S₄, Ni₃S₂. С ростом содержания никеля в составе катализатора увеличивается конверсия высокомолекулярных компонентов ТНС (ароматических углеводородов, смол и асфальтенов), в результате

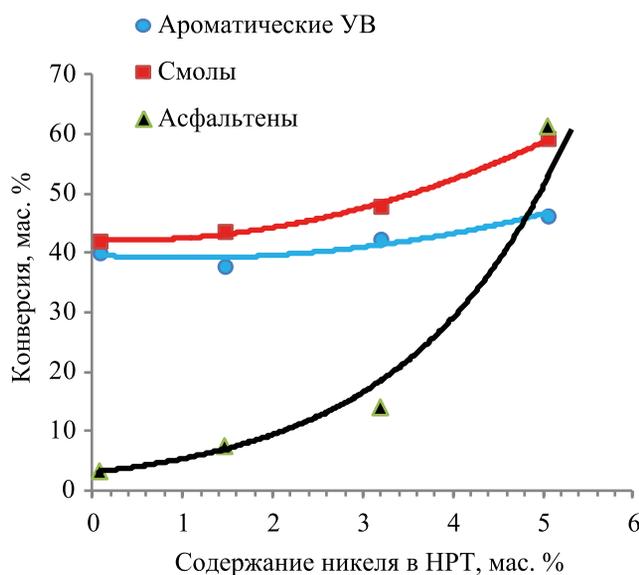


Рис. 1. Зависимость глубины конверсии высокомолекулярных компонентов сырья от количества никеля в НРТ (оп. 4–7).

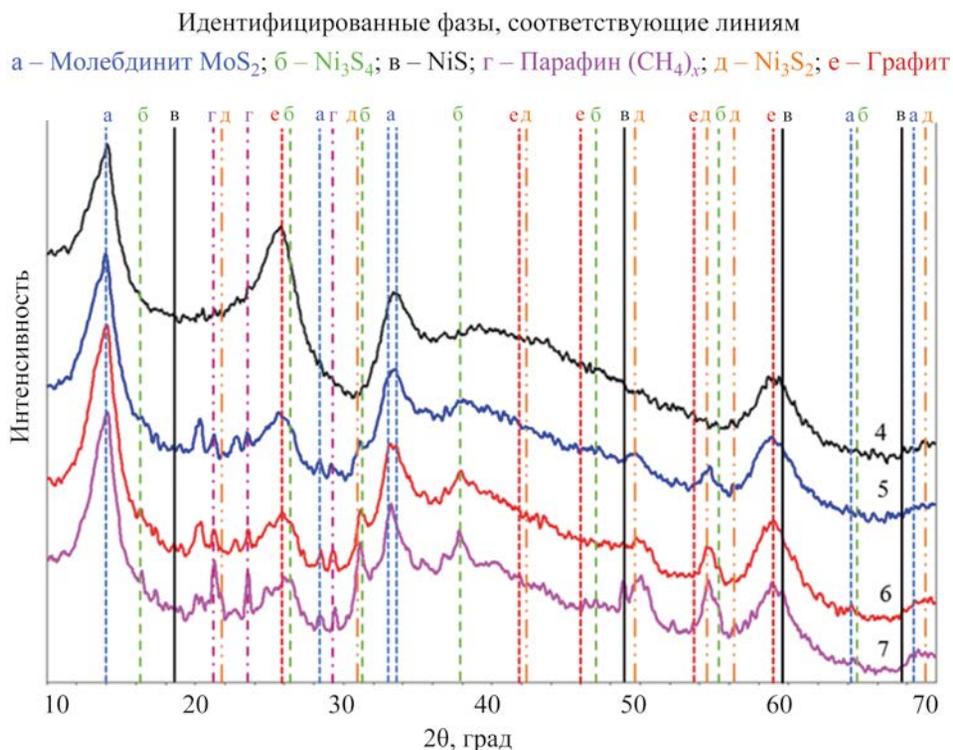
Таблица 7. Результаты исследований состава НРТ, выделенных из гидрогенизатов

№ опыта (из табл. 2)	1	3	3	4	5	6	7
Средний размер частиц, нм	–	425	373	437	455	432	480
Элементный состав, %							
Mo	–	5.99	–	5.59	6.67	7.98	5.94
Ni	0.013	0.087	6.34	0.075	1.47	3.20	5.06
C	82.50	73.50	76.60	74.70	71.40	67.40	67.90
H	4.95	4.71	4.59	4.60	4.54	4.35	4.41
S	3.03	6.44	5.49	5.88	6.13	7.95	7.81
N	1.42	1.32	1.39	1.28	1.32	1.21	1.20
Прочие	8.087	7.95	5.59	7.875	8.47	7.91	7.68
Фактическое атомное отношение Mo : Ni в НРТ	–	–	–	1 : 0.022	1 : 0.37	1 : 0.67	1 : 1.43
Содержание кокса, %*	100	89.10	92.80	90.60	86.60	81.70	82.30

*Рассчитано по формуле (2).

ингибирования реакции полимеризации снижается образование кокса. С увеличением доли никеля в составе катализатора наблюдается рост его каталитической активности в реакциях гидрирования, что

подтверждается увеличением выхода легких дистиллятных фракций, снижением содержания серы в гидрогенизате, изменением группового состава дистиллятных фракций.

**Рис. 2.** Рентгенограммы образцов НРТ, выделенных из гидрогенизатов. Номера рентгенограмм соответствуют номерам опытов в табл. 2.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИНХС РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Кадиев Х.М. является членом редколлегии журнала Нефтехимия. Остальные авторы заявляют об отсутствии других конфликтов интересов, требующих раскрытия в данной статье.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Зекель Леонид Абрамович, к.т.н., в.н.с., ORCID: <http://orcid.org/000-0003-3336-5367>

Батов Александр Евгеньевич, к.х.н., с.н.с., ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-0802-4077>

Висалиев Мурат Яхьяевич, к.х.н., н.с., ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-4336-8599>

Дандаев Асхаб Умалтович, к.х.н., н.с., ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-6644-9287>

Кубрин Никита Александрович, и.о. м.н.с., ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-3639-1317>

Кадиев Хусаин Магамедович, д.х.н., зав. сектором, ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-8705-114X>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хаджиев С.Н. Наногетерогенный катализ: определение, состояние и перспективы исследований (обзор) // Наногетерогенный катализ. 2016. Т. 1. № 1. С. 3–18. <https://doi.org/10.1134/S2414215816010056> [Khadzhiev S.N. Nanoheterogeneous catalysis: Definition, state, and research prospects (Review) // Petrol. Chemistry. 2016. V. 56. № 6. P. 465–479. <https://doi.org/10.1134/S0965544116060050>].
2. Kang K.H., Tae K.G., Park S., Seo P.W., Seo H., Lee C.W. A review on the Mo-precursors for catalytic hydroconversion of heavy oil // J. Ind. Eng. Chem. 2019. V. 76. P. 1–16. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.03.022>
3. Kapustin V., Chernysheva E., Khakimov R. Comparison of moving-bed catalytic tar hydrocracking processes // Processes. 2021. V. 9. № 3. P. 500–523. <https://doi.org/10.3390/pr9030500>
4. Chianelli R.R., Siadati M.H., De la Rosa M.P., Behault G., Wilcoxon J.P., Bearden R., Jr., Abrams B.L. Catalytic properties of single layers of transition metal sulfide catalytic materials // Cat. Rev. 2006. V. 48. P. 1–41. <https://doi.org/10.1080/01614940500439776>
5. Kim K.-D., Lee Y.-K. Active phase of dispersed MoS₂ catalysts for slurry phase hydrocracking of vacuum residue // J. Cat. 2019. V. 369. P. 111–121. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2018.10.013>
6. Qian W., Hachiyaa Y., Wang D., Hirabayashi K., Ishihara A., Kabe T., Okazaki H., Adachi M. Elucidation of promotion effect of nickel on Mo/Al₂O₃ and Co-Mo/Al₂O₃ catalysts in hydrodesulfurization using a ³⁵S radioisotope tracer method // Applied Catalysis A: General. 2002. V. 227. P. 19–28. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(01\)00919-X](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(01)00919-X)
7. Кадиев Х.М., Гюльмалиев А.М., Кадиева М.Х., Хаджиев С.Н., Батов А.Е. Квантово-химическое и экспериментальное исследование каталитической активности наноразмерных частиц промотированного никелем дисульфида молибдена в процессе гидроконверсии // Нефтехимия. 2018. Т. 58. № 4. С. 422–429. <https://doi.org/10.1134/S0028242118040093> [Kadiev Kh.M., Gyl'maliev A.M., Kadieva M.Kh., Khadzhiev S.N. Study of the hydrogen activation reaction on nanosized MoS₂ Particles under hydroconversion conditions // Petrol. Chemistry. 2018. V. 58. № 8. P. 638–645. <https://doi.org/10.1134/S0965544118080091>].
8. Bernard F., Peureux S., Elmouchnino J., Percec P.L., Vrinat M., Morel F. New developments in deep hydroconversion of heavy oil residues with dispersed catalysts. 1. Effect of metals and experimental conditions // Energy Fuels. 1994. V. 8. № 3. P. 588–592. <https://doi.org/10.1021/ef00045a012>
9. Jeon S.G., Na J.-G., Ko C.H., Yi K.B., Rho N.S., Park S.B. Preparation and application of an oil-soluble como bimetallic catalyst for the hydrocracking of oil sands bitumen // Energy Fuels. 2011. V. 25. P. 4256–4260. <https://doi.org/10.1021/ef200703t>
10. Nguyen T.S., Tayakout-Fayolle M., Lacroix M., Gotte-land D., Aouine M., Bacaud R., Afanasiev P., Geantet Ch. Promotion effects with dispersed catalysts for residue slurry hydroconversion // Fuel. 2015. V. 160. P. 50–56. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.07.012>
11. Vutolkina A., Glotov A., Baygildin I., Akopyan A., Talanova M., Terenina M., Maximov A., Karakhanov E. Ni–Mo sulfide nanosized catalysts from water-soluble precursors for hydrogenation of aromatics under water gas shift conditions // Pure Appl. Chem. 2020. V. 92(6). P. 949–966. <https://doi.org/10.1515/pac-2019-1115>
12. Хаджиев С.Н., Кадиев Х.М., Кадиева М.Х. Структурно-морфологические особенности формирования полифункциональных нанокатализаторов в среде обращенных микроэмульсий // Нефтехимия. 2013. Т. 53, № 6. С. 403–407. <https://doi.org/10.7868/S0028242113060099> [Khadzhiev S.N., Kadiev Kh.M., Kadieva M.Kh. Structural and morphological features of the formation of polyfunctional nanocatalysts in a reverse microemulsion medium // Petrol. Chemistry.

2013. V. 53. № 6. P. 374–382. <https://doi.org/10.1134/S0965544113060091>].
13. Максимов А.Л., Зекель Л.А., Кадиева М.Х., Гюльмалиев А.М., Дандаев А.У., Батов А.Е., Висалиев М.Я., Кадиев Х.М. Оценка активности дисперсных катализаторов в реакциях гидрокрекинга углеводородного сырья // Нефтехимия. 2019. Т. 59. № 5. С. 516–523. <https://doi.org/10.1134/S0028242119050101> [Maksimov A.L., Zekel' L.A., Kadieva M.Kh., Gyul'maliev A.M., Dandaev A.U., Batov A.E., Visaliev M.Ya., Kadiev Kh.M. Assessment of the activity of dispersed catalysts in hydrocracking reactions of hydrocarbonaceous feedstock // Petrol. Chemistry. 2019. V. 59. P. 968–974. <https://doi.org/10.1134/S096554411909010XA>].
 14. Кадиев Х.М., Зекель Л.А., Кадиева М.Х., Гюльмалиев А.М., Батов А.Е., Висалиев М.Я., Дандаев А.У., Магоматов Э.Э., Кубрин Н.А. Влияние условий гидроконверсии на состав и свойства формирующегося *in situ* ультрадисперсного Мо-содержащего катализатора // Наногетерогенный катализ. 2020. Т. 5. № 2. С. 140–149. <https://doi.org/10.1134/S2414215820020057> [Kadiev Kh.M., Zekel' L.A., Kadieva M.Kh., Gyul'maliev A.M., Batov A.E., Visaliev M.Ya., Dandaev A.U., Magomadov E.E., Kubrin N.A. Effect of hydroconversion conditions on the composition and properties of an ultrafine Mo-containing catalyst formed *in situ* // Petrol. Chemistry. 2020. V. 60. № 10. P. 1154–1163. <https://doi.org/10.1134/S0965544120100059>].
 15. Tankov I., Stratiev D., Shishkova I., Dinkov R., Sharafutdinov I., Nikolova R., Veli A., Mitkova M., Yordanov D., Rudnev N., Stanulov K., Toteva V. Reactivity of heavy oils in catalytic and thermal cracking. Part II: SARA fractions and heavy oils // Oxidation Communications. 2017. V. 40. № 3. P. 1191–1208.
 16. Joshi J.B., Pandit A.B., Kataria K.L., Kulkarni R.P., Sawarkar A.N., Tandon D., Ram Y., Kumar M.M. Petroleum residue upgradation via visbreaking: a review // Ind. Eng. Chem. Res. 2008. V. 47. P. 8960–8988. <https://doi.org/10.1021/ie0710871>
 17. Rahimi P., Dettman H., Nowlan V., DelBianco A. Molecular transformation during heavy oil upgrading // Prep. Div. Petr. Chem., Am. Chem. Soc. National Meeting, San Francisco, CA, 1997. P. 23–26.

ИНТЕРАКТИВНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВОЙСТВ НАФТЫ (ЛИГРОИНА) КАК ЭТИЛЕНОВОГО СЫРЬЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СПЕКТРОСКОПИИ В БЛИЖНЕМ ИНФРАКРАСНОМ ДИАПАЗОНЕ

© 2023 г. Chen Fan¹, Tianbo Liu², Guihua Hu¹, Minglei Yang¹, Jian Long^{1,3,*}

¹ Key Laboratory of Smart Manufacturing in Energy Chemical Process, Ministry of Education, East China University of Science and Technology, Shanghai, 200237 China

² Sinopec Jinan company, Jinan, 250102 China

³ Qingyuan Innovation Laboratory, Quanzhou, 362801 China

*E-mail: longjian@ecust.edu.cn

Поступила в редакцию 28 июля 2021 г.

После доработки 8 ноября 2022 г.

Принята к публикации 27 ноября 2023 г.

Предоставление актуальной информации о свойствах нефти как этиленового сырья в режиме реального времени имеет большое значение для улучшения моделирования, управления и оптимизации процессов. Интерактивная (в режиме онлайн) система измерения спектра полного пропускания в ближнем ИК-диапазоне (NIR), а также метод регрессии основных компонентов и метод частичных наименьших квадратов (PLS) использованы для разработки моделей, прогнозирующих свойства нефти при различных методах предварительной обработки. Прогнозируемые относительные ошибки моделей NIR, разработанных методом PLS, особенно для точек температуры фракционирования тестового набора, составляют в основном 1–5%, т.е. их можно использовать для создания приемлемых моделей прогнозирования в ближнем ИК-диапазоне при интерактивном определении свойств нефти. Сглаживание Савицкого–Голея в сочетании с предварительной обработкой первой производной обеспечивает наилучший эффект устранения шумов по сравнению с другими методами.

Ключевые слова: спектроскопия в ближнем ИК-диапазоне, свойства нефти, предварительная обработка, частичные наименьшие квадраты, интерактивное определение

DOI: 10.31857/S0028242123050076, **EDN:** RZPYBP

Терминология

X – необработанные данные;;

X_{norm} – нормализованные данные;;

X_{max} – максимальные значения в необработанных данных;;

X_{min} – минимальные значения в необработанных данных;

y – известное свойство;

T – оценка;

T^+ – транспонирование T ;

\hat{r} – вектор-столбец;

R – набор r ;

$y_{(\text{PCR})}$ – PCR-аппроксимация вектора свойств;

y_{pre} – свойство прогнозирования;

y_{real} – свойство измерения;

x_i – оптическая плотность точки спектра с i -м волновым числом;

β_i – коэффициент.

Сокращения по статье

ASTM – Американское общество испытаний и материалов;

BC – метод коррекции базовой линии;

FD – метод первой производной;

FBP – конечная температура кипения;

GC – газовый хроматограф;

IBP – начальная температура кипения;

NIR – ближний ИК-диапазон;

LVs – скрытые переменные;

PCA – анализ основных компонентов;

PCR – метод регрессии основных компонентов;

PCs – основные компоненты;

PIONA – парафины, изопарафины, олефины, нафтены и ароматические соединения;

PLS – метод регрессии с частичными наименьшими квадратами;

R^2 – коэффициент детерминации;

RMSE – среднеквадратическая ошибка оценки;

SG – метод Савицкого–Голея;

SG–FD – метод Савицкого–Голея в сочетании с методом первой производной;

SG–SNV – метод Савицкого–Голея в сочетании с методом анализа среднеквадратического отклонения случайной величины с нормальным распределением;

SG–BC – метод Савицкого–Голея в сочетании с методом коррекции базовой линии;

SNV – метод анализа среднеквадратического отклонения случайной величины с нормальным распределением.

Этилен – важное органическое соединение нефтехимической промышленности, характеризующееся крупнейшим массовым производством, значительно превосходящим производство других продуктов нефтехимии [1]. Затраты на сырье составляют более 90% общих производственных затрат [2]. Нафта – разновидность смешанной легкой нефти, состоящей из алканов, циклоалканов, ароматических соединений, олефинов и других веществ. Она является сырьем для производства этилена, синтетического аммиака, полиэстера и других материалов. В современных рыночных условиях в Китае способ получения олефинов крекингом нафты будет оставаться преобладающим в течение длительного времени.

Свойства нафты имеют решающее значение для реализации процесса производства этилена, включая моделирование, управление и оптимизацию процесса, особенно мониторинг и оптимизацию в

реальном времени [3]. Эти свойства контролируются с помощью хорошо зарекомендовавших себя стандартных процедур, таких как газовая хроматография (ГХ), но они отнимают много времени, являются дорогостоящими и трудоемкими. Важно предоставлять информацию о химических свойствах используемой нафты в режиме реального времени, минимизируя при этом время анализа [4].

Использование спектроскопии позволяет получать информацию о различных типах внутримолекулярных химических связей (таких как C–H, O–H или N–H) в ближнем ИК-диапазоне (NIR) для прогнозирования качества нафты и имеет такие преимущества, как быстрая, недорогая и минимально необходимая подготовка проб [5]. По мере развития технологии анализа методом спектроскопии в ближнем ИК-диапазоне появилось множество исследований, основанных на сочетании этого метода с хемометрическим калибровочным моделированием для быстрого определения некоторых важных химических и физических параметров нефти и ее дистиллятов [6], таких как неочищенная нефть [7, 8], бензин [9, 10], дизельное топливо [11, 12] и нафта [13]. Многие критические параметры нефти и ее продуктов, включая дистилляционные свойства, октановое число, химический состав и т. д., были точно спрогнозированы в лабораторных условиях с использованием новых хемометрических подходов, таких как метод машинного обучения [14–17]. Технологию NIR все чаще используют для интерактивного анализа, мониторинга и помощи при управлении такими процессами нефтепереработки, как крекинг нафты и смешивание бензинов [18]. Кроме того, для мониторинга промышленных потоков и процессов в ближнем инфракрасном диапазоне было предложено дополнительное применение NIR-спектроскопии через интегрированные волоконно-оптические сети, микроспектроскопию комбинационного рассеяния с Фурье-преобразованием [19] и релаксометрию протонного ЯМР [20]. Ученые выполнили ряд исследований по быстрому прогнозированию свойств нафты и предложили множество методов моделирования для автономного определения (в режиме онлайн) свойств нафты в лабораторных условиях.

В то же время нафта представляет собой сложную гидрогенизированную нефть, характеризующуюся большим разнообразием внутреннего строения, включая распределение числа атомов

углерода, молекулярную структуру, температуру кипения, содержание парафинов, изопарафинов, олефинов, нафтенов и ароматических соединений (PIONA). Свойства нефти и ее компонентов меняются в зависимости от свойств нефти, технологии переработки и условий эксплуатации оборудования. Более того, производственная среда процесса нефтепереработки динамична и изменчива. Температура и скорость нефти, подаваемой по трубопроводу, варьируются; кроме того, нефть может содержать некоторые примеси. Можно предсказать, что спектральный пик нефти в ближнем инфракрасном диапазоне будет большим, а это может привести к серьезному перекрытию и избыточности данных спектрального шума.

Режим пропускания NIR является весьма перспективным для комплексной оценки качества образца, если может быть получена и хорошо обработана спектральная информация. Одним из основных требований для интерактивной системы обнаружения является сбор спектров пропускания с высоким соотношением сигнал/шум. Для корреляции спектральных изменений с изменениями состава или свойств анализируемого соединения, обычно следует предварительно обработать спектральные данные образцов, чтобы улучшить возможности прогнозирования и повысить надежность построенных моделей. До настоящего времени опубликовано лишь несколько исследований по применению NIR-анализа для быстрого интерактивного измерения физических и химических параметров нефти в реальных заводских условиях. Данное исследование направлено на изучение использования NIR-спектроскопии с датчиком пропускания и разработки NIR-моделей в сочетании с хемометрикой с целью кратковременного и экономически эффективного прогнозирования свойств нефти для обеспечения быстрого анализа в режиме онлайн. Для анализа эффекта интерактивного прогнозирования свойств нефти были объединены различные методы предварительной обработки NIR-спектра и различные методы моделирования для разработки прогнозных моделей.

ЭКСПЕРИМЕНТЫ И МЕТОДЫ

Образцы нефти. Образцы нефти в течение последних нескольких лет отбирали из подающего

трубопровода печи крекинга этилена на нефтехимическом предприятии, расположенном на востоке Китая. Они представляли собой смесь прямогонной нефти, риформинг-нафты и гидрогенизированной нефти, полученных из нефти после ее переработки методами атмосферной и вакуумной перегонки, каталитического риформинга и гидрокрекинга соответственно. Пробу объемом около 100 мл непрерывно отбирали в виде капель нефти из нефтепровода с помощью автоматического пробоотборника; время отбора проб составляло 30 мин. Частота пробоотбора зависела от изменения свойств нефти, перерабатываемой перегонной установкой, и от условий эксплуатации указанного оборудования. Ожидалось, что это приведет к явным различиям в свойствах различных образцов нефти, отбираемых каждые 2–3 дня. Плотность нефти составляла 620–650 г·см⁻³, нефть содержала большое количество углеводородных соединений, таких как C₄–C₁₀, и малое количество соединений серы и азота.

Характеристика жидкого сырья по диапазону дистилляции и содержанию PIONA имеет высокую исследовательскую и прикладную значимость для управления процессом крекинга этилена и его оптимизации. Диапазон дистилляции определяли стандартными методами испытаний Американского общества по испытаниям и материалам (ASTM) – D86. Анализ PIONA широко используют в области анализа нефти благодаря его качественной и количественной точности и большому объему информации. Газовая хроматография является важным способом определения состава и функциональных групп углеводородных мономеров нефти. Сотни компонентов нефти были разделены в зависимости от их температуры кипения на неполярной хроматографической капиллярной колонке высокого разрешения, при этом определенное количество соединений ассоциировалось с обнаруженными пиками. Содержание PIONA в нефти определяли методом лабораторного анализа по стандартной методике испытаний SH/T 0714-2002 с использованием газового хроматографа Agilent с размером колонки 50 м × 200 мкм × 0.5 мкм. Эксперименты проводились в следующих условиях: температура на входе для отбора проб составляла 250°C, коэффициент разделения – 280 : 1, нагрев осуществляли по следующему протоколу: начальная температура – 35°C, продолжительность нагрева – 10 мин, ско-

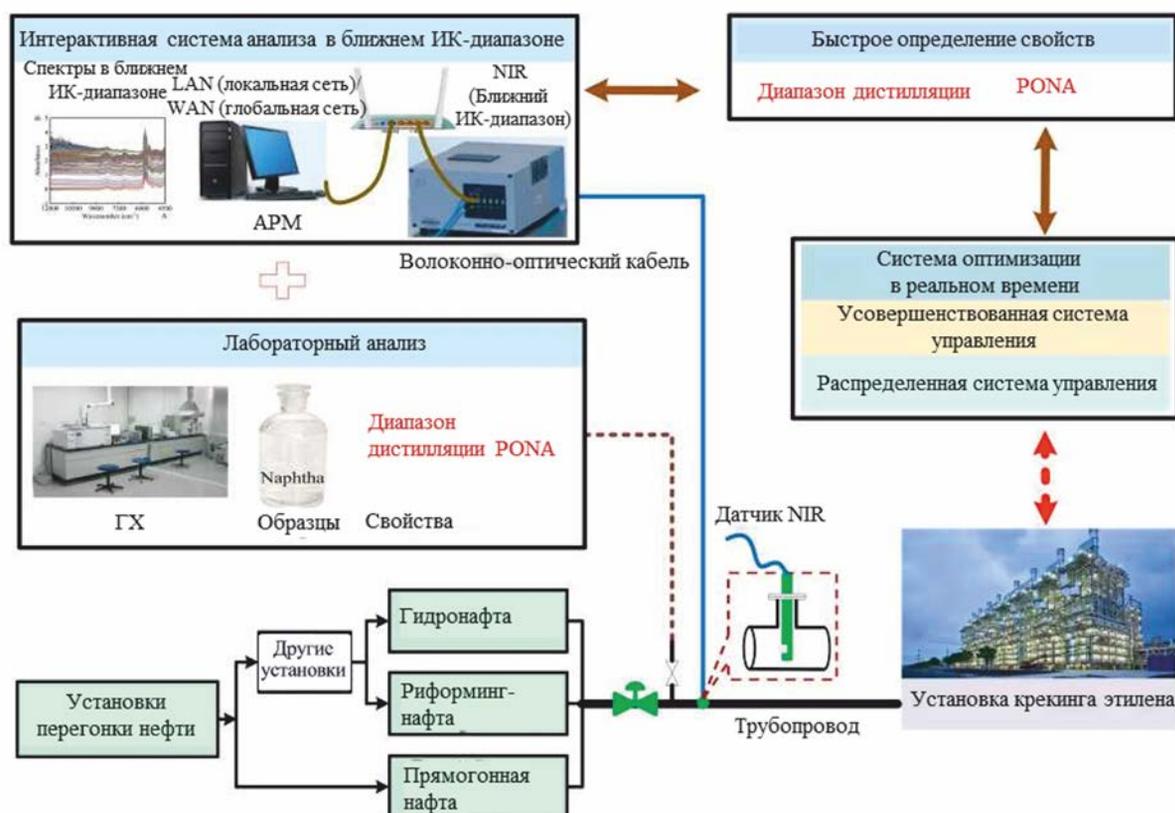


Рис. 1. Схема отбора проб нефти и NIR-измерений в режиме онлайн.

рость нагрева – $0.5^{\circ}\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$ до 60°C и $2^{\circ}\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$ до 180°C , температура пламенно-ионизационного детектора – 300°C , скорость потока H_2 – $35\text{ мл}\cdot\text{мин}^{-1}$, а скорость потока воздуха – $400\text{ мл}\cdot\text{мин}^{-1}$.

Интерактивное устройство обнаружения в ближнем инфракрасном диапазоне спектра. Измерения пропускания (оптический путь 1.0 мм) нефти, текущей по трубопроводу, осуществляли погружным волоконно-оптическим датчиком, вставленным в верхнюю часть трубопровода. Для регистрации NIR-спектра образца с помощью программного обеспечения OPUS-NT, полученный через датчик сигнал направляли в интерактивный NIR-спектрометр, установленный на расстоянии 30 м и соединенный с компьютером. Сканированные значения длины волны находились в диапазоне от 4500 до $12\ 000\text{ см}^{-1}$. Образцы нефти, транспортируемые по трубопроводу в период отбора проб, хранились при температуре примерно $10\text{--}25^{\circ}\text{C}$. В течение 30-минутного периода отбора проб получали

15 NIR -спектров нефти с 32 сканами накопления для каждого спектра с интервалами 20 мин . NIR-спектр образца, использованного для моделирования, строили в среднем на основе 15 -ти спектров для обеспечения спектральной воспроизводимости. Схематическое изображение системы отбора проб нефти и интерактивной системы NIR-измерений представлено на рис. 1. Данные, обработанные компьютером, и модели на их основе могут быть отправлены в распределенную систему управления, расширенную систему управления, систему оптимизации в реальном времени и т.д.

Метод предварительной обработки спектральных данных. В большинстве случаев фоновая информация (или шум) необработанных спектральных данных, отклонения и систематическая погрешность, вызванные несовершенством спектрометров, могут влиять на исходные спектры. Следовательно, для уменьшения воздействия на характеристики разработанных моделей прогнози-

вания любых помех необходима предварительная обработка исходных спектральных данных [19]. В настоящем исследовании изучалась пригодность этих методов с использованием некоторых методов предварительной спектральной обработки, таких как сглаживание Савицкого–Голея (SG), среднеквадратическое отклонение случайной величины с нормальным распределением (SNV), коррекция базовой линии (BC) и первая производная (FD).

Сглаживающая фильтрация является широко используемым методом предварительной обработки для спектрального анализа. Этот метод может улучшить спектральную гладкость, уменьшить шумовые помехи и выбрать различную ширину окна и порядок полиномиального аппроксимирования. Метод SNV также используют для приведения данных разных представлений к одному и тому же масштабу путем повторной настройки значения каждого измерения таким образом, чтобы конечный вектор данных попадал в интервал $[0, 1]$ или $[-1, 1]$ (1):

$$X_{\text{norm}} = \frac{X - X_{\min}}{X_{\max} - X_{\min}}, \quad (1)$$

где X_{norm} – нормализованные данные; X – необработанные исходные данные; X_{\min} и X_{\max} – минимальное и максимальное значения необработанных данных.

Для метода BC спектр разбивают на несколько равных частей по длинам волн и используют ширину каждой части в качестве ширины окна для анализа. Значения, отображаемые в каждом окне, обрабатывают в соответствии с типом измеряемого спектра. Точки собственных значений в каждом окне соединяют прямой линией, а соединяющую кривую аппроксимируют приближенной линейной зависимостью. Точки, не соответствующие аппроксимированной кривой, считают недействительными и игнорируют. Кроме того, получают базовую функцию, а разницу между исходными спектральными данными и базовыми данными представляют как скорректированные спектральные данные.

Дифференцирование, которое также обычно используют для предварительной обработки спектра, может увеличить спектральную разницу, устранить дрейф базовой линии и улучшить спектральное

разрешение. Для обработки спектральных данных чаще всего применяют производные первого или второго порядка. При применении производной первого порядка можно удалить постоянную базовую линию, а использование производной второго порядка может удалить базовую линию в виде линейной функции; производные более высокого порядка используют редко. Существует ряд алгоритмов дифференцирования. В качестве примера рассмотрим метод дифференцирования Савицкого–Голея. Суть этого метода, также как и метода сглаживания SG, заключается в получении нескольких локальных сегментов всего спектра посредством перемещения окна, а затем – полиномиальных параметров путем аппроксимации каждого сегмента к полиномиальной функции. Вычисляют производную подобранной функции в точке центральной длины волны. Стратегия перемещения окна позволяет получить производные центральной длины волны всех малых участков спектра.

Для исследования использовали сглаживающий фильтр метода SG обработки NIR-спектров, объединенный с другими методами обработки сглаженных данных и, таким образом были сформированы различные методы предварительной обработки.

Метод моделирования. Для построения регрессионной модели на базе основных компонентов скрининга использовали метод регрессии основных компонентов (PCR). Анализ основных компонентов – это классический метод многомерного статистического анализа, который для уменьшения размерности данных может преобразовать несколько перекрестно коррелированных переменных в несколько некоррелированных переменных, а именно в основные компоненты (PC). Метод PCR реализуется в четыре этапа. Целью калибровки является нахождение зависимости между оценками и истинными концентрациями каждого соединения в смеси, которая описывается следующим уравнением (2) [22]:

$$y = T\hat{f}, \quad (2)$$

где y – известное свойство спектра смеси; T – оценка; \hat{f} – вектор-столбец, представляющий собой оцененный коэффициент регрессии, длина которого равна количеству основных компонентов.

Значение $\hat{\mathbf{r}}$ можно оценить по известным значениям \mathbf{y} и \mathbf{T} (3):

$$\hat{\mathbf{r}} = \mathbf{T}^+ \mathbf{y}, \quad (3)$$

где \mathbf{T}^+ – транспонирование оценки \mathbf{T} .

PCR-аппроксимацию вектора свойств $\mathbf{y}_{(\text{PCR})}$ вычисляют по уравнению (4):

$$\mathbf{y}_{(\text{PCR})} = \mathbf{T}\mathbf{T}^+ \mathbf{y}. \quad (4)$$

Если имеется множество представляющих интерес соединений, вектор \mathbf{y} можно расширить до матрицы, в которой каждый столбец соответствует соединению (5):

$$\mathbf{Y} = \mathbf{T}\mathbf{R}, \quad (5)$$

где \mathbf{R} – набор векторов-столбцов $\hat{\mathbf{r}}$.

Метод частичных наименьших квадратов (PLS). Метод PLS является одним из самых перспективных методов многомерной калибровки и широко используется благодаря его нечувствительности к коллинеарным переменным и к большому количеству переменных. Основная идея алгоритма PLS заключается в том, что система управляется несколькими скрытыми переменными, и этими переменными может быть описана модель PLS. Метод PLS позволяет объяснить взаимосвязь между спектральными данными и представляющими интерес свойствами извлечением небольшого количества скрытых переменных (LV), отражающих исходную независимую информацию [23]. PLS-анализ может быть выполнен с использованием всех калибровочных спектров в представляющей интерес области. Скрытые переменные (LV) фиксируют максимальную ковариантность между эталонными данными и записанным спектром. Модели PLS были разработаны для создания математической модели корреляции между свойствами нефти и спектральными данными ближнего инфракрасного диапазона. Математическая корреляционная модель этого метода показана в уравнении (6):

$$\mathbf{y}_{\text{pre}} = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \dots + \beta_i x_i, \quad (6)$$

где \mathbf{y}_{pre} – свойство прогнозирования; x_i – параметр модели; β_i – оптическая плотность точки спектра с i -м волновым числом.

Оценка точности модели. Во время построения модели прогнозирования для разработки калибровочной модели образцы соответствующего набора данных выбирают случайным образом, а оставшиеся образцы используют для тестирования характеристик модели. Калибровочные модели, основанные на подмножестве калибровок, оценивают посредством перекрестной калибровки. Для оценки моделей NIR обычно используют среднеквадратические ошибки (RMSE) и коэффициент детерминации (R^2) наборов калибровки или прогнозирования. Чем меньше значения RMSE, тем выше точность. Чем ближе значение R^2 к 1, тем лучше характеристики модели. Точность прогнозирования композиционных данных с использованием такой модели оценивают по вышеупомянутым показателям эффективности. Тем не менее, для большинства приложений в нефтеперерабатывающей промышленности обычно требуется, чтобы абсолютная и/или относительная погрешность прогнозирования свойств нефти попадала в определенный диапазон.

В данном исследовании для оценки точности модели прогнозирования использовались относительные ошибки предсказанных и измеренных значений NIR. Точность была рассчитана для наборов прогнозов по уравнению (7):

$$\delta = \left| \frac{\mathbf{y}_{\text{pre}} - \mathbf{y}_{\text{real}}}{\mathbf{y}_{\text{real}}} \right| \times 100, \quad (7)$$

где δ – относительная ошибка, характеризующая качество результатов при использовании модели прогнозирования; \mathbf{y}_{pre} – прогнозируемое значение; \mathbf{y}_{real} – измеренное значение.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Предварительная обработка образца. После удаления аномальных результатов измерений было получено 160 наборов данных (100 случайных групп использовались в качестве калибровочного набора, а остальные данные – в качестве тестового набора). Диапазон свойств и их средние значения

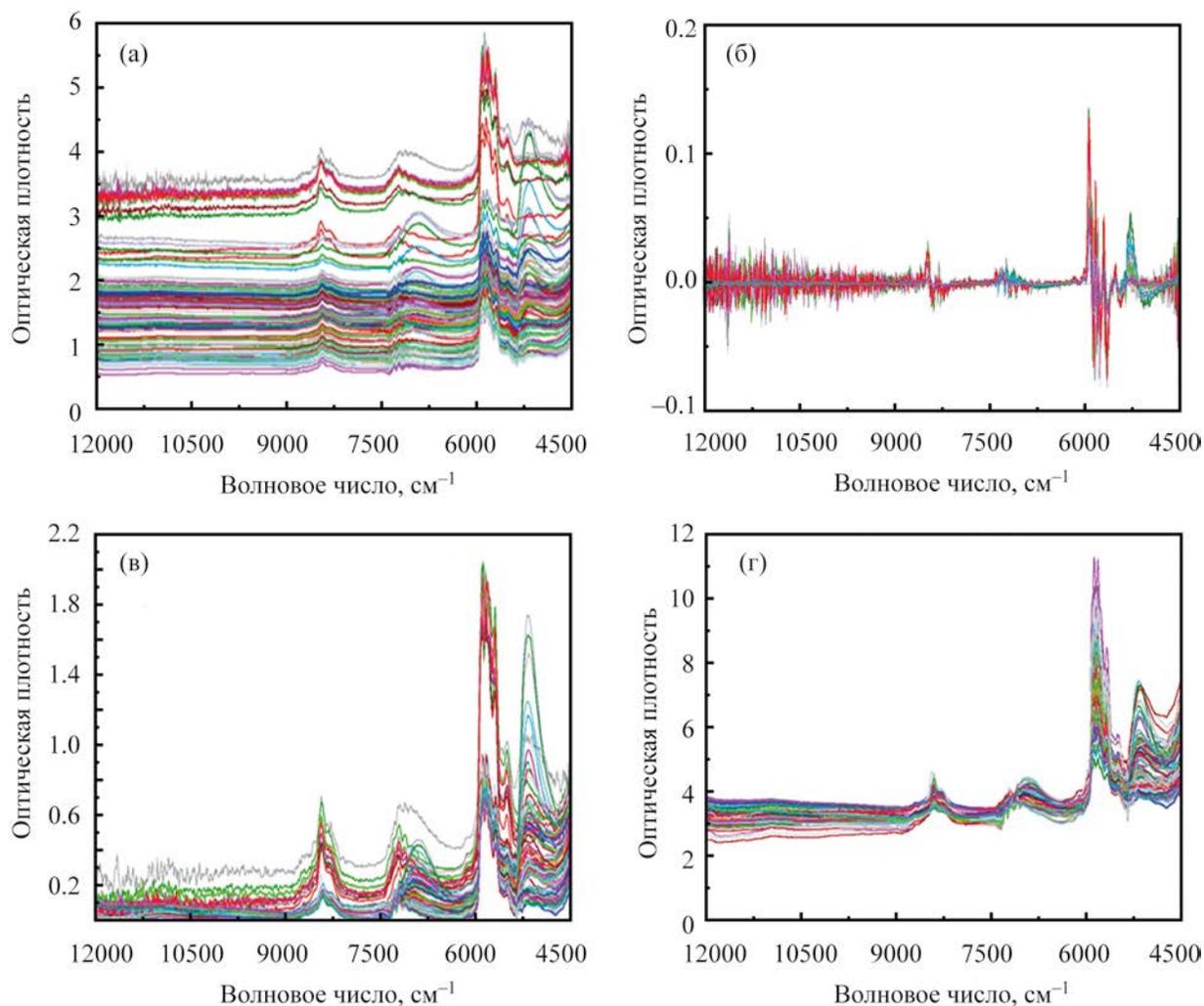


Рис. 2. Предварительная обработка NIR-спектра различными методами: а – необработанный спектр; б – спектр, предварительно обработанный методами SG-FD; в – спектр, предварительно обработанный методами SG-BC; г – спектр, предварительно обработанный методами SG-SNV.

были рассчитаны для полного набора данных, подмножества калибровки и подмножества прогнозирования, чтобы получить пригодные диапазон и распределение образцов как в подмножестве калибровки, так и в подмножестве прогнозирования.

Сравнение методов предварительной обработки NIR-спектра. Некоторая случайная информация, содержащаяся в полученных исходных спектрах, оказалась непригодной для построения надежных моделей, поэтому было изучено влияние предварительной обработки данных методом SG в сочетании с методами FD, BC и SNV на

спектральные данные анализируемых образцов. Спектры, полученные до и после такой предварительной обработки, представлены на рис. 2. Видно, что необработанные спектры имеют значительный случайный шум, поэтому их необходимо предварительно обработать для исключения нежелательных помех. При использовании методов SG-FD и SG-SNV можно сделать исходную спектральную интенсивность более плотной по сравнению с методом SG-BC, при этом также улучшаются пиковые свойства предварительно обработанных спектров, что позволяет предположить, что эти методы более эффективны в отношении снижения шума,

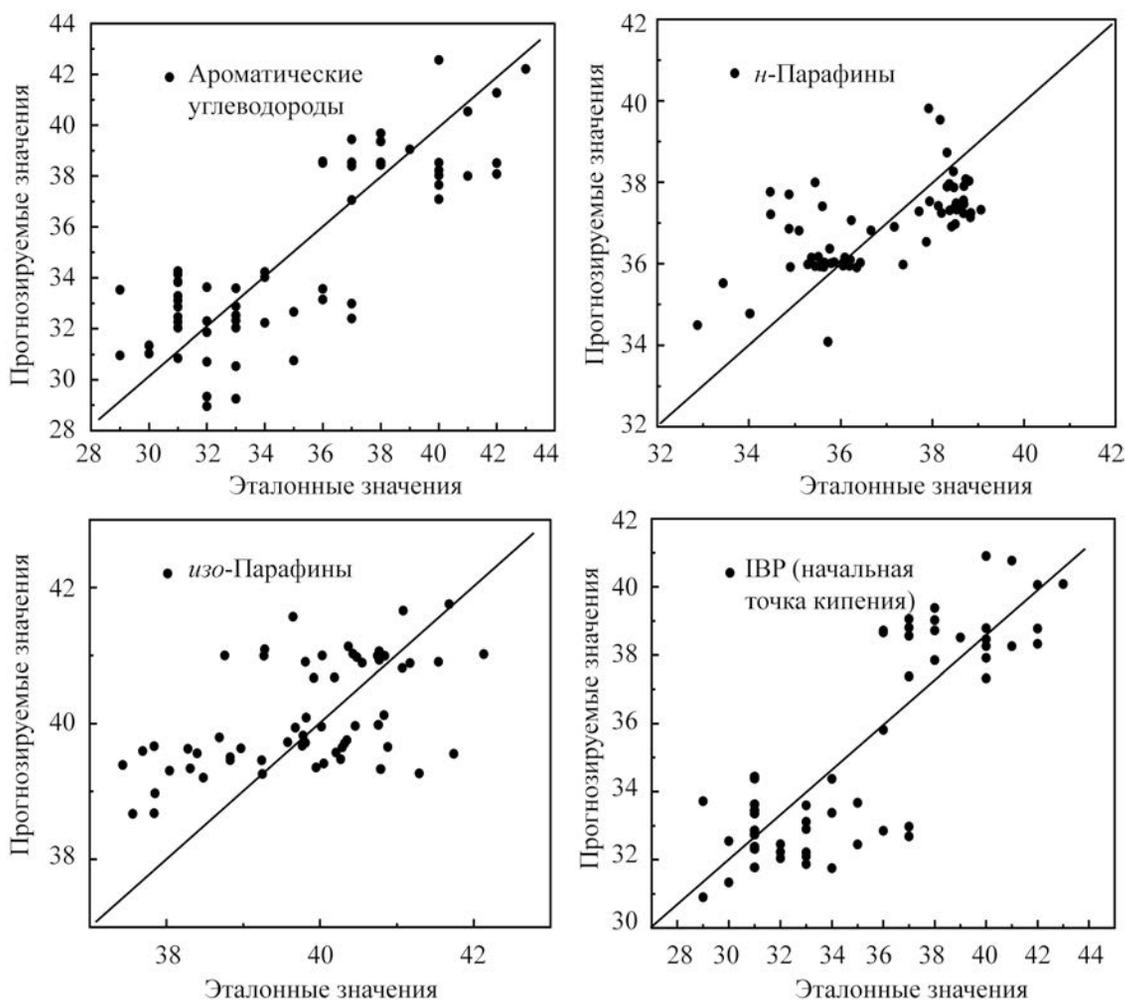


Рис. 3. Прогностический эффект моделей BG-BC и PCR в отношении начальной температуры кипения (IBP) и содержания *изо*-парафинов, *n*-парафинов и ароматических соединений.

сдвига сигнала и рассеяния света в исходных спектрах нефти.

Выбор длины волны. Учитывая, что в данных спектра образцов нефти слишком много выборок для сравнения переменных (длин волн), предварительно обработанные спектральные данные были сегментированы и смоделированы (сегмент за сегментом) с последующей оценкой качества модели. Для моделирования методом ступенчатой регрессии был выбран диапазон с высокой точностью модели, затем были выбраны длины волн в качестве переменных для повышения робастной устойчивости модели и надежности ее прогнозов. После стандартизации спектральных данных по ста образцам был проанализирован результат мо-

делирования с помощью метода PLS путем выбора различных волновых чисел. Для дальнейшей оптимизации переменных (длин волн) использовали метод ступенчатой регрессии до тех пор, пока не добивались соответствия значений RMSE и R^2 моделей установленным требованиям. Наконец, для разработки моделей прогнозирования были выбраны обработанные спектральные данные в диапазоне $4800\text{--}6800\text{ см}^{-1}$, который охватывает типичные длины волн, относящиеся к критическим химическим связям, и содержит основные характеристические пики.

Разработка модели NIR с использованием метода регрессии основных компонент. Для построения модели после предварительной обра-

Таблица 1. Средняя относительная ошибка модели прогнозирования методом PCR, построенной для тестового набора данных различными методами предварительной обработки

Свойство		Метод		
		SG-FD	SG-BC	SG-SNV
Диапазон дистилляции	IBP (начальная температура кипения)	5.04	5.50	6.39
	10% Температура фракционирования	4.42	4.74	5.51
	30% Температура фракционирования	3.63	3.92	4.10
	50% Температура фракционирования	2.87	2.94	3.27
	70% Температура фракционирования	2.73	2.97	2.84
	90% Температура фракционирования	2.87	2.90	2.59
	95% Температура фракционирования	1.91	1.95	1.78
	IBP (конечная температура кипения)	1.13	1.14	1.04
Состав группы	Алканы	2.13	2.20	2.31
	<i>n</i> -Парафины	2.75	9.13	3.30
	<i>изо</i> -Парафины	2.18	2.03	2.05
	Ароматические углеводороды	7.47	7.65	7.72
	Нафтены	7.20	7.53	7.58

ботки методами SG-FD, SG-BC и SG-SNV был исследован прогностический эффект от использования метода PCR для таких параметров, как температура кипения и содержание PIONA. Эффективность моделей прогнозирования, разработанных в сочетании с методом SG-BC для калибровочного набора, оцененных в отношении начальной температуры кипения (IBP) и содержания *изо*- и *n*-парафинов и ароматических соединений, показана на рис. 3. Горизонтальные и вертикальные оси графиков представляют фактические и прогнозируемые значения свойств нефти соответственно. Диагональная линия на графике является целевой линией. Чем ближе точки к целевой линии, тем лучше прогнозирующий эффект модели. Модели, полученные методом PCR в сочетании со сглаживанием SG и коррекцией базовой линии в качестве предварительной обработки, продемонстрировали хороший прогностический эффект для калибровочного набора.

Кроме того, модели прогнозирования свойств нефти оценивались с использованием тестового набора для изучения влияния различных сочетаний методов PCR-моделирования и вышеупомянутых методов предварительной обработки. Средние относительные ошибки между прогнозируемым значением каждой модели и фактическим значением рассчитывались в соответствии с уравнением (7).

Результаты представлены в табл. 1. Метод предварительной обработки, сочетающий подходы SG и FD, продемонстрировал значительное преимущество в сочетании с методом PCR-моделирования; при этом результаты прогнозирования большей части свойств показали меньшие относительные ошибки. Метод предварительной обработки SG-SNV продемонстрировал некоторые преимущества в отношении определенных свойств, тогда как метод предварительной обработки SG-BC оказался менее эффективным по сравнению с двумя другими методами.

Разработка NIR-модели методом частичных наименьших квадратов. После предварительной обработки исходных данных NIR-спектров методами SG-FD, SG-BC и SG-SNV были построены модели прогнозирования NIR с использованием метода PLS. Точность NIR-моделей проверяли с помощью как калибровочных, так и тестовых наборов. Примеры прогнозирования с использованием NIR-моделей в отношении таких параметров, как IBP, 10%-ная температура фракционирования, содержание *n*-парафинов и *изо*-парафинов, показаны на рис. 4. Метод PLS оказался приемлемым для моделирования после предварительной обработки спектра методами сглаживания Савицкого-Голея и коррекции базовой линии (BC). Эти модели продемонстрировали хорошие прогностические эф-

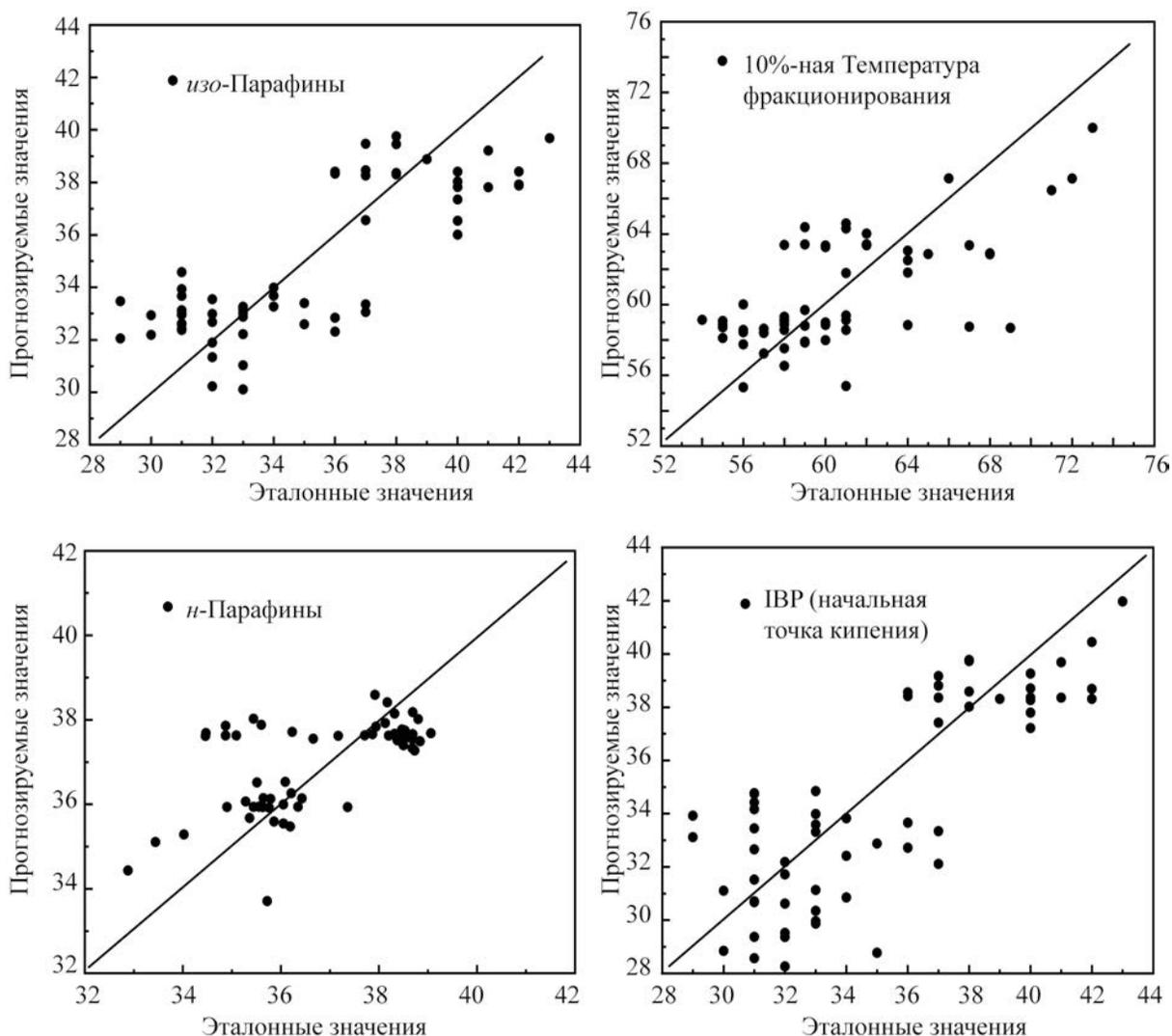


Рис. 4. Прогнозирующий эффект моделей, построенных с помощью подходов PLS и SG-BC для калибровочного набора.

факты на ста наборах калибровочных данных, что было подтверждено близостью прогнозируемых значений к эталонным (значениям, полученным в результате лабораторного анализа). Результаты изучения других методов предварительной обработки позволили сделать аналогичные выводы.

На следующем этапе исследования сравнили средние относительные ошибки прогноза 14 параметров нефти, полученных методом PLS в сочетании с методами предварительной обработки SG-FD, SG-BC или SG-SNV для тестового набора, которые приведены в табл. 2. Сочетание методов PLS и SG-FD обеспечило наилучший прогнозирующий эффект, за ним следовало PLS-SG-SNV, а

наименее эффективным оказалось сочетание методов PLS-SG-BC. В случае использования моделей PLS-SG-BC допустимые средние относительные ошибки прогнозируемых свойств нефти (особенно температуры фракционирования) для тестового набора составляли 1–5%. Возможные объяснения сравнительно высоких средних относительных погрешностей некоторых свойств, например, содержания нафтенов сводились к следующему:

- 1) неправильный выбор длины волны приводит к низкой точности разработанной модели;
- 2) данные NIR, собранные на заводе, были неточными, что привело к смешиванию необработанных спектральных данных с обильными помехами;

Таблица 2. Средняя относительная ошибка модели прогнозирования методом PLS в ближнем инфракрасном диапазоне, построенной с использованием различных методов предварительной обработки тестового набора параметров

Свойство		Метод		
		SG-FD	SG-BC	SG-SNV
Диапазон дистилляции	IBP (начальная температура кипения)	5.04	4.98	6.35
	10% Температура фракционирования	4.43	4.81	5.50
	30% Температура фракционирования	3.76	4.13	4.48
	50% Температура фракционирования	2.86	2.94	3.41
	70% Температура фракционирования	2.73	3.03	2.97
	90% Температура фракционирования	2.89	2.97	2.33
	95% Температура фракционирования	1.89	1.69	1.57
	IBP (конечная температура кипения)	1.13	1.20	1.09
Состав группы	Алканы	2.11	2.18	2.31
	<i>n</i> -Парафины	2.73	2.42	2.52
	<i>изо</i> -Парафины	2.17	2.02	1.90
	Ароматические углеводороды	7.43	7.62	7.74
	Нафтены	7.05	7.41	7.57

3) выбранные методы предварительной обработки или моделирования не были лучшим вариантом для этих параметров свойств, что привело к неудовлетворительным результатам.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для удовлетворения спроса на высококачественную нефть, используемую для производства этилена, были одновременно разработаны оптимальные модели прогнозирования диапазона дистилляции и группового состава нефти на основе NIR-спектров, собранных интерактивной системой измерения спектра полного пропускания. Необработанные усредненные спектры пропускания, полученные от более чем 160 различных образцов нефти, были схожими и содержали большой объем исходной информации. Для исследования влияния интерактивного прогнозирования с использованием NIR-моделей на свойства нефти различные методы предварительной обработки (SG-FD, SG-BC, SG-SNV) были объединены с методами моделирования (PCR и PLS). Различные методы предварительной обработки оказывали несколько отличное влияние на точность модели. Метод SG-FD обеспечил наилучшие результаты прогнозирования, хотя и без существенных преимуществ по сравнению с

остальными методами. В случае использования одного и того же метода предварительной обработки относительные ошибки моделей, разработанных методом PLS, были немного ниже, чем у моделей, разработанных методом PCR, следовательно, эта комбинация может обеспечить приемлемые модели прогнозирования свойств нефти. Средние относительные погрешности прогнозируемых свойств нефти, особенно точек температуры фракционирования для тестового набора, в основном составляли 1–5%, т.е. были приемлемыми.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа была проведена при поддержке Национальной программы ключевых исследований и разработок Китая (2022YFB3305900), Национального фонда естественных наук Китая (61973124, 62373155), Основной программы Инновационной лаборатории Цинъюань (грант № 00122002) и Программы внедрения научных талантов в университеты (проект 111) в рамках гранта B17017.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Jian Long, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3221-309X>

Chen Fan, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2588-2516>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang S., Wang S., Xu Q. Emission constrained dynamic scheduling for ethylene cracking furnace system // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2017. V. 56. № 5. P. 1327–1340. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b02822>
2. Gu H., Li J., Mu P., Zhu Q. Improving the operational efficiency of ethylene cracking integrated with refining by molecular management // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2020. V. 59. № 29, P. 13160–13174. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c01705>
3. Zhao C., Liu C., Xu Q. Dynamic scheduling for ethylene cracking furnace system // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2011. V. 50. № 21. P. 12026–12040. <https://doi.org/10.1021/ie200318p>
4. Trichard F., Forquet V., Gilon N., Lienemann C.P., Baco-Antonioli F. Detection and quantification of sulfur in oil products by laser-induced breakdown spectroscopy for on-line analysis // *Spectrochim. Acta, Part B.* 2016. V. 118. P. 72–80. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2016.02.001>
5. Wang K., Du W., Long J. Near-infrared wavelength-selection method based on joint mutual information and weighted bootstrap sampling // *IEEE Trans. Ind. Inf.* 2020. V. 16. № 9. P. 5884–5894. <https://doi.org/10.1109/TII.2020.2972351>
6. Santos F.D., Santos L.P., Cunha P.H.P., Borghi F.T., Romão W., de Castro E.V.R., de Oliveira E.C., Filgueiras P.R. Discrimination of oils and fuels using a portable NIR spectrometer // *Fuel.* 2021. V. 283. P. 118854. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118854>
7. Joshi N.B., Mullins O.C., Jamaluddin A., Creek J., McFadden J. Asphaltene precipitation from live crude oil // *Energy Fuels.* 2001. V. 15. № 4. P. 979–986. <https://doi.org/10.1021/ef010047i>
8. Barreira F.R., Reis L.G., Nunes R.d.C.P., Filipakis S.D., Lucas E.F. Asphaltenes precipitation onset: Influence of the addition of a second crude oil or its asphaltene fractions (C3I and C5I) // *Energy Fuels.* 2018. V. 32. № 10. P. 10391–10397. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b01749>
9. Wang K., He K., Du W., Long J. Novel adaptive sample space expansion approach of NIR model for in-situ measurement of gasoline octane number in online gasoline blending processes // *Chem. Eng. Sci.* 2021. V. 242, p. 116672. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2021.116672>
10. Long J., Jiang S. Y., Liu T. B., Wang K., He R. C., Zhao L. Modified hybrid strategy integrating online adjustable oil property characterization and data-driven robust optimization under uncertainty: Application in gasoline blending // *Energy Fuels.* 2022. V. 36. № 12. P. 6581–6596. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.2c00195>
11. Long J., Jiang S. Y., He R. C., Zhao L. Diesel blending under property uncertainty: A data-driven robust optimization approach // *Fuel.* 2021. V. 306. P. 121647. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.121647>
12. Chen M., Khare S., Huang B., Zhang H., Lau E., Feng E. Recursive wavelength-selection strategy to update near-infrared spectroscopy model with an industrial application // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2013. V. 52. № 23. P. 7886–7895. <https://doi.org/10.1021/ie4008248>
13. Yu H., Du W., Lang Z.Q., Wang K., Long J. A Novel integrated approach to characterization of petroleum naphtha properties from near-infrared spectroscopy // *IEEE Trans. Instrum. Meas.* 2021. V. 70. P. 1–13. Art. № 2510413. <https://doi.org/10.1109/TIM.2021.3077659>
14. Wang S., Liu S., Zhang J., Che X., Wang Z., Kong D. Feasibility study on prediction of gasoline octane number using NIR spectroscopy combined with manifold learning and neural network // *Spectrochim. Acta, Part A.* 2020. V. 228. P. 117836. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2019.117836>
15. Wang X., Yang K., Kalivas J.H. Comparison of extreme learning machine models for gasoline octane number forecasting by near-infrared spectra analysis // *Optik.* 2020. V. 200. P. 163325. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2019.163325>
16. Correa Gonzalez S., Kroyan Y., Sarjovaara T., Kiiski U., Karvo A., Toldy A.I., Larmi M., Santasalo-Aarnio A. Prediction of gasoline blend ignition characteristics using machine learning models // *Energy Fuels.* 2021. V. 35. № 11. P. 9332–9340. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c00749>
17. He K., Zhong M., Fang J., Li Y. Biased minimax probability machine-based adaptive regression for online analysis of gasoline property // *IEEE Trans. Ind. Inf.* 2020. V. 16. № 4. P. 2799–2808. <https://doi.org/10.1109/TII.2019.2945001>
18. Li J., Chu X. Rapid determination of physical and chemical parameters of reformed gasoline by near-infrared (NIR) spectroscopy combined with the Monte Carlo virtual spectrum identification method // *Energy Fuels.* 2018. V. 32. № 12. P. 12013–12020. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b00854>
19. Кунцов А.Х., Арбузова Т.В. Исследование тяжелых фракций нефти методом Фурье-спектроскопии КР ближнего ИК-диапазона // *Нефтехимия.* 2011. Т. 51. № 3. С. 214–222. EDN NWCMOB

- [Kuptsov A.K., Arbuzova T.V. A study of heavy oil fractions by Fourier-transform near-infrared Raman spectroscopy // *Petrol. Chemistry*. 2011. V. 51. № 3. P. 203–211. <https://doi.org/10.1134/S0965544111020083>].
20. Kashaev R.S. Structural–dynamic phase transitions in petroleum disperse systems // *Petrol. Chemistry*. 2019. V. 59. № 2. P. 143–150. <https://doi.org/10.1134/S0965544119020087>
21. Huang Y., Dong W., Chen Y., Wang X., Luo W., Zhan B., Liu X., Zhang H. Online detection of soluble solids content and maturity of tomatoes using Vis/NIR full transmittance spectra // *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*. 2021. V. 210. P. 104243. <https://doi.org/10.1016/j.chemolab.2021.104243>
22. Hosani E.A., Meribout M., Al-Durra A., Al-Wahedi K., Teniou S. A new optical-based device for online black powder detection in gas pipelines // *IEEE Trans. Instrum. Meas.* 2014. V. 63. № 9. P. 2238–2252. <https://doi.org/10.1109/TIM.2014.2308985>
23. Haghi R.K., Yang J., Tohidi B. Fourier transform near-infrared (FTNIR) spectroscopy and partial least-squares (PLS) algorithm for monitoring compositional changes in hydrocarbon gases under *in situ* pressure // *Energy Fuels*. 2017. V. 31. № 9. P. 10245–10259. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b01677>

ГИДРОДЕЦИКЛИЗАЦИЯ НАФТЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ НА ИРИДИЕВЫХ ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ

© 2023 г. Л. Г. Мамян¹, А. А. Садовников¹, О. В. Арапова¹, А. Л. Максимов¹, Е. Р. Наранов^{1,*}

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

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

Поступила в редакцию 30 августа 2023 г.

После доработки 7 ноября 2023 г.

Принята к публикации 4 декабря 2023 г.

Исследован процесс гидродециклизации декалина на цеолитсодержащих катализаторах. Полученные катализаторы охарактеризованы комплексом физико-химических методов анализа (ПЭМ, РЭМ, низкотемпературная адсорбция–десорбция азота, ²⁷Al ЯМР, РФЭС); установлено, что структура цеолита существенным образом влияет на процесс гидродециклизации углеводородов. Процесс гидродециклизации протекает через изомеризацию одного из колец, после чего происходит раскрытие кольца. Введение иридия в состав катализатора способствует получению разветвленных углеводородов. При исследовании процесса гидродециклизации в диапазоне температур 300–400°C и начальном давлении водорода 50 атм, установлено, что наибольшей активностью обладает катализатор состава Ir/BEA. Для декалина степень дециклизации при 350°C составила более 50%.

Ключевые слова: гидрирование, гидродециклизация, иридий, цеолиты, нафтенy

DOI: 10.31857/S0028242123050088, **EDN:** RZUCWC

Потребление жидких топлив в транспортном секторе продолжает увеличиваться с начала промышленной революции и до наших дней, что обуславливает потребность продукта с постоянно улучшающимися качествами как топлива, так и сырья в современных нефтеперерабатывающих производствах [1]. Общемировое потребление сырой нефти в период с 2015 по 2019 гг. выросло с 95 до более 100 млн баррелей в день (Мб/день). Из них до 60% приходится на транспортный сектор экономики [2]. По прогнозам, использование сырой нефти достигнет своего пика к 2025 г. из-за интенсивного развития технологий возобновляемых источников энергии (таких как биомасса, солнечная, ветровая и водородная энергии).

Гидрирование нефтяных фракций – один из самых крупнотоннажных процессов в нефтепереработке [3–9]. Данный процесс включает в себя очистку углеводородов (УВ) от сернистых и азотистых соединений, а также удаление смолистых компонентов [10–13]. Увеличение цетанового чис-

ла (ЦЧ) дизельных топлив вследствие получения парафинов с сохранением числа атомов углерода в результате селективного раскрытия циклов нафтенy является альтернативным способом снижения уровня нафтенy в гидрированных фракциях и маслах. Данный способ представлен на схеме из работы [14]. Кроме того, раскрытие циклов нафтенy увеличивает объем продукта за счет постепенного снижения его плотности во время гидрирования сложных полиароматических соединений. Для продуктов гидрирования ароматических соединений в составе дизельных фракций в сочетании с раскрытием кольца может значительно улучшить качество топлив [14–24]. Изучение же раскрытия циклов нафтенy УВ затруднено вследствие конкурирующих реакций, таких как изомеризация и крекинг.

Количественный анализ промежуточных продуктов необходим для более глубокого понимания механизма раскрытия циклов нафтенy и разработки улучшенных катализаторов [15]. Хотя мо-

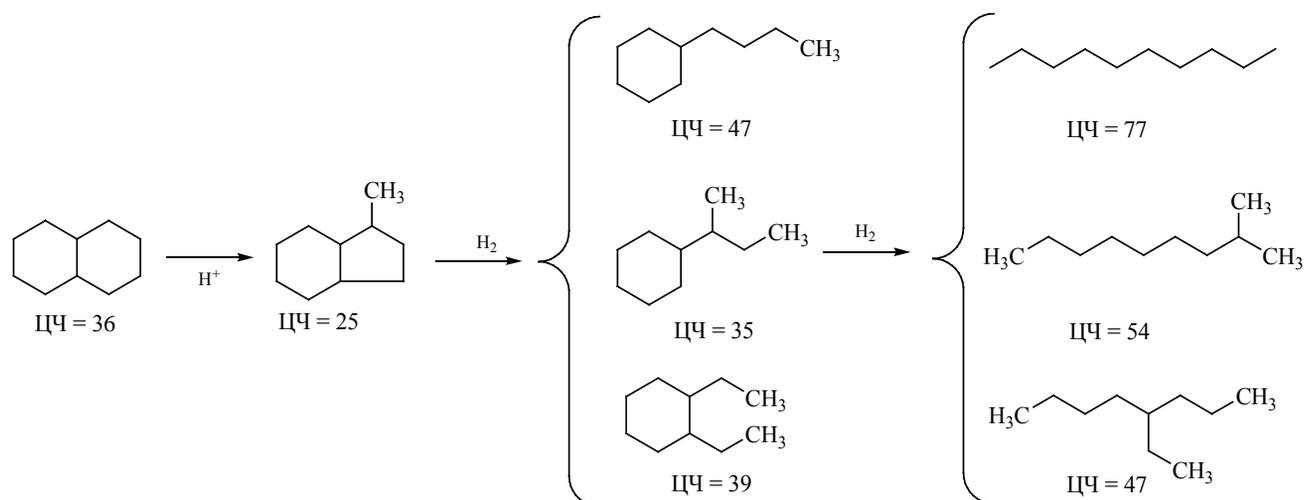


Схема. Зависимость значения цетанового числа (ЦЧ) от строения углеводородов C10 [14].

ноциклические нафтены, такие как метилциклопентан и метилциклогексан, не являются компонентами реальных дизельных смесей, исследования раскрытия их циклических структур могут дать ценную информацию. Например, изомеризация циклогексанового кольца полициклической молекулы приводит к получению компонентов, содержащих пятичленный цикл, например, метилциклопентана, тогда как гидрирование нафталина приводит к образованию тетралина [25]. Изучение механизмов раскрытия кольца таких молекул необходимо для понимания поведения более сложных молекул, таких как нафталин, тетралин, декалин и индан [21].

В настоящей работе был исследован процесс гидродециклизации декалина и тетралина как модельных соединений среднестиллятных нефтяных фракций на иридийсодержащих катализаторах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве компонентов катализаторов были использованы коммерческие цеолиты NH₄BEA (CP814E, Zeolyst, США), ZSM-5 (CBV3024E, Zeolyst, США), Y (CBV 400, Zeolyst, США), морденит (CBV 21A, Zeolyst, США), MCM-22 (ZR Catalyst CO, KHP), которые переводили в H-форму прокаливанием в течение 6 ч при 550°C. Введение иридия в пористый носитель осуществляли пропиткой по влагоемкости раствором H₂IrCl₆ (ч., ОАО «Аурат», Россия) в расчете на конечное со-

держание иридия в образцах 1.0 мас. %. После пропитки образцы были высушены и прокалены в муфельной печи при 400°C в течение 5 ч. После этого катализаторы были восстановлены в кварцевом реакторе при нагревании до 400°C в токе водорода.

Текстурные характеристики образцов определяли методом низкотемпературной адсорбции азота (77 К) с использованием прибора ASAP 2020 («Micromeritics», США). Перед анализом образцы вакуумировали 6 ч при 350°C. Удельная поверхность катализатора рассчитана по методу БЭТ при относительном парциальном давлении $P/P_0 = 0.2$; общий объем пор определен по методу ВЖН при относительном парциальном давлении $P/P_0 = 0.95$. Общий объем и диаметр пор определены по ветви адсорбции. Состав образцов анализировали методом атомно-абсорбционной спектроскопии на приборе PerkinElmer AAnalyst (CA).

Просвечивающие электронные микрофотографии (ПЭМ) образцов выполнены на приборе JEOL JEM-2100 (Япония) с ускоряющим напряжением 200 кВ.

Растровую электронную микроскопию (СЭМ) полученных образцов проводили на микроскопе Carl Zeiss NVision 40 (Германия), оснащенном анализатором X-Max Oxford Instruments (80 мм²).

Импульсную хемосорбцию СО проводили в кварцевом реакторе с использованием AutoChem 2950HP (Micromeritics Instrument Corp.; Норкросс,

Джорджия, США). Образцы восстанавливали H_2 при $350^\circ C$ в течение 30 мин, продували He в течение 30 мин и охлаждали до комнатной температуры. Газовая смесь: 3% CO + He.

Исследование катализаторов методом РФЭС проводили на спектрометре «PREVAC EA15» (Польша), оснащенный полусферическим анализатором высокого разрешения. Для возбуждения спектров использовали характеристическое немонохроматизированное рентгеновское излучение AlK_α ($h\nu = 1486.6$ эВ, 150 Вт). Давление остаточных газов в ходе измерения не превышало 5×10^{-9} мбар. Шкала энергий связи ($E_{св}$) была предварительно откалибрована по положению фотоэлектронных линий остовных уровней золота (Au 4f7/2 – 84.0 эВ), серебра (Ag 3d5/2 – 368.3 эВ). Эффект зарядки, возникающий в процессе фотоэмиссии электронов, учитывали, используя в качестве внутреннего стандарта положение линии C1s ($E_{св} = 284.8$ эВ) атомов углерода, входящих в состав поверхностных примесей. Деконволюцию спектров проводили с использованием программного обеспечения CasaXPS с учетом параметров фона, рассчитанных по алгоритму Ширли.

Гидродециклизацию смесей ароматических УВ проводили в стальном автоклаве (внутренний объем 10 см³), снабженном магнитной мешалкой и манометром. В автоклав загружали 50 мг мелко-растертого катализатора и 2 г субстрата. Автоклав заполняли водородом до давления 50 атм. Реакцию проводили при $300\text{--}350^\circ C$. После окончания реакции автоклав быстро охлаждали до комнатной температуры, давление стравливали до атмосферного. Анализ продуктов проводили методами ГЖХ на хроматографе Кристалл-Люкс с пламенно-ионизационным детектором, капиллярной колонкой Petrocol™ (Supelco), 0.25 мм × 50 м, газ-носитель – гелий и методом хромато-масс-спектрометрии на приборе Finnigan MAT 95 XL (США), оборудованном хроматографом с капиллярной колонкой Varian VF-5MS (30 мм × 0.25 мм × 0.25 мкм), газ-носитель – гелий.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ:

Известно [27], что превращение декалина в разветвленные УВ в процессе гидродециклизации (ГДЦ) протекает через промежуточную стадию

изомеризации в другие бициклические углеводороды (см. схему). В литературе ГДЦ нафтеновых УВ с использованием твердокислотных катализаторов изучалось гл. обр. на цеолитах, обладающих высокой концентрацией брэнстедовских кислотных центров, которые протонируют циклический УВ, что приводит к изомеризации и последующему разрыву связи C–C. Такими наиболее известными твердокислотными катализаторами являются цеолиты: H-Beta, HY, морденит и H-ZSM-5, которые были исследованы разными авторами в раскрытии циклогексановых и циклопентановых УВ [21, 26].

В настоящей работе была исследована каталитическая активность цеолитов H-Beta, HY, морденит, MCM-22 и H-ZSM-5 в гидродециклизации декалина, для выбора их в качестве носителей для создания иридийсодержащих катализаторов гидродециклизации.

Результаты каталитических экспериментов, приведенные на рис. 1, показывают, что тип цеолита существенно влияет на активность в изомеризации декалина. Стоит отметить, что между кислотностью материала и выходом продуктов с раскрытием цикла нет явной зависимости (табл. 1). Поскольку ZSM-5 и морденит проявили самую низкую активность в реакции изомеризации декалина, то для синтеза иридиевых катализаторов были выбраны три типа носителей – BEA, MCM-22 и HY. Можно предположить, что вследствие большего размера пор цеолиты BEA, MCM-22 и HY обладают большей каталитической активностью, в то время как молекула декалина, имеющая линейный размер $> 7 \text{ \AA}$, не сможет проникнуть в поры такого цеолита как ZSM-5, имеющего каналы диаметром $\sim 5.5 \text{ \AA}$ вследствие диффузионных ограничений.

Введение иридия в пористый носитель осуществляли методом пропитки по влагоемкости в водном растворе H_2IrCl_6 в расчете на итоговое содержание Ir в образцах 1 мас. %. Согласно данным низкотемпературной адсорбции–десорбции азота (табл. 1), полученные катализаторы имеют удельную поверхность от 394 до 706 м²/г. Наибольшей удельной поверхностью – 706 м²/г обладал образец Ir/Y. Стоит отметить, что нанесение иридия на выбранные носители не привело к хоть сколько-нибудь значимым изменениям удельной площади поверхности.

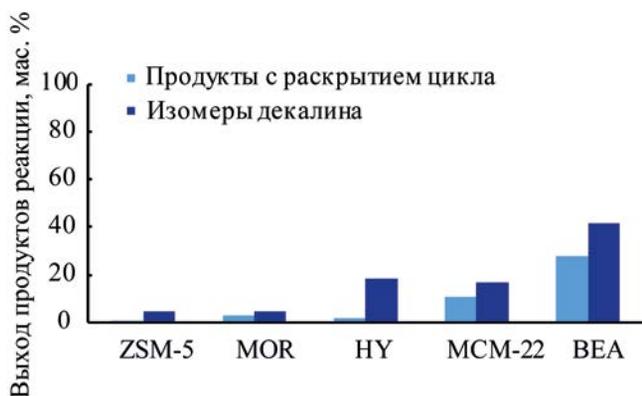


Рис. 1. Каталитическая активность в изомеризации декалина на различных цеолитах (условия экспериментов: 350°C, 50 атм H_2 , 3 ч, масса субстрата – 2 г, масса катализатора – 50 мг).

Изотермы низкотемпературной адсорбции–десорбции азота катализаторов несколько отличаются друг от друга. В области низких давлений изотермы трех образцов представляют собой I тип изотерм, характерный для микропористых материалов. В области высоких давлений образцы Ir/Y и Ir/BEA занимают промежуточное положение между IV типом с характерной петлей гистерезиса для мезопористых материалов и I типом, характерным для микропористых материалов (рис. 2). Наличие микропористой структуры в синтезированных катализаторах подтверждено методами ПЭМ и РЭМ (рис. 3). На микрофотографиях РЭМ представлены частицы, характерные для соответствующих цео-

литов. Также на микрофотографиях можно обнаружить наночастицы Ir размерами до 10 нм.

Состояние активной фазы в катализаторах изучали методом РФЭС. Спектр Ir 4f образцов катализаторов (рис. 4) содержит два пика с центрами при 61.0 и 64.0 эВ, относящиеся к Ir(0) 4f7/2 и Ir(0) 4f5/2 соответственно. Таким образом, восстановление иридия в данных условиях проходит количественно.

Катализаторы на основе цеолитов проявили высокую активность в гидродециклизации модельных соединений (декалин, тетралин).

При гидродециклизации чистого декалина наибольшую активность проявили катализаторы Ir/Y и Ir/BEA (табл. 2), для которых конверсия превысила 50% при 350°C, а селективность по продуктам с раскрытием колец составила до 70%. Для этих же образцов, как и для Ir/MCM-22, наблюдалась максимальная конверсия тетралина до 100%.

Наибольшую активность в побочных реакциях крекинга проявил катализатор на основе цеолита MCM-22. В ряде экспериментов выход продуктов крекинга составил более 50%. По всей видимости, данный факт можно объяснить микропористой структурой катализатора с соответствующими диффузионными ограничениями. Образцы на основе цеолитов типа Y и BEA обладают более широким распределением пор по размерам, что в конечном итоге сказывается на активности в гидродециклизации. Катализатор на основе MCM-22 проявил меньшую активность во всех эксперимен-

Таблица 1. Характеристики микропористых катализаторов

Катализатор	$S_{\text{ВЕТ}}$, м ² /г	Si/Al (ат.)*	$V_{\text{пор}}$, см ³ /г	Общая кислотность, мкмоль/г**	Средний размер частиц Ir, нм***
ZSM-5 (CBV 3024E)	380	15	0.23	1180	–
MOR (CBV 21A)	530	11	0.25	1310	–
HY (CBV 400)	706	2.6	0.70	1400	–
MCM-22	401	16	0.25	1050	–
BEA (CP814E)	650	13	0.98	1100	–
Ir/MCM-22	394	16	0.25	–	3.4
Ir/BEA	665	13	0.86	–	2.1
Ir/Y	706	2.6	0.70	–	2.4

* Определено с помощью ААС.

** Определено с помощью NH_3 -ТПД.

***Определено с помощью хемосорбции CO.

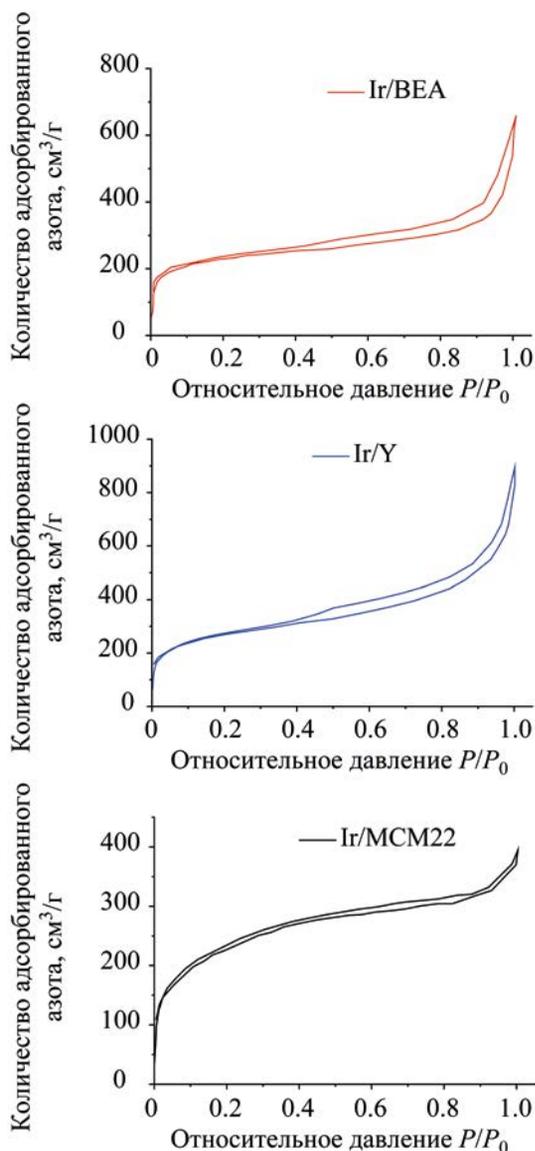


Рис. 2. Изотермы низкотемпературной адсорбции–десорбции азота.

тах при 300°C, несмотря на достаточно высокую кислотность. В более ранней работе было показано, что при гидрировании средних дистиллятов кислотность материалов существенно влияет на активность катализатора [17].

Присутствие сильных кислотных центров в материале BEA не приводит к получению дополнительных газообразных продуктов. Так, в экспериментах по гидродециклизации модельных соединений в случае катализатора Ir/BEA образование

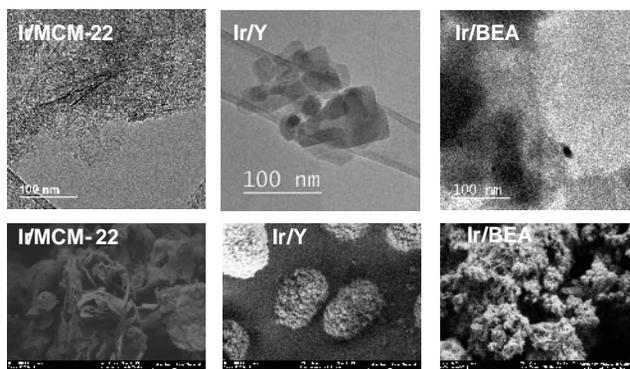


Рис. 3. Микрофотографии ПЭМ (вверху) и РЭМ (внизу): образцов Ir/MCM-22, Ir/Y и Ir/BEA.

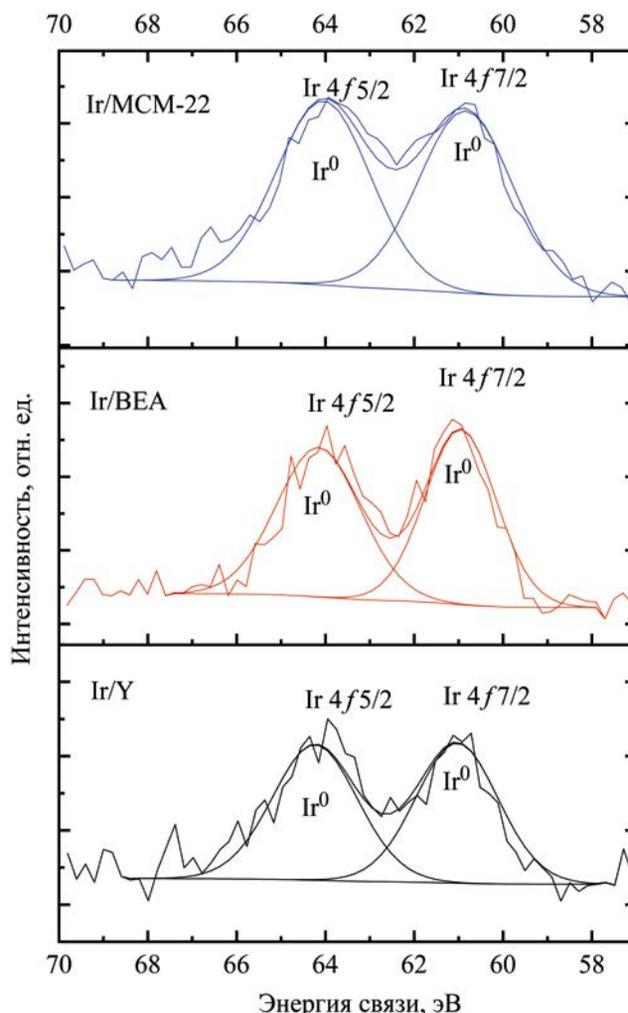


Рис. 4. Спектры РФЭС Ir 4f5/2 и 4f7/2 синтезированных катализаторов.

Таблица 2. Гидрирование модельных смесей на Ir-катализаторах, 50 атм H₂, τ = 3 ч

300°C			
Показатель	Ir/MCM-22	Ir/Y	Ir/BEA
Декалин			
Конверсия декалина, мас. %	4	8	7
Селективность по ПРК*	0	0	50
Селективность по ПИ**	0	100	50
Тетралин			
Конверсия тетралина	44	59	66
325°C			
Декалин			
Конверсия декалина, мас. %	17	17	17
Селективность по ПРК*	17	17	17
Селективность по ПИ**	83	83	83
Тетралин			
Конверсия тетралина	100	100	100
350°C			
Декалин			
Конверсия декалина, мас. %	42	42	42
Селективность по ПРК*	33	33	33
Селективность по ПИ**	67	67	67
Тетралин			
Конверсия тетралина	100	100	100

* Продукты с раскрытием цикла.

** Продукты изомеризации.

продуктов крекинга не наблюдалось даже при высоких температурах.

При использовании тетралина в качестве модельного соединения селективность по продуктам крекинга была существенно ниже, чем в случае декалина. Однако, основным продуктом процесса в данном случае являлся декалин (преимущественно в *транс*-форме).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в настоящей работе была показана принципиальная возможность получения продуктов с раскрытием цикла с использованием катализаторов на основе различных цеолитов. Введение иридия в состав катализатора позволяет увеличить выход продуктов гидродецклизации за счет активности Ir в разрыве C–C-связей. Наибольшую активность проявил катализатор Ir/BEA, при 350°C, 50 атм H₂ конверсия составила 70%, селективность по продуктам с раскрытием цикла – 40%.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследования проводились в рамках проекта РНФ №22-79-10294.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии» ИНХС РАН. Авторы выражают благодарность ЦКП ФМИ ИОНХ РАН за содействие в проведении исследований свойств катализаторов.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Мамян Лилит Гагиковна, м.н.с. ИНХС РАН, <https://orcid.org/0000-0003-0307-8017>

Садовников Алексей Александрович, н.с. ИНХС РАН, <https://orcid.org/0000-0002-3574-0039>

Арапова Ольга Владимировна, к.х.н., н.с. ИНХС РАН, <https://orcid.org/0000-0001-9963-6305>

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

Наранов Евгений Русланович, к.х.н., с.н.с. ИНХС РАН, <http://orcid.org/0000-0002-3815-9565>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Yadav V.G., Yadav G.D., Patankar S.C.* The production of fuels and chemicals in the new world: critical analysis of the choice between crude oil and biomass vis-à-vis sustainability and the environment // *Clean Technol. Environ. Policy*. 2020. V. 22. P. 1757–1774. <https://doi.org/10.1007/s10098-020-01945-5>
2. *Jampaiah D., Murzin D.Y., Lee A.F., Schaller D., Bhargava S.K., Tabulo B., Wilson K.* Catalytic selective ring opening of polyaromatics for cleaner transportation fuels // *Energy Environ. Sci*. 2022. V. 15. № 5. P. 1760–1804. <https://doi.org/10.1039/D1EE02363B>
3. *Naranov E.R., Sadovnikov A.A., Arapova O.V., Bugaev A.L., Usoltsev O.A., Gorbunov D.N., Russo V., Murzin D.U., Maximov A.L.* Mechanistic insights on Ru nanoparticle *in situ* formation during hydrodeoxygenation of lignin-derived substances to hydrocarbons // *Catal. Sci. Technol*. 2023. V. 13. № 5. P. 1571–1583. <https://doi.org/10.1039/D2CY01127A>
4. *Широкопояс С.И., Баранова С.В., Максимов А.Л., Кардашев С.В., Куликов А.Б., Наранов Е.Р., Винокуров В.А., Лысенко С.В., Караханов Э.А.* Гидрирование ароматических углеводородов в присутствии дибензотиофена на платино-паладиевых катализаторах на основе алюмосиликатов // *Нефтехимия*. 2014. Т. 54. № 2. С. 95–100. <https://doi.org/10.7868/S0028242114020105> [*Shirokopoyas S.I., Baranova S.V., Maksimov A.L., Kardashev S.V., Kulikov A.B., Naranov E.R., Vinokurov V.A., Lysenko S.V., Karakhanov E.A.* Hydrogenation of aromatic hydrocarbons in the presence of dibenzothiophene over platinum-palladium catalysts based on Al-SBA-15 aluminosilicates // *Petrol. Chemistry*. 2014. V. 54. P. 94–99. <https://doi.org/10.1134/S0965544114020108>].
5. *Naranov E., Sadovnikov A., Arapova O., Kuchinskaya T., Usoltsev O., Bugaev A., Janssens K., De Vos D., Maximov A.* The *in-situ* formation of supported hydrous ruthenium oxide in aqueous phase during HDO of lignin-derived fractions // *Appl. Catal. B*. 2023. V. 334. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2023.122861>
6. *Naranov E.R., Sadovnikov A.A., Bugaev A.L., Shavaleev D.A., Maximov A.L.* A stepwise fabrication of MFI nanosheets in accelerated mode // *Catal. Today*. 2021. V. 378. P. 149–157. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2021.06.011>
7. *Наранов Е.Р., Дементьев К.И., Герзелиев И.М., Колесниченко Н.В., Ролдугина Е.А., Максимов А.Л.* Роль цеолитного катализа в современной нефтепереработке: вклад отечественных разработок // *Современные молекулярные сита*. 2019. Т. 1. № 1. [*Naranov E.R., Dement'ev K.I., Gerzeliev I.M., Kolesnichenko N.V., Roldugina E.A., Maksimov A.L.* The role of zeolite catalysis in modern petroleum refining: contribution from domestic technologies // *Petrol. Chemistry*. 2019. V. 59. P. 247–261. <https://doi.org/10.1134/S0965544119030101>
8. *Naranov E.R., Maximov A.L.* Selective conversion of aromatics into *cis*-isomers of naphthenes using Ru catalysts based on the supports of different nature // *Catal. Today*. 2019. V. 329. P. 94–101. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.10.068>
9. *Голубев О.В., Егазарьянц С.В., Матевосян Д.В., Наранов Е.Р., Максимов А.Л., Караханов Э.А.* Разработка состава катализаторов защитного слоя для удаления соединений хлора из дизельных фракций // *Журн. прикл. химии*. 2018. Т. 91. № 12. С. 1778–1783. <https://doi.org/10.1134/S0044461818120125> [*Golubev O.V., Egazar'yants S.V., Matevosyan D.V., Naranov E.R., Maksimov A.L., Karakhanov E.A.* Development of protective-layer catalysts for removal of chlorine compounds from diesel fractions // *Russ. J. Appl. Chem*. 2018. V. 91 P. 2040–2045. <https://doi.org/10.1134/S1070427218120169>].
10. *Pérot G.* Hydrotreating catalysts containing zeolites and related materials—mechanistic aspects related to deep desulfurization // *Catal. Today*. 2003. V. 86. № 1–4. P. 111–128. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(03\)00407-3](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(03)00407-3)
11. *Shimada H., Yoshitomi S., Sato T., Matsubayashi N., Imamura M., Yoshimura Y., Nishijima A.* Dual-functional Ni-Mo sulfide catalysts on zeolite-alumina supports for hydrotreating and hydrocracking of heavy oils // *Stud. Surf. Sci. Catal*. 1997. V. 106. P. 115–128. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(97\)80010-9](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(97)80010-9)
12. *Sundaramurthy V., Eswaramoorthi I., Dalai A.K., Adjaye J.* Hydrotreating of gas oil on SBA-15 supported NiMo catalysts // *Microporous Mesoporous Mater*. 2008. V. 111. № 1–3. P. 560–568. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.08.037>
13. *Dufresne P.* Hydroprocessing catalysts regeneration and recycling // *Appl. Catal. A: Gen*. 2007. V. 322. P. 67–75. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2007.01.013>

14. *Aho A., Roggan S., Simakova O.A., Salmi T., Murzin D.Y.* Structure sensitivity in catalytic hydrogenation of glucose over ruthenium // *Catal. Today*. 2015. V. 241. P. 195–199. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.12.031>
15. *Calemma V., Giardino R., Ferrari M.* Upgrading of LCO by partial hydrogenation of aromatics and ring opening of naphthenes over bi-functional catalysts // *Fuel Process. Technol.* 2010. V. 91. № 7. P. 770–776. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.02.012>
16. *Bjelić A., Grilc M., Huš M., Likozar B.* Hydrogenation and hydrodeoxygenation of aromatic lignin monomers over Cu/C, Ni/C, Pd/C, Pt/C, Rh/C and Ru/C catalysts: mechanisms, reaction micro-kinetic modelling and quantitative structure-activity relationships // *Chem. Eng. J.* 2019. V. 359. P. 305–320. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.11.107>
17. *He T., Wang Y., Miao P., Li J., Wu J., Fang Y.* Hydrogenation of naphthalene over noble metal supported on mesoporous zeolite in the absence and presence of sulfur // *Fuel*. 2013. V. 106. P. 365–371. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.12.025>
18. *Weitkamp J.* Catalytic hydrocracking—mechanisms and versatility of the process // *ChemCatChem*. 2012. V. 4. № 3. P. 292–306. <https://doi.org/10.1002/cctc.201100315>
19. *Song C.* An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel // *Catal. Today*. 2003. V. 86. P. 211–263. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(03\)00412-7](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(03)00412-7)
20. *Topsøe H., Clausen B.S., Massoth F.E.* Catalysis: Science and Technology. Springer Berlin, Heidelberg, 1996. P. 1–269. https://doi.org/10.1007/978-3-642-61040-0_1
21. *Du H., Fairbridge C., Yang H., Ring Z.* The chemistry of selective ring-opening catalysts // *Appl. Catal. A Gen.* 2005. V. 294. P. 1–21. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.06.033>
22. *Zhang H., Meng X., Li Y., Lin Y.S.* MCM-41 Overgrown on Y composite zeolite as support of Pd–Pt catalyst for hydrogenation of polyaromatic compounds // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2007. V. 46. P. 4186–4192. <https://doi.org/10.1021/ie061138e>
23. *Fu D., van der Heijden O., Stanciakova K., Schmidt J.E., Weckhuysen B.M.* Disentangling reaction processes of zeolites within single-oriented channels // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2020. V. 59. № 36. P. 15502–15506. <https://doi.org/10.1002/anie.201916596>
24. *Song C., Ma X.* New design approaches to ultra-clean diesel fuels by deep desulfurization and deep dearomatization // *Appl. Catal. B.* 2003. V. 41. № 1–2. P. 207–238. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(02\)00212-6](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(02)00212-6)
25. *Escalona G., Rai A., Betancourt P., Sinha A.K.* Selective poly-aromatics saturation and ring opening during hydroprocessing of light cycle oil over sulfided Ni–Mo/SiO₂–Al₂O₃ catalyst // *Fuel*. 2018. V. 219. P. 270–278. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.01.134>
26. *Santana R., Do P., Santikunaporn M., Alvarez W., Taylor J., Sughrue E., Resasco D.* Evaluation of different reaction strategies for the improvement of cetane number in diesel fuels // *Fuel*. 2006. V. 85. № 5–6. P. 643–656. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2005.08.028>
27. *Jacquin M., Jones D.J., Rozière J., López A.J., Rodríguez-Castellón E., J. Trejo Menayo J.M., Lenarda M., Storaro L., Vaccari A., Albertazzi S.J.* Cetane improvement of diesel with a novel bimetallic catalyst // *J. Catal.* 2004. V. 228. № 2. P. 447–459. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2004.09.017>

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ Pt/SAPO-11 С РАЗЛИЧНЫМИ КИСЛОТНОСТЬЮ И ВТОРИЧНОЙ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРОЙ В ГИДРОИЗОМЕРИЗАЦИИ *n*-ГЕКСАДЕКАНА

© 2023 г. М. Р. Аглиуллин^{1,*}, Д. В. Серебренников¹, А. Н. Хазипова¹,
А. И. Малун¹, К. И. Дементьев², Б. И. Кутепов¹

¹ Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, Уфа 450075 Россия

² Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва 119091 Россия

*E-mail: maratradikovich@mail.ru

Поступила в редакцию 13 ноября 2023 г.

После доработки 27 ноября 2023 г.

Принята к публикации 4 декабря 2023 г.

Кристаллизацией реакционных гелей с мольными соотношениями $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, равными 0.1 и 0.3, приготовленных с использованием в качестве источника алюминия изопропоксида или бёмита, получены образцы молекулярного сита SAPO-11, различающиеся кислотными свойствами, морфологией, размерами кристаллов, характеристиками вторичной пористой структуры. Каталитические свойства синтезированных образцов после нанесения на них 0.5 мас. % Pt изучены в реакции гидроизомеризации *n*-гексадекана. Установлено, что конверсия углеводорода на этих образцах изменяется от 76.8 до 87.7 мас %, а селективность образования *изо*-парафинов – от 76.7 до 91.2 мас %.

Ключевые слова: гидроизомеризация *n*-парафинов, бифункциональные катализаторы, цеолиты, силикоалюмофосфатные молекулярные сита

DOI: 10.31857/S002824212305009X, **EDN:** RZUFEN

В настоящее время гидроизомеризация *n*-парафинов C_{16+} является одной из наиболее перспективных технологий получения низкосазывающих дизельных топлив и масел III группы [1]. Реализация данной технологии стала возможной благодаря разработке бифункциональных катализаторов, содержащих промотированные благородными металлами молекулярные сита с одномерной канальной пористой структурой и средним размером пор $\sim 5 \text{ \AA}$ (10R-1D) [2]. Уникальная микропористая структура последних позволяет осуществлять гидроизомеризацию *n*-парафинов в моно- и диметилзамещенные изомеры и значительно снизить вклад реакции гидрокрекинга, характерной для три- и более метилзамещенных парафинов, в результате чего увеличивается выход конечных продуктов гидроизомеризации [3].

Из анализа литературных данных следует, что среди молекулярных сит с одномерной канальной

пористой структурой наиболее селективны в гидроизомеризации *n*-парафинов C_{16+} силикоалюмофосфаты SAPO-11 (AEL) [2–4]. В указанных материалах пористая структура образована десятичленными кольцами с размерами входных окон $4.0 \times 6.5 \text{ \AA}$ (AEL). Бренстедовские (БКЦ) и льюисовские (ЛКЦ) кислотные центры в этих материалах формируются в процессе кристаллизации в результате внедрения атомов Si в алюмофосфатную решетку молекулярных сит [5, 6]. Следует отметить, что БКЦ в SAPO-11 слабее, чем в алюмосиликатных цеолитах, поэтому силикоалюмофосфаты более селективны в ряде гетерогенно-каталитических процессов, в том числе и в гидроизомеризации парафинов C_{16+} [6–8]. В литературе описаны различные способы регулирования кислотных свойств молекулярного сита SAPO-11 за счет управления процессом внедрения атомов Si в его алюмофосфатную решетку [9–14]. Предлагается [10] исполь-

зывать различные высокодисперсные источники Si и структурообразующие темплаты [11, 12], а также изменять условия кристаллизации [13, 14].

Важно подчеркнуть, что при внедрении атомов Si в алюмофосфатную решетку молекулярного сита SAPO-11 изменяются не только кислотные свойства материала, но и морфология и дисперсность кристаллов, а также его вторичная пористая структура [15]. Поэтому каталитические свойства полученного молекулярного сита SAPO-11 будут определяться совокупностью перечисленных характеристик.

В данной работе синтезированы образцы SAPO-11, различающиеся кислотными свойствами, морфологией, размерами кристаллов и характеристиками вторичной пористой структуры, а также изучены каталитические свойства в гидроизомеризации *n*-гексадекана после нанесения 0.5 мас. % Pt.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез SAPO-11

Силикоалюмофосфатные молекулярные сита SAPO-11 синтезировали из реакционных гелей следующих составов: $1.0\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.0\text{P}_2\text{O}_5 \cdot (0; 0.1; 0.3)\text{SiO}_2 \cdot 1.0(\text{ди-}n\text{-пропиламин}) \cdot 40\text{H}_2\text{O}$. В качестве источников алюминия использовали бёмит (BM, 72% Al_2O_3 , Sasol SB, Германия) или изопропоксид Al (IPA, 99%, Acros, Франция). Источники фосфора и кремния – ортофосфорная кислота H_3PO_4 (85%, Реахим, Россия) и золь SiO_2 , полученный из тетраэтилортосиликата (ТЭОС, 99%, Экос, Россия) по методике, описанной в [15]. В качестве темплат использовали ди-*n*-пропиламин (DPA, 99%, Acros Organics, Германия)

После добавления всех компонентов смесь интенсивно перемешивали в течение 1 ч до получения однородного геля, который подвергали старению в термостате при 90°C в течение 24 ч. Ранее было показано [16], что введение стадии старения реакционного геля позволяет при дальнейшей кристаллизации получать молекулярные сита SAPO-11 высокой фазовой чистоты без примесей непористого минерала тридимита. Полученные в результате старения гели загружали в автоклав из нержавеющей стали со специальным фторопластовым покрытием и кристаллизовали при 200°C в течение

24 ч. После кристаллизации образцы SAPO-11 промывали дистиллированной водой до нейтрального pH, центрифугировали и сушили при 90°C в течение 24 ч. Образцы, не содержащие кремния, обозначены как $\text{AlPO}_4\text{-11-0.0-(IPA, BM)}$, где индексы IPA или BM – используемые источники алюминия. Образцы, синтезированные при соотношениях $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, равных 0.1 или 0.3, далее обозначены как SAPO-11-0.1-(IPA, BM) и SAPO-11-0.3-(IPA, BM) соответственно. Как и в случае образцов $\text{AlPO}_4\text{-11}$, индексы IPA или BM обозначают используемый источник алюминия.

Приготовление бифункциональных каталитических систем

Pt-содержащие молекулярные сита (Pt/SAPO-11) готовили следующим образом: фракцию 0.1–0.2 мм молекулярных сит предварительно прокаленную при 600°C в течение 6 ч в атмосфере воздуха, пропитывали по водопоглощению водным раствором $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (из расчета 0.5 мас. % Pt от массы носителя), после чего сушили при 100°C в течение 24 ч и прокаливали при 550°C в течение 5 ч. Прокаленные порошкообразные образцы получаемых молекулярных сит таблетировали – измельчали и выделяли фракцию размером 20–40 меш. Перед проведением реакции катализатор восстанавливали в токе водорода при 400°C и 3.0 МПа в течение 5 ч.

Методы анализа материалов

Химический состав синтезированных молекулярных сит, определяли методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии (РФС) на приборе Shimadzu EDX-7000P (Япония). Рентгенограммы непрокаленных молекулярных сит записывали на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 с CuK_α -излучением. Сканирование осуществляли в области углов 2θ от 5° до 40° с шагом 1°/мин. Фазовый анализ полученных рентгенограмм проводили с привлечением базы данных PDF2. Степень кристалличности образцов оценивали по содержанию аморфной фазы (гало) в области от 20° до 30° 2θ в программе Shimadzu XRD Crystallinity.

Морфологию и размеры кристаллов молекулярных сит исследовали методом сканирующей электронной микроскопии с полевой эмиссией (СЭМ)

на сканирующем электронном микроскопе Hitachi Regulus SU 8220 (Япония). Съемку изображений вели в режиме регистрации вторичных электронов при ускоряющем напряжении 5 кВ без напыления.

Характеристики пористой структуры прокаленных образцов молекулярных сит оценивали методом низкотемпературной адсорбции–десорбции N_2 на сорбтометре Quantachrome Nova 1200e (США). Расчеты многоточечной удельной поверхности проводили по методу Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ). Объем микропор в присутствии мезопор оценивали методом t-plot. Распределение пор по размеру рассчитывали по модели Баррета–Джойнера–Халенды (ВН) по ветви десорбции.

Кислотные свойства прокаленных образцов молекулярных сит изучали методом ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина и термопрограммируемой десорбции аммиака (ТПД- NH_3). Оценку кислотных свойств методом ТПД- NH_3 проводили на приборе Quantachrome Autosorb-1 (США). Предварительно прокаленные ($600^\circ C$, 6 ч) образцы SAPO-11 обрабатывали при $600^\circ C$ в потоке гелия в течение 5 ч, затем смесью 10 об. % NH_3 в гелии при $100^\circ C$ в течение 2 ч, а затем продували гелием для удаления физически адсорбированного аммиака. Десорбцию NH_3 контролировали в интервале от 100 до $600^\circ C$ при скорости нагревания $10^\circ C/мин$. Оценку концентрации слабых, умеренных и сильных кислотных центров проводили по количеству десорбированного NH_3 (мкмоль/г) в интервале температур: 100–250, 250–450 и $450\text{--}600^\circ C$ соответственно.

ИК-Фурье спектры пиридина регистрировали на спектрометре Bruker Vertex-70V (Германия) в диапазоне $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ с разрешением 4 см^{-1} . Диаметр таблетки при регистрации ИК-спектров составлял 10 мм. Адсорбцию пиридина проводили при $150^\circ C$ в течение 30 мин, затем физически адсорбированный пиридин удаляли путем вакуумирования при $150^\circ C$ в течение 30 мин. Количественную оценку БКЦ проводили путем интегрирования пика при 1545 см^{-1} , ЛКЦ – при 1454 см^{-1} , исходя из известных в литературе интегральных мольных коэффициентов экстинкции пиридина для центров каждого типа [17].

Гидроизомеризация *n*-гексадекана

Гидроизомеризацию *n*-гексадекана ($n\text{-}C_{16}H_{34}$, 99%, ЭКОС-1, Россия) проводили в проточном реакторе с загрузкой катализатора 4 см^3 ($0.1\text{--}0.3\text{ мм}$) при $280\text{--}340^\circ C$, 3.0 МПа, объемной скорости подачи углеводорода 2 ч^{-1} , объемном соотношении $H_2/n\text{-}C_{16}H_{34} = 600$. Продукты реакции анализировали методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ) на хроматографе HRGC 5300 Mega Series («Carlo Erba», Италия) с пламенно-ионизационным детектором (стеклянная капиллярная колонка 50 м, SE-30). Идентификацию продуктов реакции проводили методом газовой хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС) в режиме ионизации пробы электронным ударом (температура ионного источника $200^\circ C$, энергия ионизации 70 эВ) на приборе фирмы «Shimadzu» (Япония), хроматограф которого снабжен 50-ти метровой колонкой DB-5ms (фаза – (5%-финил)-метилполисилоксан), с привлечением базы данных масс-спектров Willey (NIST 2011).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Адсорбционные и каталитические свойства цеолитов сильно зависят от содержания в них примесей посторонних фаз. На рис. 1 приведены рентгенограммы синтезированных молекулярных сит. Видно, что образцы, в которых отсутствует кремний, являются алюмофосфатами $AlPO_4\text{-}11$ (PDF № 00-041-0023) со степенью кристалличности не менее 95%. Образцы молекулярных сит, полученные кристаллизацией гелей с соотношениями SiO_2/Al_2O_3 , равными 0.1 и 0.3, приготовленных с использованием изопророксида Al или бёмита, – силикоалюмофосфаты SAPO-11 (PDF № 01-073-9093) с кристалличностью не менее 90%. Таким образом, замена изопророксида Al на бёмит при приготовлении реакционных гелей и изменение соотношения SiO_2/Al_2O_3 с 0.1 до 0.3 в них не влияют на фазовую чистоту и степень кристалличности молекулярных сит со структурой AEL.

Один из главных параметров, влияющих на кислотные свойства молекулярных сит SAPO-*n*, – содержание кремния, зависящее от соотношения SiO_2/Al_2O_3 в реакционных гелях [18]. В табл. 1 приведены результаты элементного анализа реакционных гелей и полученных из них молекулярных сит. Видно, что в силикоалюмофосфатных реакци-

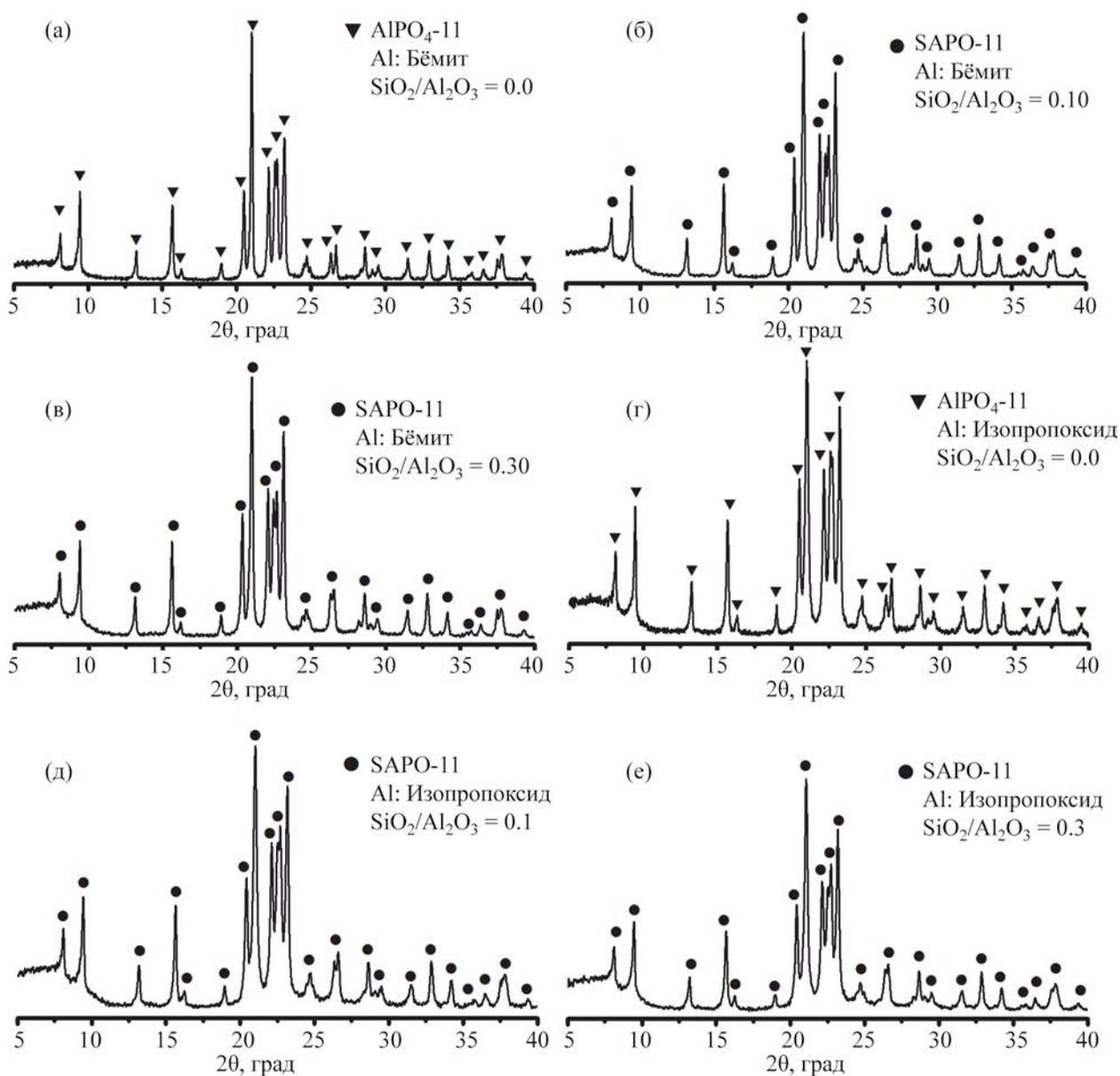


Рис. 1. Рентгенограммы образцов молекулярных сит, полученных кристаллизацией алюмофосфатных и силико-алюмофосфатных гелей с соотношениями $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, равными 0.1 и 0.3, приготовленных с использованием изопророксида Al или бёмита: (а) $\text{AlPO}_4\text{-11-0.0(BM)}$; (б) SAPO-11-0.1(BM) ; (в) SAPO-11-0.3(BM) ; (г) $\text{AlPO}_4\text{-11-0.0(IPA)}$; (д) SAPO-11-0.1(IPA) ; (е) SAPO-11-0.3(IPA) .

онных гелях содержание кремния выше, чем в образцах SAPO-11. Полученные результаты объясняются тем, что при кристаллизации часть кремния не внедряется в алюмофосфатную решетку и остается в маточном растворе.

На рис. 2 приведены снимки СЭМ полученных образцов молекулярных сит. Видно, что образец

алюмофосфата $\text{AlPO}_4\text{-11-0.0(BM)}$ характеризуется кристаллами в виде вытянутых призм размерами 1–2 мкм. Для образца SAPO-11-0.1(BM) характерны кубические кристаллы размерами 0.3–0.5 мкм. Повышение соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в реакционных гелях до 0.3 приводит при дальнейшей кристаллизации к формированию кристаллов SAPO-11

Таблица 1. Химический и реакционных гелей, химический и фазовый продуктов их кристаллизации

Образец	Химический состав, геля	Химический состав, AEL	Фазовый состав	КР, %
AlPO ₄ -11-0.0(BM)	Al _{1.00} P _{0.99} Si _{0.00}	Al _{1.00} P _{0.98} Si _{0.00}	AlPO ₄ -11	96
SAPO-11-0.1(BM)	Al _{1.00} P _{0.98} Si _{0.05}	Al _{1.00} P _{0.98} Si _{0.03}	SAPO-11	92
SAPO-11-0.3(BM)	Al _{1.00} P _{0.90} Si _{0.15}	Al _{1.00} P _{0.90} Si _{0.12}	SAPO-11	91
AlPO ₄ -11-0.0(IPA)	Al _{1.00} P _{0.98} Si _{0.00}	Al _{1.00} P _{0.99} Si _{0.00}	AlPO ₄ -11	95
SAPO-11-0.1(IPA)	Al _{1.00} P _{0.99} Si _{0.05}	Al _{1.00} P _{0.99} Si _{0.40}	SAPO-11	91
SAPO-11-0.3(IPA)	Al _{1.00} P _{0.98} Si _{0.16}	Al _{1.00} P _{0.98} Si _{0.13}	SAPO-11	90

Условные обозначения: КР – кристалличность.

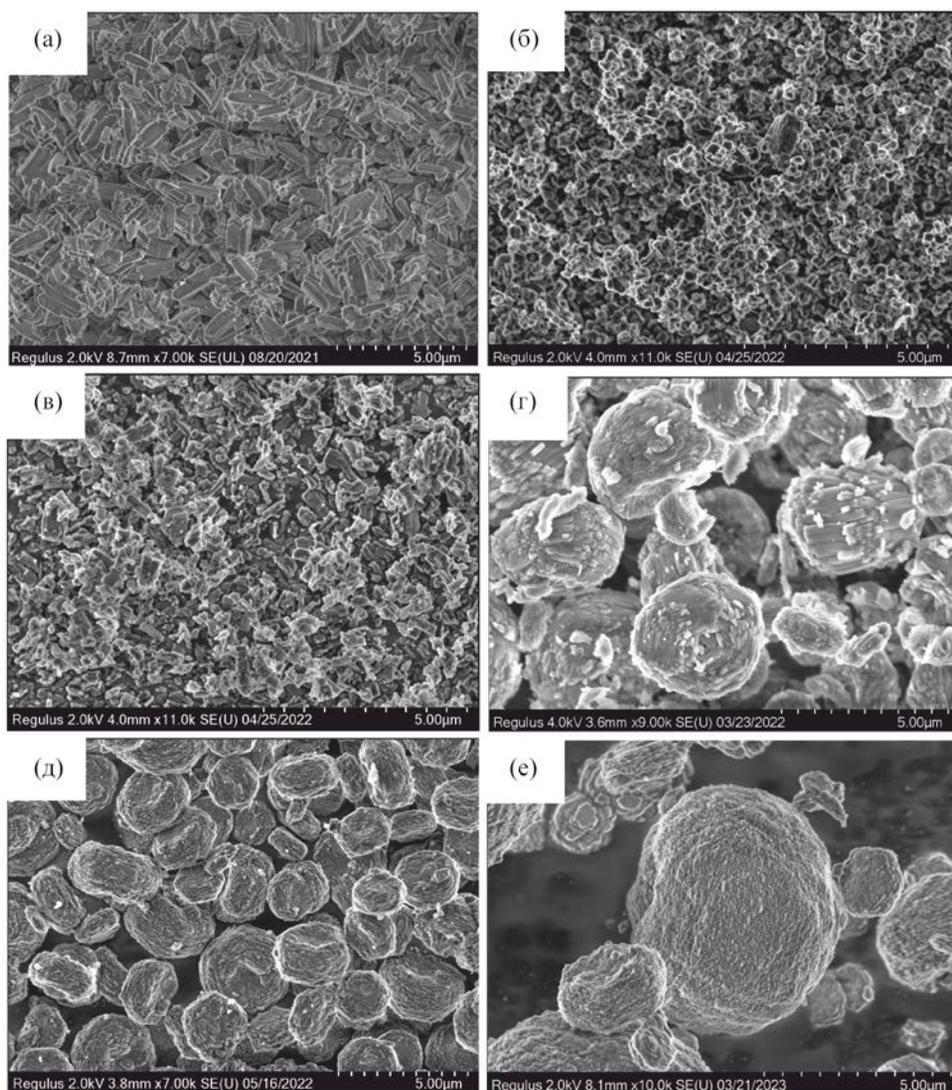


Рис. 2. СЭМ-фотографии образцов молекулярных сит, полученных кристаллизацией алюмофосфатных и силикоалюмофосфатных гелей с соотношениями SiO₂/Al₂O₃, равными 0.1 и 0.3, приготовленных с использованием изопрроксида Al или бёмита: (а) AlPO₄-11-0.0-(BM); (б) SAPO-11-0.1-(BM); (в) SAPO-11-0.3-(BM); (г) AlPO₄-11-0.0-(IPA); (д) SAPO-11-0.1-(IPA); (е) SAPO-11-0.3-(IPA).

Таблица 2. Характеристики пористой структуры молекулярных сит

Образец	$S_{\text{БЭТ}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_{\text{микро}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$V_{\text{мезо}}, \text{ см}^3/\text{г}$
AlPO ₄ -11-0.0(ВМ)	190	0.07	0.05
SAPO-11-0.1(ВМ)	260	0.07	0.28
SAPO-11-0.3(ВМ)	250	0.07	0.25
AlPO ₄ -11-0.0(ІРА)	227	0.06	0.24
SAPO-11-0.1(ІРА)	275	0.07	0.17
SAPO-11-0.3(ІРА)	271	0.07	0.15

Условные обозначения: $S_{\text{БЭТ}}$ – удельная поверхность по БЭТ; $V_{\text{микро}}$ – удельный объем микропор; $V_{\text{мезо}}$ – удельный объем мезопор.

в виде вытянутых призм и пластин размерами от 0.3 до 1 мкм (образец SAPO-11-0.3(ВМ)). Таким образом, морфология кристаллов и их размеры существенно зависят от содержания кремния в алюмофосфатной решетке.

Кристаллы образца алюмофосфата AlPO-11-0.0(ІРА), приготовленного с использованием изопророксида алюминия, представляют собой сферические агрегаты размерами 2–4 мкм, состоящие из первичных кристаллов в виде вытянутых призм размерами 50 × 200 нм. Повышение мольного отношения SiO₂/Al₂O₃ в гелях до 0.3 приводит при кристаллизации к формированию сферических агрегатов размером 3–5 мкм, сформированных из первичных кристаллов размером ~100 нм с кубической морфологией. Полученные результаты

свидетельствуют о том, что управлять морфологией и размерами кристаллов молекулярных сит SAPO-11 можно, изменяя соотношение SiO₂/Al₂O₃ с 0.1 до 0.3 и природу источника алюминия (бёмит или изопророксид).

На рис. 3 приведены изотермы адсорбции–десорбции азота на образцах AlPO₄-11-0.0-(ВМ) и SAPO-11-0.1-(ІРА), а в табл. 2 – характеристики их пористой структуры. Видно, что изотерма адсорбции азота на образце AlPO₄-11-0.0-(ВМ) близка к I-му типу без петли гистерезиса. Такой тип изотерм характерен для микропористых материалов. Для SAPO-11-0.1-(ІРА) наблюдается изотерма, близкая к IV-му типу с петлей гистерезиса типа НЗ. Такой тип изотерм характерен для микро-мезопористых материалов. Аналогичные изотермы наблюдаются и для других образцов. Образцы SAPO-11-0.1-ІРА и SAPO-11-0.3-ІРА характеризуются наиболее высокой удельной поверхностью, обусловленной наименьшими размерами первичных кристаллов. Независимо от источника алюминия, используемого для приготовления реакционных гелей, повышение в них соотношения SiO₂/Al₂O₃ с 0.1 до 0.3 приводит к снижению удельной поверхности и объема мезопор из-за формирования более крупных кристаллов SAPO-11 (рис. 2). В случае образцов, приготовленных с использованием изопророксида, указанные величины практически не изменяются.

Как уже отмечалось, главным отличием силикоалюмофосфатных молекулярных сит SAPO-n от алюмосиликатных является наличие более сла-

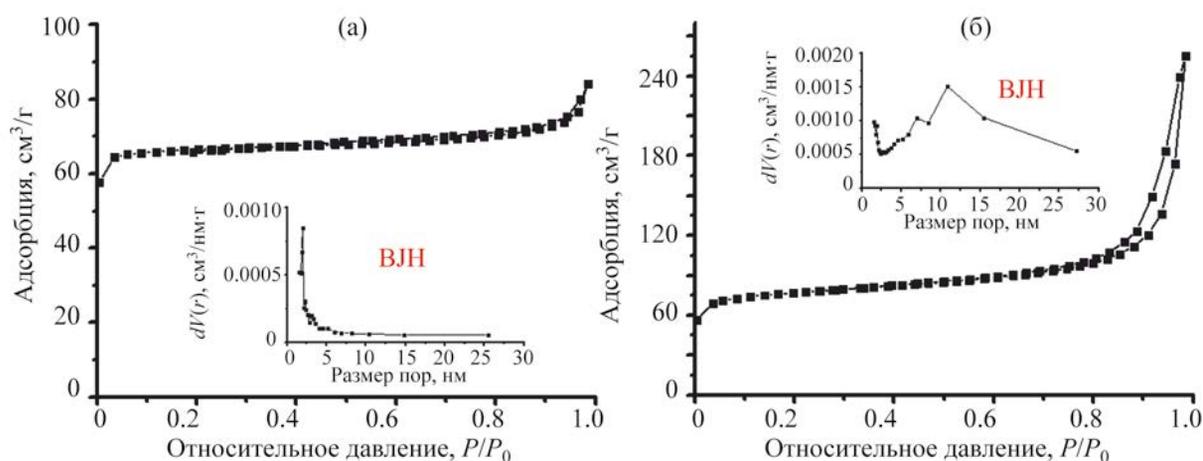
**Рис. 3.** Изотермы адсорбции-десорбции N₂ полученных образцов: (а) AlPO₄-11-0.0-(ВМ); (б) SAPO-11-0.1-(ІРА).

Таблица 3. Кислотные свойства SAPO-11 по данным ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина и ТПД-NH₃

Образец	Концентрация, мкмоль/г*		Концентрация, мкмоль NH ₃ /г**		
	БКЦ	ЛКЦ	слабые	средние	сильные
AlPO ₄ -11-0.0(BM)	–	–	–	–	–
SAPO-11-0.1(BM)	91	31	198	152	42
SAPO-11-0.3(BM)	122	51	288	360	173
SAPO-11-0.1(IPA)	84	27	208	140	36
SAPO-11-0.3(IPA)	121	25	241	318	76

Условные обозначения: *концентрация кислотных центров по данным ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина; **концентрация кислотных центров по данным ТПД-NH₃.

бых по силе кислотных центров, которые принято называть «умеренными». На рис. 4 приведены ИК-спектры пиридина, адсорбированного на образцах SAPO-11-0.1-(BM) и SAPO-11-0.3-(BM), а в табл. 3 – расчетные значения концентраций кислотных центров. Видно, что в спектрах образцов наблюдаются полосы поглощения адсорбированного пиридина (п.п.) при 1545, 1490 и 1455 см⁻¹. Аналогичные полосы наблюдаются и для образцов приготовленных с использованием изопропоксида Al. Полосы поглощения при 1545 и 1455 см⁻¹ относят к молекулам пиридина, адсорбированным на БКЦ и ЛКЦ, полосу поглощения при 1490 см⁻¹ – к молекулам пиридина, адсорбированным на обоих типах центров [17]. Для всех образцов увеличение соотношения SiO₂/Al₂O₃ с 0.1 до 0.3 приводит к росту концентраций обоих типов кислотных цент-

ров. Важно отметить, что при увеличении содержания кремния в кристаллической решетке в 3 раза не наблюдается такого же увеличения концентрации кислотных центров. Данная особенность обусловлена тем, что часть кремния внедряется в кристаллическую решетку не одиночно (механизм SM2), а в виде силикатных «островков» (механизм SM2 + SM3), в центральной части которых не формируются кислотные центры [5]. В спектрах алюмофосфатов после адсорбции пиридина не наблюдаются указанные полосы поглощения, что связано с отсутствием у них кислотных центров. Результаты ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина хорошо согласуются с данными ТПД-NH₃ (табл. 3), из которых видно, что повышение соотношения SiO₂/Al₂O₃ от 0.1 до 0.3 приводит к росту концентрации кислотных центров.

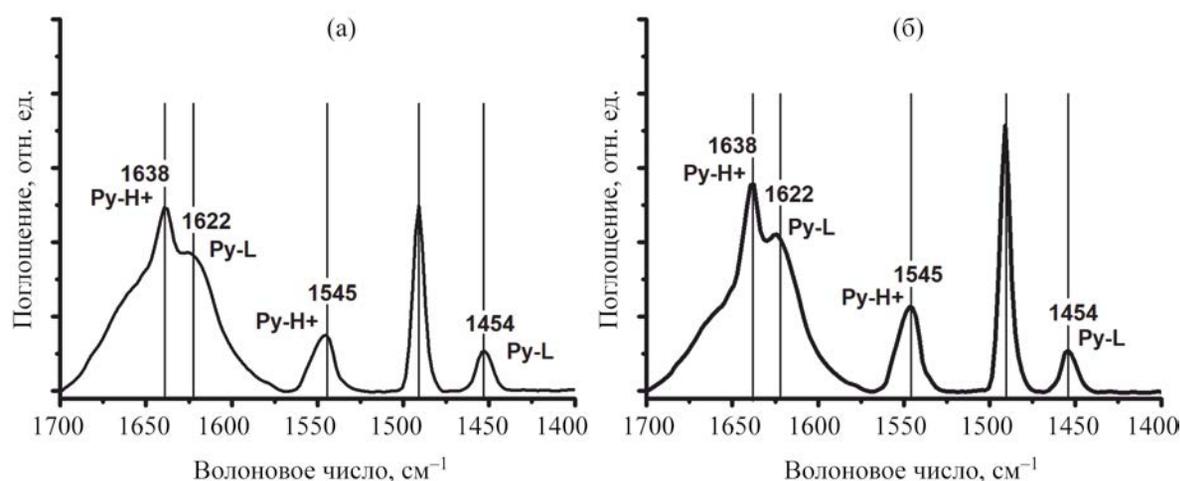


Рис. 4. ИК спектры адсорбированного пиридина на образцах SAPO-11: (а) образец SAPO-11-0.1-(BM); (б) образец SAPO-11-0.3-(BM).

Таблица 4. Результаты гидроизомеризации *n*-гексадекана при 300°C, 3.0 МПа, объемной скорости подачи углеводорода 2 ч⁻¹, объемном соотношении H₂/*n*-C₁₆H₃₄ = 600 на Pt-содержащих образцах SAPO-11. Концентрации в мас. % приведены по результатам ГЖХ

Параметер	Pt/SAPO-11-0.1(ВМ)	Pt/SAPO-11-0.3(ВМ)
Конверсия, мас. %	84.0	87.0
Селективность по <i>изо</i> -C ₁₆ , мас. %	76.7	88.4
Выход <i>изо</i> -C ₁₆ , мас. %:		
2-МеС ₁₅	5.0	5.6
3-МеС ₁₅	6.0	6.0
4-МеС ₁₅	5.1	5.2
5-МеС ₁₅	4.3	4.4
6+-МеС ₁₅	19.2	17.8
(CH ₃) ₂ -C ₁₄	24.4	38.3
Выход ΣC ₁ -C ₄ , мас. %	0.8	0.6
Выход ΣC ₅ -C ₁₅ , мас. %	15.8	9.1

Таблица 5. Состав продуктов реакции гидроизомеризации *n*-гексадекана при 300°C, 3.0 МПа, объемной скорости подачи углеводорода 2 ч⁻¹, объемном соотношении H₂/*n*-C₁₆H₃₄ = 600 на Pt-содержащих образцах SAPO-11-0.1(ВМ) и SAPO-11-0.3(ВМ). Концентрации в мас. % приведены по результатам ГЖХ

Параметер	Pt/SAPO-11-0.1(ВМ)	Pt/SAPO-11-0.3(ВМ)	Pt/SAPO-11-0.1(ИРА)	Pt/SAPO-11-0.3(ИРА)
Конверсия <i>n</i> -C ₁₆ , мас. %	84.0	87.0	81.0	77.0
Селективность <i>изо</i> -C ₁₆ , мас. %	76.7	88.4	91.3	89.7
Выход <i>изо</i> -C ₁₆ , мас. %	64.4	77.0	74.0	69.0

Как отмечалось выше, бифункциональные катализаторы на основе силикоалюмофосфатных молекулярных сит SAPO-11 являются наиболее селективными в гидроизомеризации *n*-парафинов C₁₆₊ [1–3, 18]. Ранее было показано [19], что в бифункциональных катализаторах на основе различных кислотных молекулярных сит с содержанием Pt не менее 0.5 мас. %, лимитирующими стадиями являются каталитические превращения на кислотных центрах, поэтому каталитические свойства таких систем будут, в основном, определяться свойствами кислотного носителя.

При исследовании превращения *n*-гексадекана на образцах Pt/SAPO-11 установлено, что ос-

новными продуктами реакции являются моно- и ди-метилзамещенные изомеры C₁₆. Среди первых основная часть изомеров C₁₆ приходится на 2-, 3- и 6-монометилпентадеканы (табл. 4). Преимущественное образование таких продуктов обусловлено молекулярно-ситовым эффектом одномерной канальной системы микропор, которая хорошо согласуется с механизмом сорбции *n*-алканов в устьях каналов PMKLS «pore mouth and key-lock selectivity». Согласно данному механизму гидроизомеризация осуществляется в устьях каналов 1D-10R, которые локализованы на внешней поверхности кристаллов молекулярных сит [1]. Среди диметилзамещенных изомеров C₁₆ ос-

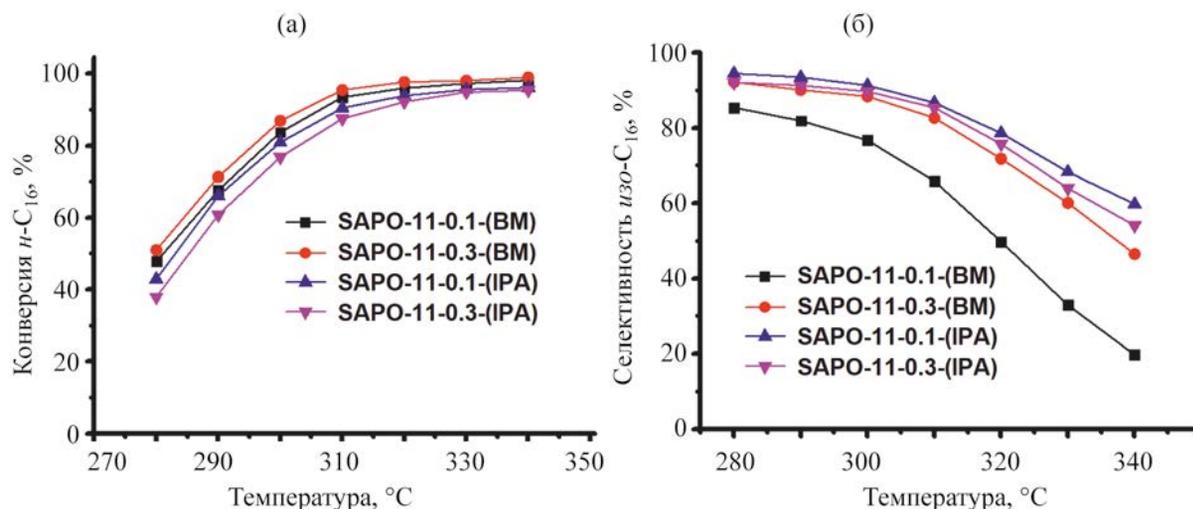


Рис. 5. Гидроизомеризация *n*-гексадекана на исследуемых образцах Pt/SAPO-11: (а) конверсия *n*-гексадекана; (б) селективность образования изомеров C_{16} .

новными продуктами реакции являются 2,12- или 2,6-диметилзамещенные изомеры C_{16} (табл. 4), наблюдается также образование моноэтилизомеров C_{16} . С ростом температуры реакции на всех образцах увеличивается степень превращения *n*-гексадекана; при этом снижается суммарная селективность по изомерам C_{16} из-за усиления побочных реакций гидрокрекинга (рис. 5).

Основные компоненты в составе продуктов реакции гидрокрекинга при низких степенях превращения – углеводороды C_7 – C_{13} (табл. 5); при более высоких степенях превращения наблюдается образование углеводородов C_3 – C_4 .

Наибольшую конверсию проявляет образец Pt/SAPO-11-0.1(BM) и Pt/SAPO-11-0.3(BM), для которых характерны наноразмерные кристаллы и более высокие концентрации кислотных центров (рис. 5). Для образцов Pt/SAPO-11-0.1(IPA) и Pt/SAPO-11-0.3(IPA) наблюдается более высокая селективность образования изомеров C_{16} . Полученные результаты объясняются меньшими размерами указанных кристаллов и, как следствие, снижением времени пребывания первичных продуктов превращения *n*-гексадекана в устьях каналов молекулярных сит и вероятности протекания побочных реакций гидрокрекинга.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе изучены физико-химические и каталитические свойства в гидроизомеризации *n*-гексадекана образцов молекулярных сит типа SAPO-11, полученных кристаллизацией приготовленных с использованием бёмита или изопророксида Al реакционной гелей с соотношениями SiO_2/Al_2O_3 , равными 0.1 и 0.3.

Показано, что используемый источник алюминия и соотношение SiO_2/Al_2O_3 оказывают существенное влияние на морфологию, размер кристаллов и характеристики вторичной пористой структуры образцов SAPO-11.

Кристаллизация SAPO-11 из гелей, приготовленных с использованием бёмита при соотношении $SiO_2/Al_2O_3 = 0.1$, приводит к формированию кристаллов размерами от 0.3 до 0.5 мкм с кубической морфологией. При соотношении $SiO_2/Al_2O_3 = 0.3$ формируются кристаллы в виде вытянутых призм и пластин размерами от 0.3 до 1 мкм.

Кристаллизация SAPO-11 из гелей, приготовленных с использованием изопророксида алюминия, приводит к формированию псевдосферических агрегатов размерами от 3 до 5 мкм, состоящих из кристаллов ~100 нм с кубической морфологией. С увеличением соотношения SiO_2/Al_2O_3 с 0.1 до 0.3 наблюдается снижение удельной поверхности

и удельного объема мезопор. Увеличением соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ с 0.1 до 0.3 приводит к двукратному росту концентрации всех типов кислотных центров.

Изучены каталитические свойства Pt-содержащих SAPO-11, отличающихся концентрацией кислотных центров и размерами кристаллов, в гидроизомеризации *n*-гексадекана. Синтезированный при соотношении $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.1$ с меньшей концентрацией кислотных центров образец SAPO-11 обеспечивает большие значения суммарного выхода изомеров C_{16} , из-за меньших размеров кристаллов, которые обеспечивают лучшую доступность кислотных центров по сравнению образцами, с более высокой концентрацией кислотных центров, но более крупными кристаллами.

Полученные результаты указывают на то, что управлять морфологией и размерами кристаллов в молекулярных ситах SAPO-11 и в дальнейшем создавать бифункциональные каталитические системы с различной активностью и селективностью для гидроизомеризации высших *n*-парафинов C_{16+} можно как изменением соотношения в реакционных гелях $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, так и заменой источника алюминия, используемого для их приготовления.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда № 22-13-20058, <https://rscf.ru/project/22-13-20058/>.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Дементьев К.И. – зам. главного редактора журнала «Нефтехимия». Другие соавторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующих раскрытия в этой статье.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

М.Р. Аглиуллин, к.х.н., с.н.с., ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-2210-9520>

Д.В. Серебренников, м.н.с., ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-6601-390X>

А.Н. Хазипова, к.х.н., н.с., ORCID: <https://orcid.org/0009-0007-6050-1340>

А.И. Малунев, м.н.с., ORCID: <https://orcid.org/0009-0000-8468-0434>

К.И. Дементьев, к.х.н., г.н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8102-8624>

Б.И. Кутепов, профессор. ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-0745-5510>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Akhmedov V.M., Al-Khowaiter S.H.* Recent advances and future aspects in the selective isomerization of high *n*-alkanes // *Catalysis Reviews*. 2007. V. 49. P. 33–139. <https://doi.org/10.1080/01614940601128427>
2. *Wang W., Wu W., Liu C.-J.* Bifunctional catalysts for the hydroisomerization of *n*-alkanes: the effects of metal–acid balance and textural structure // *Catalysis Science & Technology*. 2019. V. 9. № 16. P. 4162–4187. <https://doi.org/10.1039/C9CY00499H>
3. *Deldari H.* Suitable catalysts for hydroisomerization of long-chain normal paraffins // *Applied Catalysis A: General*. 2005. V. 293. P. 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.07.008>
4. Database of Zeolite Structure. Available online: <http://www.iza-structure.org/databases>.
5. *Barthomeuf D.* Topological model for the compared acidity of SAPOs and SiAl zeolites // *Zeolites*. 1994. V. 14. № 6. P. 394–401. [https://doi.org/10.1016/0144-2449\(94\)90164-3](https://doi.org/10.1016/0144-2449(94)90164-3)
6. *Potter M.E.* Down the microporous rabbit hole of silicoaluminophosphates: recent developments on synthesis, characterization, and catalytic applications // *ACS Catal*. 2020. V. 10. P. 9758–9789. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c02278>
7. *Bértolo R., Silva J.M., Ribeiro M.F., Martins A., Fernandes A.* Microwave synthesis of SAPO-11 materials for long chain *n*-alkanes hydroisomerization: effect of physical parameters and chemical gel composition // *Applied Catalysis A: General*. 2017. V. 542. P. 28–37. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.05.010>. EDN YFECAC
8. *Hartmann M., Elangovan S.P.* Chapter 4 – Catalysis with microporous aluminophosphates and silicoaluminophosphates containing transition metals // *Advances in Nanoporous Materials*. 2010. V. 1. № 1. P. 237–312. [https://doi.org/10.1016/S1878-7959\(09\)00104-2](https://doi.org/10.1016/S1878-7959(09)00104-2). EDN RJPRYR
9. *Agliullin M.R., Kutepov B.I., Ostroumova V.A., Maximov A.L.* Silicoaluminophosphate molecular sieves SAPO-11 and SAPO-41: Synthesis, properties, and applications for hydroisomerization of C_{16+} *n*-paraffins. Part 2: Current state of research on methods to control the crystal morphology, dispersion, acidic properties,

- secondary porous structure, and catalytic properties of SAPO-11 and SAPO-41 in hydroisomerization of C16+ *n*-paraffins (a review) // *Petrol. Chemistry*. 2021. V. 61. № 8. P. 852–870. DOI 10.1134/S096554412108003X. EDN HRBMDS
10. *Yang Z., Li J., Liu Y., Liu C.* Effect of silicon precursor on silicon incorporation in SAPO-11 and their catalytic performance for hydroisomerization of *n*-octane on Pt-based catalysts // *J. Energy Chem.* 2017. V. 26. P. 688–694. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2017.02.002>
 11. *Wang X., Zhang W., Guo Sh., Zhao L., Xiang H.* Optimization of the synthesis of SAPO-11 for the methylation of naphthalene with methanol by varying templates and template content // *Braz J. Chem. Soc.* 2013. V. 24. P. 1180–1187. <https://doi.org/10.5935/0103-5053.20130152>
 12. *Fernandes A., Ribeiro F., Lourenço J., Gabelica Z.* An elegant way to increase acidity in SAPOs: use of methylamine during synthesis // *Studies in Surface Science and Catalysis*. 2008. V. 174. P. 281–284. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(08\)80197-8](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(08)80197-8)
 13. *Guo L., Fan Y., Bao X., Shi G., Liu H.* Two-stage surfactant-assisted crystallization for enhancing SAPO-11 acidity to improve *n*-octane di-branched isomerization // *J. of Catalysis*. 2013. V. 301. P. 162–173. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2013.02.001>. EDN YEPASD
 14. *Chen B., Huang Y.* Dry gel conversion synthesis of SAPO- and CoAPO-based molecular sieves by using structurally related preformed AlPO precursors as the starting materials // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2009. V. 123. P. 71–77. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2009.03.025>
 15. *Agliullin M.R., Kolyagin Yu.G., Serebrennikov D.V., Grigor'eva N.G., Dmitrenok A.S., Maistrenko V.N., Dib E., Mintova S., Kutepov B.I.* Acid properties and morphology of SAPO-11 molecular sieve controlled by silica source // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2022. V. 338. P. 111962. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2022.111962>
 16. *Agliullin M.R., Yakovenko R.E., Kolyagin Y.G., Serebrennikov D.V., Vildanov F.S., Prosochkina T.R., Kutepov B.I.* Relation between morphology and porous structure of SAPO-11 molecular sieves and chemical and phase composition of silicoaluminophosphate gels // *Gels*. 2022. V. 8. P. 142. <https://doi.org/10.3390/gels8030142>
 17. *Tamura M., Shimizu, A. Satsuma.* Comprehensive IR study on acid/base properties of metal oxides // *Applied Catalysis A: General*. 2012. V. 433–434. P. 135–145. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.05.008>. EDN YAETMU
 18. *Yadav R., Sakthivel A.* Silicoaluminophosphate molecular sieves as potential catalysts for hydroisomerization of alkanes and alkenes // *Applied Catalysis A: General*. 2014. V. 481. P. 143–160. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.05.010>
 19. *Höchtel M., Jentys A., Vinek H.* Hydroisomerization of heptane isomers over Pd/SAPO molecular sieves: influence of the acid and metal site concentration and the transport properties on the activity and selectivity // *J. of Catalysis*. 2000. V. 190. № 2. P. 419–432. <https://doi.org/10.1006/jcat.1999.2761>

ПЕРЕРАБОТКА ДИОКСИДА УГЛЕРОДА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПЛАЗМЫ В ПРИСУТСТВИИ МАГНИЙ–ЦЕРИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ С РАЗЛИЧНОЙ МОРФОЛОГИЕЙ

© 2023 г. О. В. Голубев^{1,*}, П. С. Ильчук¹, А. А. Садовников¹, А. Л. Максимов¹

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

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

Поступила в редакцию 8 ноября 2023 г.

После доработки 20 ноября 2023 г.

Принята к публикации 4 декабря 2023 г.

Синтезирован ряд CeO_2 – MgO -катализаторов с различным мольным соотношением для плазменно-каталитического разложения CO_2 до CO и O_2 . Катализаторы были приготовлены золь-гель методом и охарактеризованы физико-химическими методами анализа (рентгенофазовый анализ, растровая электронная микроскопия, рентгенофотоэлектронная спектроскопия, низкотемпературная адсорбция–десорбция азота, термопрограммированная десорбция CO_2). Установлено, что наивысшая конверсия CO_2 (31%) достигается в присутствии катализатора с наибольшим содержанием CeO_2 . Исследовано также введение в систему H_2 ; показано, что метанирования CO_2 в присутствии синтезированных образцов не происходит, однако конверсия CO_2 до CO увеличивается вследствие повышения мощности разряда в присутствии молекулярного водорода.

Ключевые слова: переработка CO_2 , плазменный катализ, цериевые катализаторы, барьерный разряд

DOI: 10.31857/S0028242123050106, **EDN:** RZWDAI

В связи с проблемой растущих выбросов CO_2 возрастает потребность в новых технологиях для ее решения. Технологии улавливания, хранения и утилизации углерода (CCSU) стали перспективным подходом, позволяющим не только сократить выбросы CO_2 , но и в перспективе превратить их в ценные ресурсы. Утилизация углерода предполагает преобразование CO_2 в полезные продукты с помощью химических, биологических или электрохимических процессов. В качестве примеров можно привести производство синтетического топлива [1, 2], химических веществ [3], строительных материалов [4] и даже сырья для выращивания водорослей [5]. Утилизация CO_2 не только открывает перспективы для экономики, но и помогает

замкнуть углеродный цикл, конвертируя выбросы CO_2 в ценные продукты.

Один из перспективных способов превращения CO_2 в химические вещества с высокой добавленной стоимостью или в «строительные блоки» для таких продуктов – низкотемпературный плазменно-каталитический подход. Химические реакции в плазме протекают при умеренных температурах и атмосферном давлении и являются высокоэнергетическими за счет образующихся при этом электронов, ионов и других активных частиц. Высокие уровни энергии плазмы могут расщеплять сложные молекулы с высокой энергией связи, такие как CO_2 , на более простые соединения. Плазмохимические и плазменно-каталитические процессы утилизации CO_2 в настоящее время широко исследуются, что отражено в нескольких недавних обзорных статьях [6–9]. Для активации CO_2 применяют различные источники плазмы; среди них – сверхвысокочастотный [10–12], скользящий дуговой [13–15] источни-

Дополнительные материалы для этой статьи доступны по doi 10.31857/S0028242123050106 для авторизованных пользователей.

Таблица 1. Обозначения синтезированных образцов

Состав катализатора	Обозначение
10 мол. % MgO – 90 мол. % CeO ₂	Mg10Ce90
25 мол. % MgO – 75 мол. % CeO ₂	Mg25Ce75
50 мол. % MgO – 50 мол. % CeO ₂	Mg50Ce50
75 мол. % MgO – 25 мол. % CeO ₂	Mg75Ce25
90 мол. % MgO – 10 мол. % CeO ₂	Mg90Ce10

ки и барьерный разряды (БР) [16–22]. Наиболее часто используется плазма барьерного разряда, что обусловлено простотой реактора и низкой рабочей температурой.

При добавлении катализатора конверсия CO₂ может быть повышена за счет взаимодействия CO₂ с поверхностью катализатора и последующей диссоциации связи C=O в молекуле. На основании проведенного ранее обзора литературы [23] было выявлено, что перспективные материалы, способствующие плазменно-каталитической диссоциации CO₂, можно разделить на две группы.

Одна из них – группа оксидов металлов с основными свойствами, в частности оксиды щелочноземельных металлов. Основные свойства таких оксидов способствуют адсорбции CO₂ на поверхности. Перспективные материалы для адсорбции CO₂ – CaO и MgO, описанные в работах [24–26].

Вторая группа веществ для плазменно-каталитического удаления CO₂ – оксиды, обладающие кислородными вакансиями, например, CeO₂. Благодаря наличию дефектов в кристаллической структуре и способности накапливать кислород можно в присутствии CeO₂ проводить различные каталитические процессы утилизации CO₂ [27–29]. Сочетание CeO₂ и MgO в катализаторе может быть эффективным для плазменно-каталитической диссоциации, что было предварительно исследовано в работах [30, 31]. Установлено, что более высокая каталитическая активность катализатора на основе MgO–CeO₂ (по сравнению с CaO–CeO₂, CeO₂ и MgO) объясняется сочетанием слабых основных центров и кислородных вакансий на поверхности катализатора. Однако более детальное изучение влияния основных центров и кислородных вакансий на плазменно-каталитическую конверсию CO₂ в таких бинарных системах осталось за рамками упомянутых исследований.

Цели данной работы – синтез ряда новых нанесенных катализаторов MgO–CeO₂ с различным молярным соотношением и исследование их влияния на конверсию CO₂ в процессе плазменно-каталитического разложения, а также возможность проведения гидрирования CO₂ при тех же условиях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

К настоящему времени известны различные способы синтеза нанесенных адсорбентов MgO–CeO₂ для адсорбции CO₂ [32–35]. Выбор золь-гель метода синтеза с использованием лимонной кислоты обусловлен низкой стоимостью реагентов, отсутствием вредных темплатов и многостадийной подготовки.

Материалы. Для синтеза катализаторов без дополнительной очистки были использованы следующие реагенты: магний азотнокислый шестиводный (ч.д.а., АО «Ленреактив», Россия), церий(III) азотнокислый шестиводный (х.ч., ООО «Центр Технологий Лантан», Россия), кислота лимонная моногидрат (ч., ООО «Компонент-Реактив», Россия). Катализаторы были получены методом золь-гель синтеза по методике [33]. Образцы с различным молярным соотношением MgO–CeO₂ имели следующие обозначения (табл. 1).

Для синтеза образцов расчетные количества Mg(NO₃)₂ · H₂O, Ce(NO₃)₃ · 6H₂O и лимонной кислоты растворяли в расчетном количестве дистиллированной воды в плоскодонной колбе и перемешивали в течение 3 ч при 80°C на водяной бане. Полученный раствор упаривали, сушили при 110°C в течение 8 ч, затем прокаливали при 150°C в течение 10 ч. После этого образец нагревали от 25 до 450°C (2 ч) и прокаливали при этой температуре 450°C в течение 6 ч. Количество реагентов, использованных для синтеза, приведены в табл. S1. Был получен порошок от бледно-желтого до светло-серого цвета. Перед проведением плазменно-каталитического эксперимента порошкообразный катализатор под давлением формировали в таблетки, дробили, а затем просеивали на ситах для получения фракции 1.0–1.5 мм.

Физико-химический анализ. Текстурные характеристики ($S_{БЭТ}$, $V_{пор}$, $d_{пор}$) полученных образцов определяли методом низкотемпературной адсорбции N₂ на приборе Belsorp miniX (Microtrac

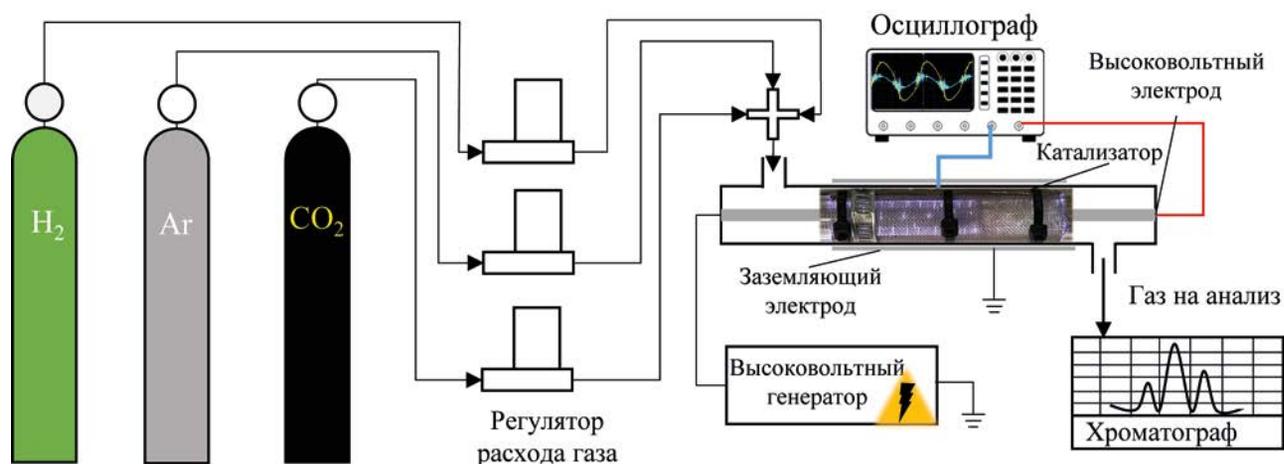


Рис. 1. Схема реактора барьерного разряда.

MRB, Германия). Перед анализом образец дегазировали при $T = 250^\circ\text{C}$ и $P = 10$ Па в течение 24 ч. Для расчета площади поверхности применяли теорию Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) в диапазоне относительных давлений $(P/P_0) = 0.05\text{--}0.20$. Общий объем пор рассчитывали по количеству адсорбированного N_2 при $P/P_0 = 0.95$. Для определения диаметра пор по ветви десорбции применяли метод Барретта–Джойнера–Халенды. Рентгенограммы образцов регистрировали в диапазоне $2\theta = 10^\circ\text{--}90^\circ$ на дифрактометре Rigaku Rotaflex RU-200 (Япония) с CuK_α -излучением, оснащенном гониометром Rigaku D/Max-RC (скорость вращения $1^\circ/\text{мин}$; шаг 0.04°). Идентификацию дифрактограмм осуществляли по базе данных PDF-2 ICDD. Регистрацию рентгеновских фотоэлектронных спектров (XPS) проводили на электронном спектрометре PREVAC EA15 (Польша). В качестве источника первичного излучения использовали AlK_α ($h\nu = 1486.74$ эВ, 150 Вт). Деконволюцию пиков проводили с помощью программы PeakFit с вычитанием фона Ширли и последующей подгонкой к функциям Фойгта. Содержание элементов (Mg и Ce) определяли методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии (РФЭС) на приборе ARL Perform'x Sequential XFR (Швейцария), оснащенном рентгеновской трубкой мощностью 2500 Вт. Перед анализом каждый образец измельчали и прессовали в таблетку с H_3BO_3 . Основные свойства катализаторов оценивали методом CO_2 -температурной программированной десорбции (CO_2 -ТПД) на оборудова-

нии УСГА-101 (ООО «Юнисит», Россия). Образец катализатора нагревали в токе He при 512°C в течение 40 мин для удаления молекул H_2O и O_2 , а затем насыщали CO_2 при температуре 60°C в течение 24 мин. Адсорбированный CO_2 затем удаляли при температуре 102°C , а процесс десорбции CO_2 анализировали с помощью детектора по теплопроводности.

Морфологию поверхности и элементный анализ образцов исследовали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) в сочетании с энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией (ЭДС) на микроскопе Carl Zeiss NVision 40 (Германия), оснащенном детектором Oxford Instruments X-Max EDX, работающим при напряжении 20 кВ.

Отложение углерода на катализаторах оценивали методом CHNS-анализа на анализаторе Flash 2000 (Thermo, Великобритания). Образец массой 1–2 мг нагревали до 2000°C в потоке O_2 с последующим хроматографическим анализом оксидов, образовавшихся в процессе горения.

Термогравиметрический анализ с дифференциальной сканирующей калориметрией (ТГА-ДСК) проводился на анализаторе TGA/DSC 3+ (Mettler Toledo) в диапазоне температур $30\text{--}900^\circ\text{C}$ в атмосфере воздуха.

Плазменно-каталитические эксперименты
Оценку активности катализаторов проводили с использованием лабораторной плазменно-каталитической установки (рис. 1).

Таблица 2. Текстульные характеристики синтезированных образцов и реальное содержание оксидов металлов в них

Образец	Текстульные характеристики			Содержание оксидов, мол. %	
	$S_{БЭТ}$, м ² /г	$V_{пор}$, см ³ /г	$d_{пор}$, нм	MgO	CeO ₂
Mg10Ce90	25	0.07	15	13	87
Mg25Ce75	20	0.07	9	29	71
Mg50Ce50	45	0.17	14	53	47
Mg75Ce25	72	0.21	10	78	22
Mg90Ce10	142	0.35	9	93	7

Установка состояла из блока подачи газов, реактора, высоковольтного источника питания и измерительных приборов. В качестве реактора и диэлектрического барьера использовали кварцевую трубку (внешний диаметр 16 мм, толщина стенки 2 мм, длина 160 мм). Стальной стержень ($d = 8$ мм) с винтовой резьбой внутри реактора служил высоковольтным электродом, стальная сетка (размер ячейки 0.5 мм, длина 80 мм) располагалась с внешней стороны реактора и служила заземляющим электродом.

Газовые смеси, состоящие из CO₂ и Ar (10 об. % CO₂ – 90 об. % Ar) или CO₂, H₂ и Ar (10 об. % CO₂ – 40 об. % H₂ – 50 об. % Ar), подавали в реактор с помощью регуляторов массового расхода РРГ-20 (ООО «Элтотприбор», Россия). Образец катализатора (2 см³) помещали в реактор в зоне разряда и фиксировали кварцевой ватой с обоих концов слоя. Высоковольтный источник питания генерировал синусоидальный сигнал с частотой 23 кГц. Эксперименты проводили в диапазоне напряжений 3.4–4.8 кВ. Продолжительность эксперимента составляла 2 ч для получения и анализа трех проб газовой смеси на выходе из реактора. Регистрацию электрических сигналов (тока и напряжения) осуществляли с помощью осциллографа Tektronix TDS 2012B (Tektronix, США). По площади образующихся на экране фигур Лиссажу рассчитывали поглощенную мощность плазмы по следующему уравнению [36]:

$$P = fW = fC_n A, \quad (1)$$

где C_n – емкость конденсатора, подключенного последовательно с реактором, f – частота приложенного напряжения, A – площадь фигуры Лиссажу.

Газообразные продукты реакции (CO, O₂, CH₄) вместе с исходной смесью (CO₂, H₂) анализиро-

вали на газовом хроматографе ПИА (ООО «НПФ МЭМС», Россия) с детектором по теплопроводности. Колонки: для определения CO₂ – адсорбент Hayesep N, длина 2 м; для определения H₂, O₂, N₂, CH₄ и CO – молекулярные сита 13Å, длиной 2 м. Следует отметить, что содержание Ar в газовой смеси не определяли, поскольку он служил газом-носителем в хроматографе. Конверсию CO₂ (%) рассчитывали по следующему уравнению:

$$X(\text{CO}_2) = \frac{v(\text{CO}_2)_{\text{на входе}} - v(\text{CO}_2)_{\text{на выходе}}}{v(\text{CO}_2)_{\text{на входе}}} \times 100, \quad (2)$$

где $v(\text{CO}_2)_{\text{на входе}}$ – количество CO₂, поданного в реактор, $v(\text{CO}_2)_{\text{на выходе}}$ – количество CO₂ в выходящем потоке.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Физико-химические характеристики катализаторов. По результатам низкотемпературной адсорбции N₂ можно установить, что с увеличением содержания MgO в образце площадь поверхности увеличивается с 25 до 142 м²/г, а также увеличивается объем пор (табл. 2). Это объясняется использованием лимонной кислоты при синтезе катализатора. Лимонная кислота играет роль хелатирующего агента для ионов Mg²⁺, а также порообразователя [37]. Таким образом, чем выше содержание Mg²⁺ на стадии приготовления катализатора, тем более развитая поверхность и более крупные поры образуются в образце после прокаливании.

Изученные изотермы адсорбции образцов в соответствии с классификацией ИЮПАК относятся к изотермам IV типа с петлей гистерезиса (рис. S1). Таким образом, образец содержит мезо-

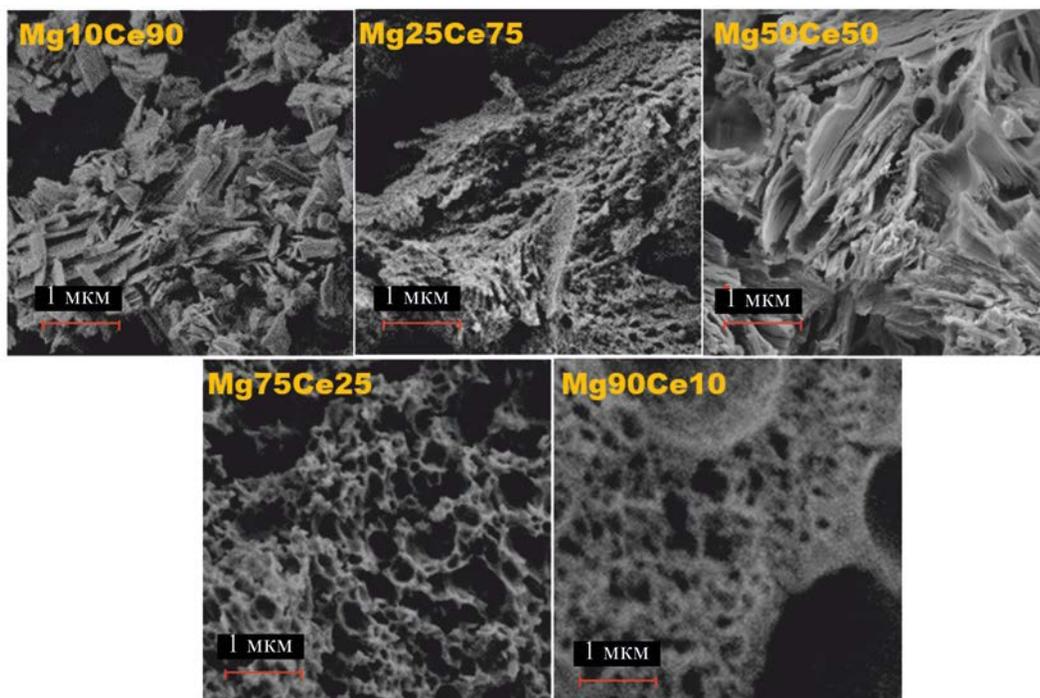


Рис. 2. РЭМ-микрофотографии полученных образцов.

поры, и сила взаимодействия между поверхностью образцов и адсорбтивом относительно слабая. Изменение морфологии поверхности образцов также наблюдается на РЭМ-изображениях (рис. 2).

Образец Mg10Ce90 характеризовался хлопьевидной структурой, которая в дальнейшем преобразовывалась в губчатую пористую структуру в образце Mg90Ce10 с размером ячеек 50–200 нм. Образцы Mg75Ce25 и Mg90Ce10 можно охарактеризовать как мезо-макропористые материалы, поскольку они обладают как мезопорами (опреде-

ленными по низкотемпературной адсорбции N₂), так и макропорами (определенными по РЭМ). Анализ РЭМ-изображений подтверждает утверждение о том, что с увеличением содержания Mg²⁺ в исходном растворе формируется широкопористая структура за счет добавления лимонной кислоты в процессе синтеза катализатора. Для оценки элементного состава на поверхности образца был применен энергодисперсионный рентгеновский анализ (рис. S2–S6, табл. 3). Было обнаружено, что соотношение Mg : Ce близко к расчетным данным и согласуется с данными РФА.

Фазовый состав полученных катализаторов был определен методом РФА. Из дифрактограмм (рис. 3а) видно, что характерные сигналы MgO при $2\theta = 43^\circ$ и 62.5° отсутствуют на дифрактограммах Mg10Ce90 и Mg25Ce75, но появляются на дифрактограммах образцов с большим содержанием MgO. Возможным объяснением этого факта может быть то, что, с уменьшением содержания MgO в образце, фаза MgO становится преимущественно аморфной, чем обуславливается высокая дисперсность фазы. Пики при $2\theta = 28^\circ, 33^\circ, 48^\circ, 57^\circ, 70^\circ$ и 77° соответствуют фазе CeO₂ [38]. Следует также от-

Таблица 3. Содержание элементов на поверхности катализаторов, определенное с помощью энергодисперсионной спектроскопии

Образец	Ат., %		
	O	Mg	Ce
Mg10Ce90	70.5	1.9	27.7
Mg25Ce75	70.2	6.9	22.9
Mg50Ce50	62.9	22.1	15.0
Mg75Ce25	63.6	26.3	10.0
Mg90Ce10	69.5	27.0	3.5

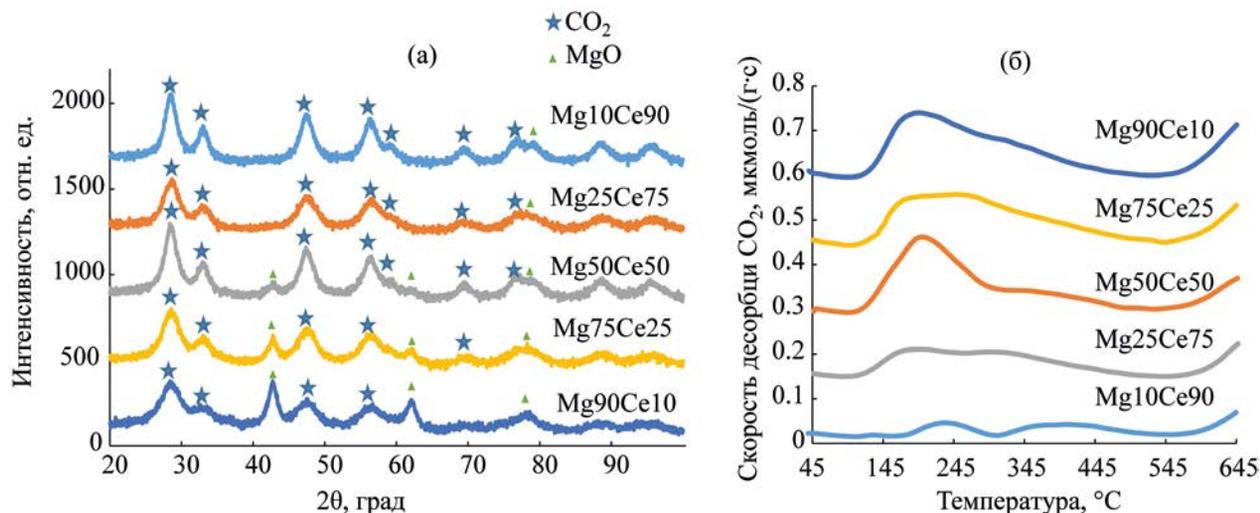


Рис. 3. Дифрактограммы (а) и кривые термопрограммируемой десорбции (б) синтезированных образцов.

метить, что по данным РФА, смешанные оксиды не образуются.

При определении основности катализаторов методом CO_2 -ТПД установлено (рис. 3б), что с повышением мольной доли MgO в катализаторе увеличивается содержание основных центров. Наименьшая концентрация основных центров была характерна для образца $\text{Mg}_{10}\text{Ce}_{90}$ (табл. 4), что связано с наименьшим содержанием MgO в катализаторе. Следует отметить, что в ряду $\text{Mg}_{50}\text{Ce}_{50}$ – $\text{Mg}_{75}\text{Ce}_{25}$ – $\text{Mg}_{90}\text{Ce}_{10}$ основные свойства изменяются незначительно, что может быть связано со схожим содержанием атомов Mg на поверхности, что определено по результатам ЭДС (табл. 3).

По данным РФЭС, образцы содержат на поверхности атомы Ce , Mg и O (рис. 4). На спектре $\text{Ce}3d$ после деконволюции присутствуют следующие пики: u''' (917 эВ), u'' (907 эВ), u (901 эВ), v'''

(898 эВ), v'' (888 эВ), v (882 эВ), которые относятся к Ce^{4+} (CeO_2), и пики u' (903 эВ), v' (885 эВ), которые относятся к Ce^{3+} (Ce_2O_3). Исходя из площади пиков Ce^{4+} и Ce^{3+} рассчитывали содержание CeO_2 . Площади пиков после деконволюции для каждого образца, полуширина и рассчитанное содержание CeO_2 приведены в табл. S2. Видно, что наибольшее содержание CeO_2 составило 92% (образец $\text{Mg}_{50}\text{Ce}_{50}$), а наименьшее – 68% (образец $\text{Mg}_{75}\text{Ce}_{25}$). Таким образом, строгой зависимости между молярным соотношением $\text{MgO} : \text{CeO}_2$ и содержанием Ce^{4+} не наблюдается. В спектрах $\text{O}1s$ наблюдаются два пика. Пик при 532 эВ соответствует MgO , а пик при 529 эВ – CeO_2 (табл. S3). Из спектров хорошо видно, что пик при 532 эВ возрастает по мере увеличения содержания MgO в образце. Такая же тенденция наблюдается и на спектрах $\text{Mg}2p$. Здесь присутствует только один пик, который относится к MgO . С увеличением содержания

Таблица 4. Характеристики основных центров, определенные методом термопрограммируемой десорбции CO_2

Образец	Концентрация основных центров, мкмоль/г		
	слабые (100–300°C)	сильные (300–500°C)	всего
$\text{Mg}_{10}\text{Ce}_{90}$	16	25	41
$\text{Mg}_{25}\text{Ce}_{75}$	52	65	117
$\text{Mg}_{50}\text{Ce}_{50}$	190	–	190
$\text{Mg}_{75}\text{Ce}_{25}$	198	–	198
$\text{Mg}_{90}\text{Ce}_{10}$	200	–	200

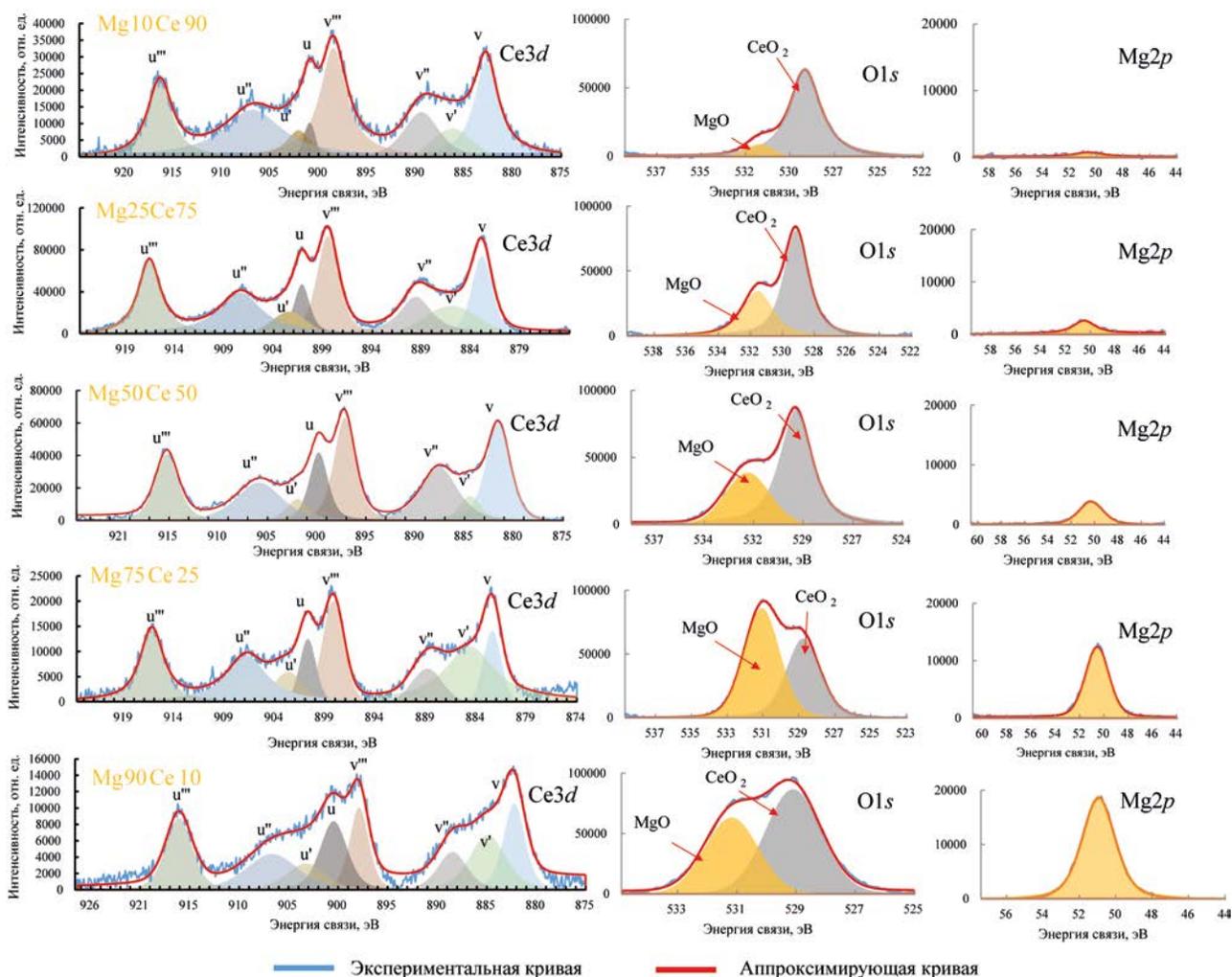


Рис. 4. РФЭ-спектры синтезированных катализаторов.

MgO в катализаторе площадь пика увеличивается (табл. S4).

Плазменно-каталитические эксперименты

На рис. 5б представлены осциллограммы напряжения и тока. Амплитуда синусоидального сигнала напряжения увеличивается при повышении значения входного напряжения. На осциллограммах тока разряда хорошо видны микрозаряды. Амплитуда токового сигнала остается неизменной, как и плотность микрозарядов при увеличении напряжения. Видно, что фигура Лиссажу растягивается по горизонтальной оси, что связано с увеличением напряжения. Сигнал заряда остается практически неизменным независимо от величины входного напряжения. Таким образом, увеличение поглощае-

мой мощности разряда объясняется составляющей напряжения.

Плазменно-каталитическое разложение CO₂

Разложение диоксида углерода осуществляли в реакторе барьерного разряда, заполненном синтезированными катализаторами, в течение 2 ч с постепенным повышением напряжения от 3.4 кВ до 4.8 кВ. Из рис. 6 видно, что в отсутствие катализатора (холостой опыт) конверсия CO₂ достигает 9–17%, в зависимости от потребляемой мощности. Это согласуется с предыдущими полученными результатами [31], где конверсия CO₂ в отсутствие катализатора составляла 11%. При добавлении катализатора конверсия CO₂ увеличивалась до 31%. Наибольшая конверсия была достигнута в присут-

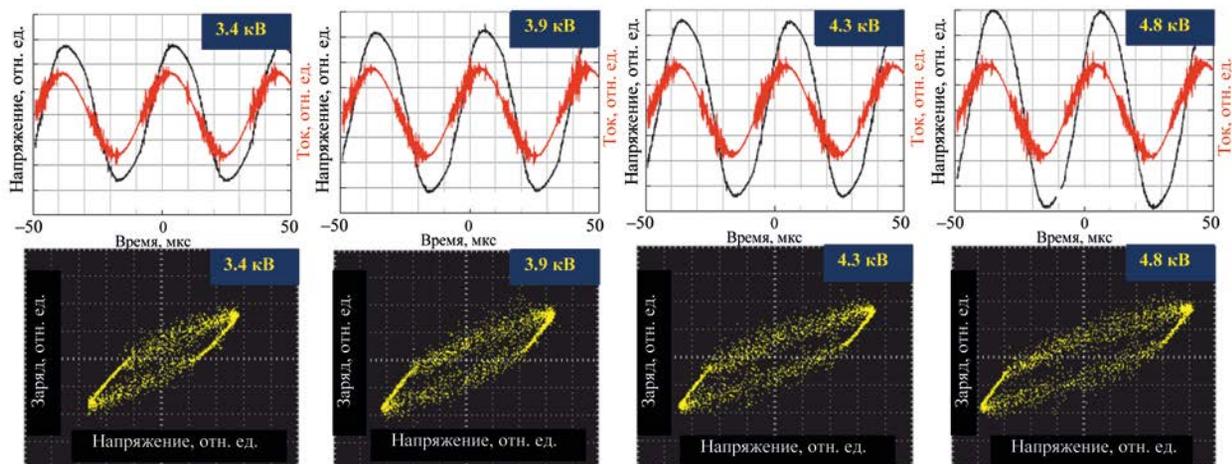


Рис. 5. Осциллограммы тока и напряжения и фигуры Лиссажу, снятые при плазменно-каталитическом разложении CO_2 в присутствии образца $\text{Mg}_{10}\text{Ce}_{90}$. Шкала сигнала напряжения – 5 В/дел., шкала сигнала тока – 2 В/дел.

ствии образцов $\text{Mg}_{10}\text{Ce}_{90}$ и $\text{Mg}_{25}\text{Ce}_{75}$ при напряжении 4.8 кВ. Можно сделать вывод, что более развитая поверхность образцов катализаторов не играет важной роли в плазменно-каталитическом разложении CO_2 , поскольку $\text{Mg}_{10}\text{Ce}_{90}$ и $\text{Mg}_{25}\text{Ce}_{75}$ характеризуются наименьшими значениями удельной площади поверхности (20–25 $\text{m}^2/\text{г}$) и объема пор (0.07 $\text{cm}^3/\text{г}$). Аналогичное наблюдение приводится в работе [24], а которой показано, что высокая удельная поверхность Al_2O_3 не оказывает влияния на плазменно-каталитическую конверсию CO_2 .

Газовая смесь на выходе из реактора состояла из CO_2 , CO , O_2 и N_2 . После вычитания доли N_2 и O_2 (полученных из примеси воздуха), было рассчитано соотношение $[\text{CO}]/[\text{O}_2]$, которое составило 2 ± 0.2 . Это соотношение указывает на то, что основным продуктом разложения CO_2 является CO , а не твердый углерод. В данных условиях реакции образование твердого углерода маловероятно, поскольку реакция разложения CO_2 до C и O_2 требует чрезвычайно высоких температур (6000–7000°C). Тем не менее, после реакции был проведен анализ катализаторов с целью выявления осаждения углерода, о чем будет описано далее.

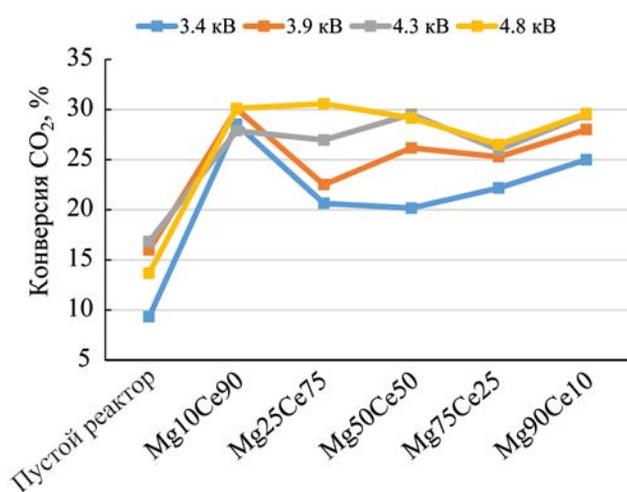


Рис. 6. Конверсия CO_2 в барьерном разряде при напряжении 3.4–4.8 кВ в присутствии синтезированных катализаторов.

При увеличении поглощаемой мощности (с ~5.5 до ~6.5 Вт) конверсия CO_2 возрастает, что в первую очередь связано с усилением электрического поля и образованием в плазме более активных частиц. В данном исследовании было достаточно сложно сравнить активность $\text{MgO}-\text{CeO}_2$ -катализаторов при повышенной мощности, поэтому была поставлена задача не по достижению максимально возможной конверсии, а по сравнению активности катализаторов $\text{MgO}-\text{CeO}_2$ в схожих условиях. Как видно из рис. 6, при напряжении 3.4–3.8 кВ наибольшую активность в диссоциации CO_2 проявляет образец $\text{Mg}_{10}\text{Ce}_{90}$, в присутствии $\text{Mg}_{25}\text{Ce}_{75}$ и $\text{Mg}_{50}\text{Ce}_{50}$ конверсия снижается с последующим увеличением в присутствии $\text{Mg}_{75}\text{Ce}_{25}$ и $\text{Mg}_{90}\text{Ce}_{10}$. Предположительно, при сочетании основных свойств MgO и

Таблица 5. Содержание кислородных вакансий в фазе CeO_2 , рассчитанное по данным рентгенофотоэлектронной спектроскопии

Образец	Количество кислородных вакансий
Mg10Ce90	0.11
Mg25Ce75	0.15
Mg50Ce50	0.08
Mg75Ce25	0.32
Mg90Ce10	0.23

кислородно-дефицитной структуры CeO_2 доминирующая роль в разложении CO_2 принадлежит кислородным вакансиям, а не основным центрам. Из данных РФЭС и деконволюции площади пика было рассчитано содержание кислородных вакансий по соотношению $[\text{Ce}^{3+}/(\text{Ce}^{3+} + \text{Ce}^{4+})]$ [39]. Из табл. 5 видно, что в образцах Mg75Ce25 и Mg90Ce10 содержание кислородных вакансий в оксиде церия выше, чем в других образцах, однако, вследствие наибольшего содержания оксида церия в катализаторе Mg10Ce90, конверсия CO_2 в присутствии указанного образца являлась наивысшей. Это объясняется тем, что при одинаковом объеме катализатора в реакторе масса катализатора будет разной.

Другой вероятный эффект в увеличении конверсии CO_2 в присутствии образцов Mg75Ce25 и Mg90Ce10 (по сравнению с Mg50Ce50) может следовать из морфологии поверхности катализатора. Согласно РЭМ-изображениям (рис. 2), указанные образцы обладают макропорами, образовавшимися в процессе синтеза. В работе [40] сообщалось о микроразрядах, которые могут образовываться внутри пор катализатора размером 4–100 нм. Такие микроразряды усиливают локальное электрическое поле и тем самым могут повышать конверсию CO_2 . На рис. 7 видно, что в присутствии образцов Mg75Ce25 и Mg90Ce10 плотность микроразрядов выше, чем в присутствии других катализаторов: наблюдается большее количество пиков на осциллограмме тока с большей амплитудой (выделено на рис. 7). Это наблюдение может свидетельствовать о преимуществе пористой структуры в плазменно-каталитическом процессе в данных условиях.

Для обобщения вышеперечисленных свойств катализатора, влияющих на процесс плазменно-каталитического разложения CO_2 , была рассчитана удельная каталитическая активность. Поскольку катализаторы с различным содержанием CeO_2 имели разную плотность, масса катализатора в реакторе варьировалась (катализатор загружали по объему).

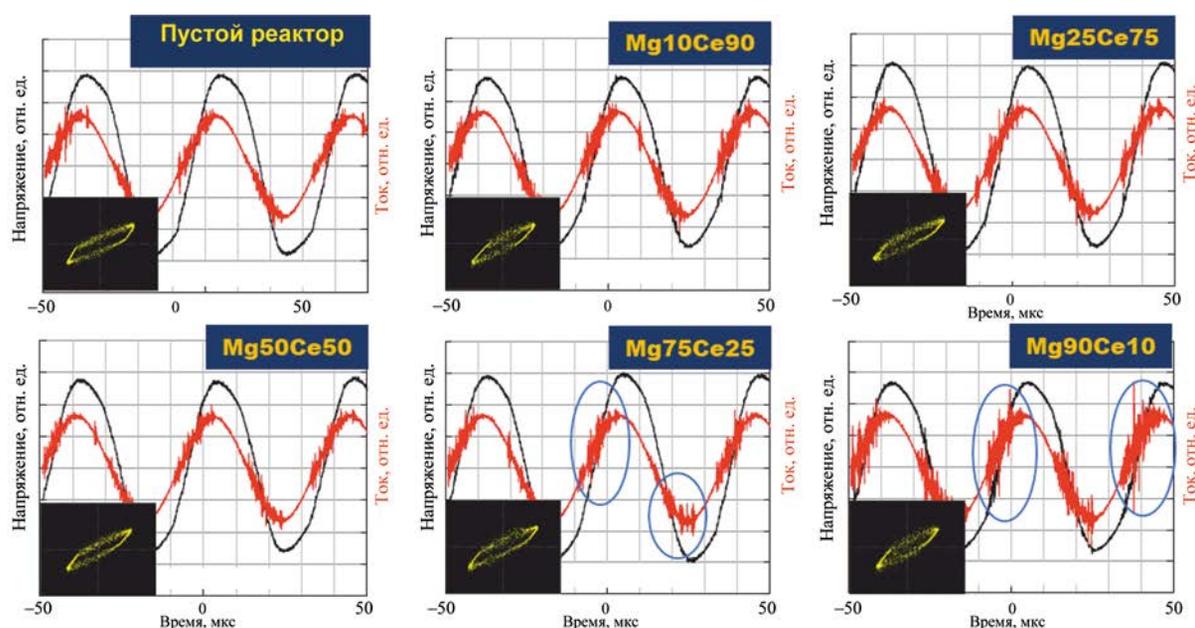


Рис. 7. Осциллограммы тока и напряжения и фигуры Лиссажу, снятые при плазменно-каталитическом разложении CO_2 при напряжении 3.4 кВ. Шкала сигнала напряжения – 5 В/дел., шкала сигнала тока – 2 В/дел.

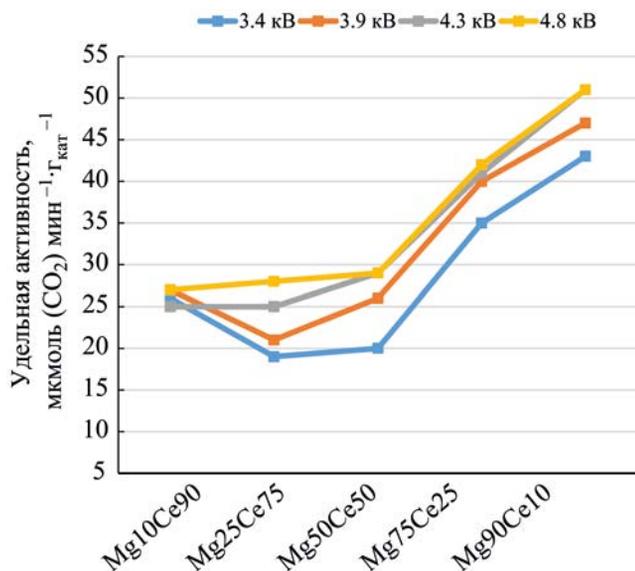


Рис. 8. Удельная каталитическая активность образцов в процессе плазменно-каталитического разложения CO₂.

Для определения активности 1 г образца (т.е. какое количество CO₂ преобразуется на 1 г катализатора в минуту) была проведена нормализация графиков активности (рис. 8).

Как видно, удельная активность растет с увеличением содержания MgO в образце. Однако проводить сравнение образцов с одинаковой массой затруднительно, поскольку параметры разряда будут отличаться при различном объеме образца внутри зоны плазмы. Другая причина заключается в том, что время взаимодействия газа с катализатором будет различаться. Таким образом, можно сделать

вывод, что образцы на основе MgO более эффективны в разложении CO₂ на единицу массы катализатора, а образцы на основе CeO₂ – на единицу объема катализатора.

Разложение CO₂ в присутствии H₂. Поскольку перспективным процессом утилизации углекислого является его конверсия в метан и углеводороды, было проведено исследование влияния добавления в систему H₂ для выявления возможности метанирования CO₂ при тех же условиях реакции. Результаты экспериментов показали, что полученные катализаторы не проявляют активность в процессе метанирования CO₂. Селективность по CH₄ была относительно низкой (2–4%), а образование CH₄ происходило скорее плазменным, чем каталитическим путем. Восстановление CO₂ до CH₄ является восьмиэлектронным процессом, поэтому в качестве каталитического активного центра необходимы переходные металлы, например Ni, Ru, Pt и др. Отмечено, однако, что конверсия CO₂ была выше, чем в отсутствие H₂ (40% в присутствии Mg10Ce90 против 31% в газовой смеси CO₂–Ar). Следует также отметить, что в отсутствие катализатора (в пустом реакторе) конверсия CO₂ была сопоставима с таковой в присутствии исследуемых образцов (рис. 9), что свидетельствует об отсутствии эффекта от введения катализатора. Более высокая конверсия CO₂ в присутствии H₂ может быть объяснена увеличением мощности в присутствии молекулярного газа. Как объясняется в работах [41, 42], изменение состава газа в достаточной степени влияет на физические характеристики плазмы: температуру газа,

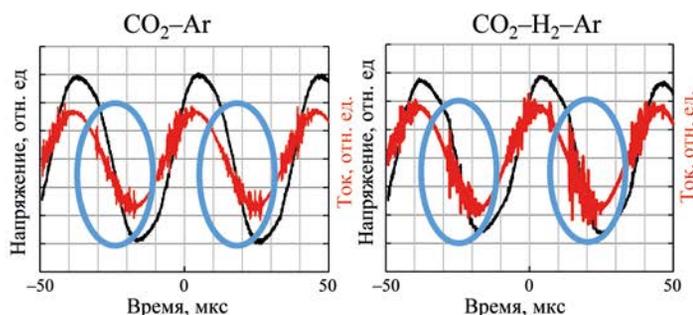
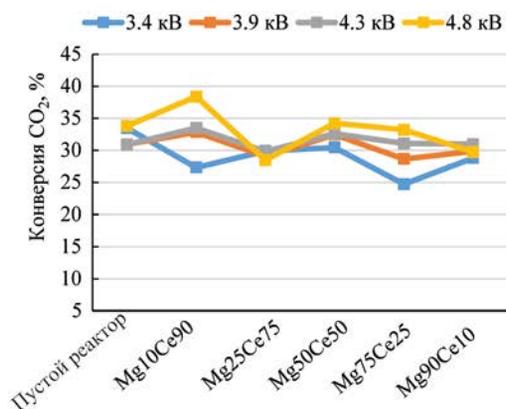


Рис. 9. Результаты эксперимента по разложению CO₂ в присутствии H₂ и разрядные характеристики процесса в отсутствие (смесь CO₂–Ar) и в присутствии H₂ (смесь CO₂–H₂–Ar) при напряжении 3.4 кВ (образец Mg75Ce25). Шкала сигнала напряжения – 5 В/дел., шкала сигнала тока – 2 В/дел.

Таблица 6. Баланс газовых смесей во входном и выходном потоке при проведении процесса с использованием образца Mg10Ce90 при напряжении 3.4 кВт

Концентрация, об. %	CO ₂	CO	O ₂	H ₂	CH ₄	Ar	Всего (без Ar)
До реакции	10.5	–	–	43	–	ост.	53.5
После реакции	8.2	2.1	0.1	39.2	0.7	ост.	50.2

Таблица 7. Содержание углерода в катализаторах до и после экспериментов

Образец	Содержание углерода и водорода, мас. %			
	до реакции		после реакции	
	С	Н	С	Н
Mg10Ce90	0.33	0.28	0.34	0.21
Mg25Ce75	0.76	0.46	0.62	0.24
Mg50Ce50	1.28	0.66	1.00	0.31
Mg75Ce25	1.25	0.89	1.54	0.42
Mg90Ce10	1.58	1.77	2.48	0.80

напряженность приведенного электрического поля и среднюю энергию электронов. Таким образом, добавка H₂ приводит к появлению более активных частиц плазмы, которые оказывают большее влияние на диссоциацию CO₂, чем каталитические реакции на поверхности катализатора. Последний факт проиллюстрирован характеристиками разряда в присутствии и в отсутствие H₂ (рис. 9). При введении в газовую смесь H₂ на осциллограмме тока наблюдаются более плотные микрозаряды, а также расширяются фигуры Лиссажу. Другое возможное объяснение усиления конверсии CO₂ может заключаться в захвате O₂ радикалами H, как описано в работе [43]. Введение H₂ в поток CO₂ в присутствии плазмы приводит к образованию H₂O и, тем самым, ограничивает обратную реакцию: CO + 0.5O₂ → CO₂.

В описанных условиях не представляется возможным оценить образование H₂O вследствие особенностей конструкции установки для отбора проб газа. Однако можно косвенно оценить его содержание при сравнении содержания O₂ на выходе из реактора. Отмечено, что при проведении процесса в смеси CO₂-H₂-Ar, концентрация O₂ в выходящем потоке стремится к нулю (концентрация O₂ в случае CO₂-Ar составляла 0.5–1.0 об. %). Из табл. 6 видно, что концентрация H₂ на выходе уменьшается по сравнению с концентрацией на входе. Разни-

ца между этими значениями может быть связана с образованием H₂O.

Характеристики образцов катализаторов после реакции. После проведения плазменно-каталитических экспериментов были определены характеристики поверхности катализаторов. Для оценки количества кокса после разложения CO₂ использовали элементный анализ образцов методом CHNS. Присутствие углерода, определенное в образцах до реакции, связано с использованием лимонной кислоты в процессе синтеза катализаторов. Чем выше содержание MgO в образце, тем большее количество лимонной кислоты требовалось для синтеза. Таким образом, содержание углерода в синтезированных образцах увеличивается (табл. 7). Из анализа катализаторов после реакции следует, что характеристики поверхности (табл. 8) и содержание углерода практически не изменились в случае образцов Mg10Ce90 и Mg25Ce75. Напротив, в случае образцов Mg75Ce25 и Mg90Ce10 происходит резкое снижение удельной поверхности и увеличение содержания углерода. Данные явления, по всей видимости, связаны с превращением MgO либо в MgCO₃, либо в Mg(OH)₂.

Для выявления природы снижения удельной площади был проведен термогравиметрический анализ (рис. S6–S10). На кривой ТГА наблюдаются

Таблица 8. Текстуальные характеристики образцов после реакции разложения CO₂

Образец после реакции	Текстуальные характеристики			
	$S_{БЭТ}$, м ² /г	изм. $S_{БЭТ}$, м ² /г	$V_{пор}$, см ³ /г	$d_{пор}$, нм
Mg10Ce90	21	↓ 4	0.08	18
Mg25Ce75	19	–	0.08	12
Mg50Ce50	22	↓ 23	0.12	19
Mg75Ce25	26	↓ 46	0.15	16
Mg90Ce10	74	↓ 69	0.26	10

три стадии разложения материала. Первая стадия разложения происходит при ~100°C и объясняется удалением физически адсорбированной воды. Вторая стадия при ~350°C связана с разложением Mg(OH)₂ [44], который мог образоваться из MgO в условиях эксперимента. Следует отметить, что амплитуда этого пика незначительна в случае образца Mg10Ce90 (в котором содержание MgO наименьшее) и увеличивается с ростом содержания MgO. Потеря массы образца Mg90Ce10 на второй стадии составляет ~12%. Кроме того, третья стадия разложения при ~565°C может быть связана с разложением MgCO₃ до исходного MgO, а также с выгоранием углерода из лимонной кислоты. Потеря массы на этой стадии наименьшая для образца Mg10Ce90 (1.00%) и наибольшая для образца Mg90Ce10 (2.88%), что коррелирует с содержанием углерода по данным анализа CHNS.

Таким образом, можно заключить, что образцы с высоким содержанием MgO менее стабильны в ходе плазменно-каталитической реакции и нуждаются в реактивации для восстановления физико-химических характеристик. Катализаторы с высоким содержанием церия (Mg10Ce90 и Mg25Ce75) оказались стабильными в указанных условиях и, следовательно, могут сохранять свою каталитическую активность в течение более длительного времени.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе была синтезирована серия катализаторов MgO–CeO₂, которые применялись для плазменно-каталитического разложения CO₂. В присутствии катализаторов конверсия CO₂ увеличивалась по сравнению с таковой в отсутствие катализатора с 17 до 31%. Установлено, что конверсия CO₂ не связана с высокой площадью поверхности и сильной основностью катализаторов, а

большая роль в разложении CO₂ отводится CeO₂ и кислородным вакансиям в структуре оксида церия.

Конверсия CO₂ также увеличивалась при наличии макропористой структуры образцов Mg75Ce25 и Mg90Ce10 за счет образования микроразрядов внутри пор. Тем не менее, конверсия CO₂ в присутствии этих катализаторов ниже, чем в присутствии Mg10Ce90, содержащего наибольшее количество CeO₂. Установлено, что полученные катализаторы не эффективны для реакции метанирования CO₂, добавление H₂ приводило лишь к увеличению конверсии CO₂ за счет увеличения поглощаемой мощности плазмы и улавливания кислорода.

Можно заключить, что положительный эффект от сочетания основного оксида металла (MgO) с CeO₂ может проявляться при небольшом количестве MgO в катализаторе (Mg10Ce90). При снижении содержания церия эффективность разложения CO₂ также снижается. Было отмечено, что катализаторы с более высоким содержанием CeO₂ более стабильны, чем содержащие преимущественно MgO. Результаты, полученные в данной работе, могут быть использованы при дальнейшей разработке катализаторов для разложения CO₂, метанирования CO₂, риформинга CO₂ и других процессов, связанных с утилизацией CO₂ в плазме. Дальнейшее исследование плазменно-каталитического разложения CO₂ может быть связано с мезо-макропористыми катализаторами CeO₂ с целью сочетания эффектов от кислородных вакансий и микроразрядов, которые могут образовываться внутри мезо- и макропор.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИХХС РАН.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность д.ф.-м.н. Лебедеву Ю.А. и к.х.н. Голубевой М.А. за помощь в подготовке публикации.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Аналитический центр глубокой переработки нефти и нефтехимии» ИНХС РАН.

Съемка микрофотографий РЭМ проводилась с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

А.Л. Максимов является главным редактором журнала «Нефтехимия/Petroleum Chemistry». Остальные авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Голубев О.В., к.х.н., ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-8558-3094>

Ильчук П.С., ORCID: <https://orcid.org/0009-0008-9459-8934>

Садовников А.А., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3574-0039>

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Schlager S., Fuchsbauer A., Haberbauer M., Neugebauer H., Sariciftci N.S. Carbon dioxide conversion to synthetic fuels using biocatalytic electrodes // *J. Mater. Chem. A*. 2017. V. 5. P. 2429–2443. <https://doi.org/10.1039/C6TA07571A>
2. Chen Y., Guan B., Wu X., Guo J., Ma Z., Zhang J., Jiang X., Bao S., Cao Y., Yin C., Ai D., Chen Y., Lin H., Huang Z. Research status, challenges and future prospects of renewable synthetic fuel catalysts for CO₂ photocatalytic reduction conversion // *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2023. V. 30. P. 11246–11271. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-24686-y>
3. Li J., Wang L., Cao Y., Zhang C., He P., Li H. Recent advances on the reduction of CO₂ to important C₂₊ oxygenated chemicals and fuels // *Chin. J. Chem. Eng.* 2018. V. 26. P. 2266–2279. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2018.07.008>
4. Liu B., Qin J., Shi J., Jiang J., Wu X., He Z. New perspectives on utilization of CO₂ sequestration technologies in cement-based materials // *Constr. Build. Mater.* 2021. V. 272. ID 121660. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.121660>
5. Saravanan A., Deivayanai V.C., Senthil Kumar P., Rangasamy G., Varjani S. CO₂ bio-mitigation using genetically modified algae and biofuel production towards a carbon net-zero society // *Bioresour. Technol.* 2022. V. 363. ID 127982. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.127982>
6. Snoeckx R., Bogaerts A. Plasma technology – a novel solution for CO₂ conversion? // *Chem. Soc. Rev.* 2017. V. 46. ID 5805. <https://doi.org/10.1039/C6CS00066E>
7. Adwek G., Shen B., Craven M., Wang Y., Kang D., Wu C., Tu X. A review of non-thermal plasma technology: a novel solution for CO₂ conversion and utilization // *Renew. Sust. Energ. Rev.* 2021. V. 135. ID 109702. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.109702>
8. Chen G., Snyders R., Britun N. CO₂ conversion using catalyst-free and catalyst-assisted plasma-processes: recent progress and understanding // *J. CO₂ Util.* 2021. V. 49. ID 101557. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2021.101557>
9. Debjyoti R., Ye P., Yu J.C., Song C. Recent progress in plasma-catalytic conversion of CO₂ to chemicals and fuels // *Catal. Today*. 2022. V. 423. ID 113973. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2022.12.004>
10. Kozák T., Bogaerts A. Evaluation of the energy efficiency of CO₂ conversion in microwave discharges using a reaction kinetics model // *Plasma Sources Sci. Technol.* 2015. V. 24. ID 015024. <http://dx.doi.org/10.1088/0963-0252/24/1/015024>
11. Lebedev Yu.A., Shakhmatov V.A. Decomposition of carbon dioxide in microwave discharges (an analytical review) // *Russ. J. Appl. Chem.* 2022. V. 95. P. 1–20. <http://doi.org/10.1134/S1070427222010018>
12. Ong M.Y., Nomanbhay S., Kusumo F., Show P.L. Application of microwave plasma technology to convert carbon dioxide (CO₂) into high value products: a review // *J. Clean. Prod.* 2022. V. 336. ID 130447. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.130447>
13. Nunnally T., Gutsol K., Rabinovich A., Fridman A., Gutsol A., Kemoun A. Dissociation of CO₂ in a low current gliding arc plasmatron // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2011. V. 44. ID 274009. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/44/27/274009>
14. Liu J.-L., Wang X., Li X.-S., Likozar B., Zhu A.-M. CO₂ conversion, utilisation and valorisation in gliding arc plasma reactors // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2020. V. 53. ID 253001. <http://dx.doi.org/10.1088/1361-6463/ab7c04>
15. Zhang H., Li L., Xu R., Huang J., Wang N., Li X., Tu X. Plasma-enhanced catalytic activation of CO₂ in a modified gliding arc reactor // *Waste Dispos. Sustain.*

- Energy. 2020. V. 2. P. 139–150. <https://doi.org/10.1007/s42768-020-00034-z>
16. *Bogaerts A., Kozak T., van Laer K., Snoeckx R.* Plasma-based conversion of CO₂: current status and future challenges // *Faraday Discuss.* 2015. V. 183. ID 217. <https://doi.org/10.1039/C5FD00053J>
 17. *Ray D., Subrahmanyam Ch.* CO₂ decomposition in a packed DBD plasma reactor: influence of packing materials // *RSC Adv.* 2016. V. 6. P. 39492–37499. <https://doi.org/10.1039/C5RA27085E>
 18. *Michielsens I., Uytendhouwen Y., Pype J., Michielsens B., Mertens J., Reniers F., Meynen V., Bogaerts A.* CO₂ dissociation in a packed bed DBD reactor: first steps towards a better understanding of plasma catalysis // *Chem. Eng. J.* 2017. V. 326. P. 477–488. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.05.177>
 19. *Xu S., Whitehead C.J., Martin P.A.* CO₂ conversion in a non-thermal, barium titanate packed bed plasma reactor: the effect of dilution by Ar and N₂ // *Chem. Eng. J.* 2017. V. 327. P. 764–773. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.06.090>
 20. *Lu N., Sun D., Zhang C., Jiang N., Shang K., Bao X., Li J., Wu Y.* CO₂ conversion in non-thermal plasma and plasma/g-C₃N₄ catalyst hybrid processes // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2018. V. 51. ID 094001. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/aaa919>
 21. *Ashford B., Wang Y., Poh C.-K., Chen L., Tu X.* Plasma-catalytic conversion of CO₂ to CO over binary metal oxide catalysts at low temperatures // *Appl. Catal. B* 2020. V. 276. ID 119110. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119110>
 22. *Wang L., Du X., Yi Y., Wang H., Gul M., Zhu Y., Tu X.* Plasma-enhanced direct conversion of CO₂ to CO over oxygen-deficient Mo-doped CeO₂ // *Chem. Commun.* 2020. V. 56. P. 14801–14804. <https://doi.org/10.1039/D0CC06514E>
 23. *Golubev O.V., Maksimov A.L.* Plasma-assisted catalytic decomposition of carbon dioxide // *Russ. J. Appl. Chem.* 2022. V. 95. P. 617–630. <https://doi.org/10.1134/S1070427222050019>
 24. *Duan X., Hu Z., Li Y., Wang B.* Effect of dielectric packing materials on the decomposition of carbon dioxide using DBD microplasma reactor // *AIChE J.* 2015. V. 61. P. 898–903. <https://doi.org/10.1002/aic.14682>
 25. *Mei D., He Y., Liu S., Yan J., Tu X.* Optimization of CO₂ conversion in a cylindrical dielectric barrier discharge reactor using design of experiments // *Plasma Process. Polym.* 2016. V. 13. P. 544–556. <https://doi.org/10.1002/ppap.201500159>
 26. *Wang B., Li X., Wang X., Zhang B.* Effect of filling materials on CO₂ conversion with a dielectric barrier discharge reactor // *J. Environ. Chem. Eng.* 2021. V. 9. ID 106370. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106370>
 27. *Ebrahimi P., Kumar A., Khraisheh M.A.* A review of CeO₂ supported catalysts for CO₂ reduction to CO through the reverse water gas shift reaction // *Catalysts.* 2022. V. 12. ID 1101. <https://doi.org/10.3390/catal12101101>
 28. *Ijaz H., Gazali T., Shakeel A., Chennampilly U.A., Alasiri H., Alhooshani K.* A review of the indispensable role of oxygen vacancies for enhanced CO₂ methanation activity over CeO₂-based catalysts: uncovering, influencing, and tuning strategies // *Int. J. Hydrog. Energy.* 2023. V. 48. P. 24663–24696. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.08.086>
 29. *Ahn S.-Y., Jang W.-J., Shim J.-O., Jeon B.-H., Roh H.-S.* CeO₂-based oxygen storage capacity materials in environmental and energy catalysis for carbon neutrality: extended application and key catalytic properties // *Catal. Rev. Sci. Eng.* 2023. P. 1–84. <https://doi.org/10.1080/01614940.2022.2162677>
 30. *Lebedev Yu.A., Golubev O.V., Batukaev T.S., Maximov A.L.* Decomposition of CO₂ in a barrier discharge in the presence of cerium oxide catalysts // *Tech. Phys. Lett.* 2023. V. 49. P. 4–6. <https://doi.org/10.21883/TPL.2023.05.56015.19521>
 31. *Golubev O., Maximov A.* Hybrid plasma-catalytic CO₂ dissociation over basic metal oxides combined with CeO₂ // *Processes.* 2023. V. 11. ID 1553. <https://doi.org/10.3390/pr11051553>
 32. *Jin S., Bang G., Liu L., Lee C.-H.* Synthesis of mesoporous MgO–CeO₂ composites with enhanced CO₂ capture rate via controlled combustion // *Microporous Mesoporous Mater.* 2019. V. 288. ID 109587. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.109587>
 33. *Jin S., Ko K.-J., Lee C.-H.* Direct formation of hierarchically porous MgO-based sorbent bead for enhanced CO₂ capture at intermediate temperatures // *Chem. Eng. J.* 2019. V. 371. P. 64–77. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.04.020>
 34. *Pawar A.A., Lee D., Kim H.* Understanding the synergy between MgO–CeO₂ as an effective promoter and ionic liquids for high dimethyl carbonate production from CO₂ and methanol // *Chem. Eng. J.* 2020. V. 395. ID 124970. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124970>
 35. *Ruhaimi A.H., Aziz M.A.A.* Fabrication of mesoporous CeO₂–MgO adsorbent with diverse active sites via eggshell membrane-templating for CO₂ capture // *Appl. Phys. A* 2022. V. 128. ID 29. <https://doi.org/10.1007/s00339-021-05182-5>
 36. *Holub M.* On the measurement of plasma power in atmospheric pressure DBD plasma reactors // *Int. J. Appl. Electromagn. Mech.* 2012. V. 39. P. 81–87. <https://doi.org/10.3233/JAE-2012-1446>

37. Xu C., Shi S., Dong Q., Zhu S., Wang Y., Zhou H., Wang X., Zhu L., Zhang G., Xu D. Citric-acid-assisted sol-gel synthesis of mesoporous silicon-magnesium oxide ceramic fibers and their adsorption characteristics // *Ceram. Int.* 2020. V. 46. P. 10105–10114. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.12.279>
38. Parameswaram G., Rao P.S.N., Srivani A., Nageswara Rao G., Lingaiah N. Magnesia–ceria mixed oxide catalysts for the selective transesterification of glycerol to glycerol carbonate // *Mol. Catal.* 2018. V. 451. P. 135–142. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2017.12.006>
39. Zheng X., Li Y., Zhang L., Shen L., Xiao Y., Zhang Y., Jiang L. Insight into the effect of morphology on catalytic performance of porous CeO₂ nanocrystals for H₂S selective oxidation // *Appl. Catal. B.* 2019. V. 252. P. 98–110. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.04.014>
40. Zhang Y., Wang H.-Y., Zhang Y.-R., Bogaerts A. Formation of microdischarges inside a mesoporous catalyst in dielectric barrier discharge plasmas // *Plasma Sources Sci. Technol.* 2017. V. 26. ID 054002. <https://doi.org/10.1088/1361-6595/aa66be>
41. Горбунов Н.А., Мельников А.С. Влияние молекулярного азота на подвижность электронов в смеси аргона и оптически возбужденных паров натрия // *Журнал технической физики.* 1999. № 4. С. 361–366 [Gorbunov N.A., Mel'nikov A.S. Effect of molecular nitrogen on the electron mobility in a mixture of argon and optically excited sodium vapor // *Tech. Phys.* 1999. V. 44. P. 361–366. <https://doi.org/10.1134/1.1259302>].
42. Смирнов С.А., Тутов В.А., Шукова Т.Г., Овцын А.А., Кадников Д.В. Влияние газообразных продуктов гетерогенных реакций на параметры плазмы аргона // *Прикладная физика.* 2016. № 4. С. 43–48.
43. Aerts R., Snoeckx R., Bogaerts A. In-situ chemical trapping of oxygen in the splitting of carbon dioxide by plasma // *Plasma Process. Polym.* 2014. V. 11. P. 985–992. <https://doi.org/10.1002/ppap.201400091>
44. Морозов С.А., Малков А.А., Малыгин А.А. Синтез пористого оксида магния термическим разложением основного карбоната магния // *Журн. общей химии.* 2003. Т. 73. № 1. С. 37–42 [Morozov S.A., Malkov A.A., Malygin A.A. Synthesis of porous magnesium oxide by thermal decomposition of basic magnesium carbonate // *Russ. J. Gen. Chem.* 2001. V. 73. P. 37–42. <https://doi.org/10.1023/a:1023466200445>].

ДЕГИДРИРОВАНИЕ КУМОЛА В α -МЕТИЛСТИРОЛ НА ПОРИСТЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ ВОЛЬФРАМСОДЕРЖАЩИХ КОНВЕРТЕРАХ

© 2023 г. А. С. Федотов^{1,*}, Д. Ю. Грачев¹, Р. Д. Капустин², М. И. Алымов², М. В. Цодиков¹

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

² Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова РАН,
Черноголовка Московской обл., 142432 Россия

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

Поступила в редакцию 31 июля 2023 г.

После доработки 14 сентября 2023 г.

Принята к публикации 7 ноября 2023 г.

Показано влияние способа введения каталитического вольфрамового компонента в состав пористых керамических конвертеров на активность и селективность процесса дегидрирования кумола в α -метилстирол. Установлено, что активность поверхностно-модифицированного вольфрамсодержащего конвертера более чем на 2.5 порядка выше, чем конвертера, в котором вольфрам введен в структуру материала путем термохимического спекания шихты. Обнаружено, что дегидрирование углеводородов в каналах каталитического конвертера протекает примерно вдвое эффективней, по сравнению с гранулами такого же состава. Продемонстрирована возможность повышения интенсивности процесса путем извлечения особо чистого водорода из зоны реакции на палладийсодержащей мембране. Определен нулевой порядок протекания изучаемой реакции.

Ключевые слова: гетерогенный катализ, пористые катализаторы, рений, вольфрам, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, дегидрирование, кумол, мономеры, стирол, α -метилстирол (АМС)

DOI: 10.31857/S0028242123050118, **EDN:** SBGSKM

Сокращения

АМС – α -метилстирол;

СВС – самораспространяющийся высокотемпературный синтез;

ЗГ – золь-гель метод;

ЭТБ – этилбензол.

В настоящее время создание эффективных способов одновременного производства очищенного водорода, пригодного для питания современных топливных элементов, и ценных мономеров, необходимых в крупнотоннажной промышленности каучуков и пластических масс имеет большое промышленное значение [1–5]. Здесь весьма перспективной альтернативой традиционным решениям могут стать мембранно-каталитические процессы дегидрирования алкилароматических соеди-

нений, осуществляемые в каналах оригинальных пористых керамических каталитических конвертеров [6–8]. Получение этих конвертеров стало возможным с разработкой новейших подходов к формированию структурированных керамических материалов и их модификации каталитическими покрытиями, состоящими из плотноупакованных наноразмерных активных частиц. В основе данной технологии лежит комбинация самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и золь-гель метода [9–11]. Этот прием позволяет на порядки уменьшить количества активных компонентов, используемых для приготовления образцов, что весьма существенно в случае работы с редкими и дорогостоящими металлами. В результате за счет заметно улучшенного тепло- и массопереноса субстрата через высокопористую каталитически активную поверхность, достигается более

Таблица 1. Содержание компонентов образцов, полученных модификацией корундового конвертера с применением золь-гель метода, мас. %

Обозначение конвертера	Нанесенные компоненты					Конвертер
	K ₂ O	CeO ₂	Re ₂ O ₇	WO ₃	γ-Al ₂ O ₃	
W/α-Al ₂ O ₃ (ЗГ)	0.06	0.05	–	0.05	4.25	95.58
Re-W/α-Al ₂ O ₃ (ЗГ)	0.05	0.01	0.05	0.05	4.86	94.98
	K ₂ O	CeO ₂	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	γ-Al ₂ O ₃	
Fe-Cr/α-Al ₂ O ₃ (ЗГ)	0.12	0.04	0.50	0.08	4.53	94.81

глубокая степень переработки сырья, а удельная производительность такого конвертера по целевому продукту в разы превышает показатели для традиционных проточных реакторов с насыпным слоем катализатора [12–14]. Кроме того, предусмотрена возможность совмещения стадии химического превращения реагентов со стадией селективного извлечения высокоочищенного водорода на палладийсодержащей мембране [15–18]. Таким образом, каталитические мембранные реакторы на основе пористых керамических конвертеров представляют собой многообещающую перспективу практического применения как для компактных электрогенераторов, так и в малогабаритных тиражируемых кассетных реакторах.

В настоящей публикации представлены результаты исследования особенностей протекания процесса дегидрирования кумола в АМС в каталитических каналах пористых керамических конвертеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования в работе использовали пористые керамические каталитические конвертеры, полученные с применением самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Уникальность данного метода заключается в том, что он позволяет получать пористые керамические материалы различных форм-факторов и структурных характеристик из широкой палитры химических элементов. В настоящей работе были использованы образцы трубчатой конфигурации, приготовленные на основе корунда с диаметром пор 1–5 мкм и пористостью ~50%. Выбор в пользу таких конвертеров был обусловлен относительной инертностью их состава в изучаемых химических превращениях. Данный подход давал возможность

легко оценивать активность тех или иных каталитических систем, наносимых на поверхность синтезированных образцов золь-гель методом.

В результате модификации корундовых конвертеров каталитическими покрытиями с применением золь-гель метода получены образцы, составы которых указаны в табл. 1. Конвертер «W/α-Al₂O₃ (СВС)» получен путем добавления ~2 мас. % WO₃ в исходную шихту перед стадией термохимического спекания образца.

Во избежание излишних повторений, с устройством лабораторной установки и оригинального каталитического мембранного реактора, а также характеристиками и способами приготовления конвертеров, методиками осуществления экспериментов, методиками компонентного анализа продуктов реакции, методиками структурного анализа используемых в работе катализаторов и методиками расчетов основных параметров изучаемого процесса можно ознакомиться в следующих наших публикациях [19–21].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На предварительных этапах исследования процессов дегидрирования углеводородов, описанных в [19–21], помимо традиционных для таких превращений железохромовых катализаторов, нами были использованы и оригинальные биметаллические ренийвольфрамовые системы, хорошо зарекомендовавшие себя в реакциях восстановительной дегидратации спиртов (с целью получения олефинов из этанола), которые активно исследовались в нашей лаборатории ранее [22].

Однако, как известно, рений более склонен к интенсификации реакций глубокой деструкции

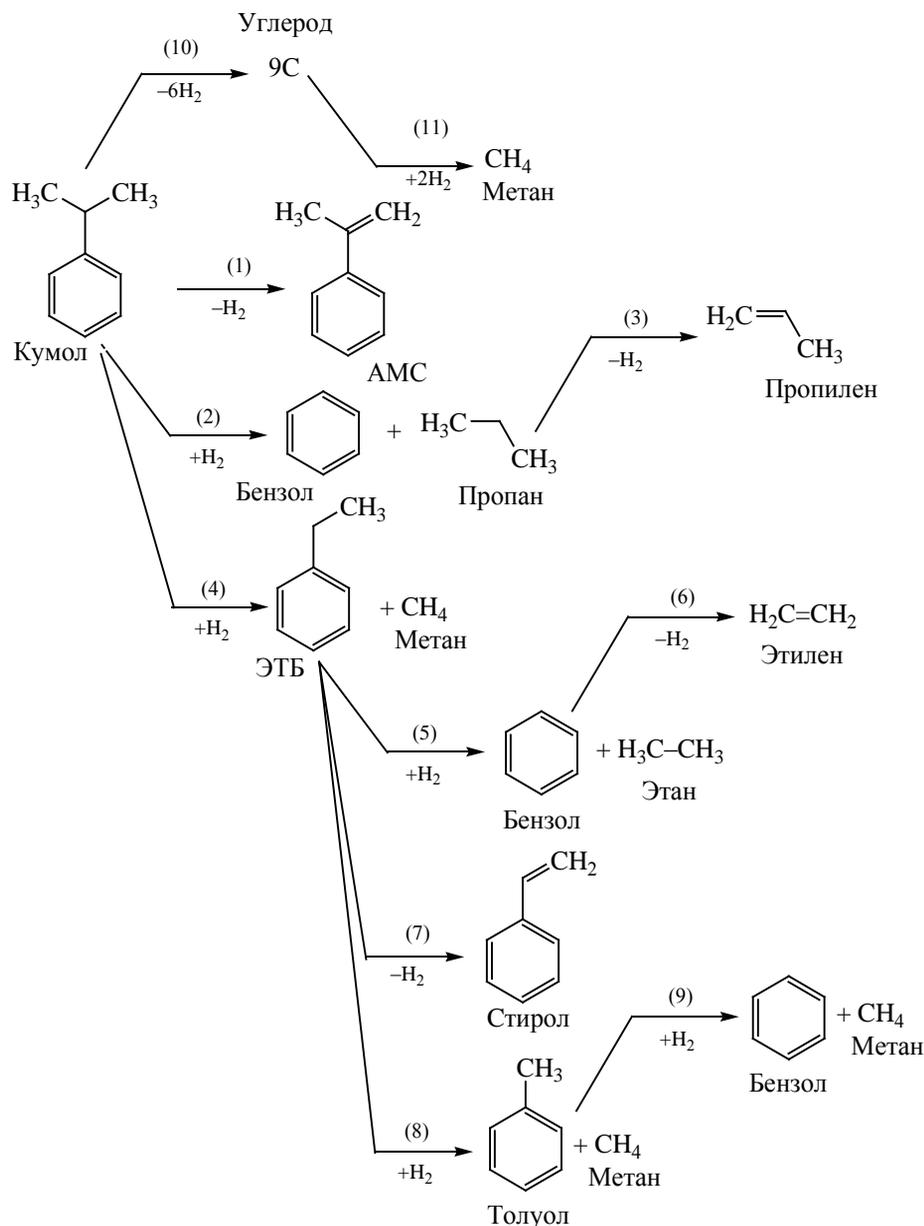


Рис. 1. Главные реакционные маршруты процесса дегидрирования кумола в α -метилстирол.

углеродного скелета [23–25], приводящей к повышению расхода исходных веществ за счет увеличения доли крайне нежелательного коксообразования, что в итоге весьма негативно сказывается на выходе целевого продукта. По этой причине, отдельный интерес представляло изучение влияния вольфрамового компонента на особенности дегидрирования алкилароматических углеводородов, в частности кумола в АМС, которое про-

текает в более мягких условиях, а значит с большей эффективностью, чем этилбензола в стирол.

В результате изучения особенностей дегидрирования кумола в АМС на конвертере, «W/ α - Al_2O_3 (ЗГ)» установлены главные реакционные маршруты процесса, изображенные на рис. 1.

Согласно стехиометрии данной реакционной схемы, водород содержащийся в газообразных продуктах, образуется по маршрутам (1) – дегидриро-

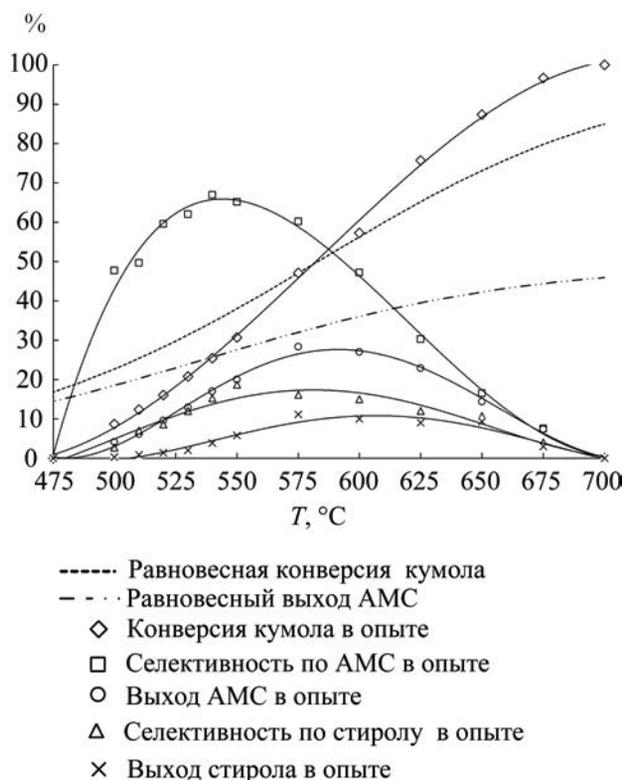


Рис. 2. Температурные зависимости равновесных и опытных значений основных параметров процесса дегидрирования кумола на конвертере «W/ α -Al₂O₃ (ЗГ)» при общем давлении в реакторе ~1 атм и объемной скорости подачи реагента ~193 ч⁻¹ (время контакта ~19 с).

вание кумола в АМС и (10) – полное разложение кумола до углерода. Молекулы водорода, принимающие участие в реакциях гидрирования (2, 4, 5) и дегидрирования (3, 6, 7), взаимно компенсируются в соответствии со своими коэффициентами.

Как следует из рис. 2 наибольший выход АМС (~28%) наблюдается при температуре 575 $^{\circ}\text{C}$. Кроме того, это значение – наиболее близкое к равновесному в ряду полученных. По этой причине, данная температура принята нами за референсную.

Следуя графикам, представленным на рис. 2, 3, важно отметить, что в условиях эксперимента конверсия кумола, начиная с ~575 $^{\circ}\text{C}$, превышает равновесные значения. Дело в том, что в данном случае равновесие рассчитано для элементарной реакции дегидрирования кумола в АМС, в то время как в реальном процессе, в соответствии с рис. 1, параллельно протекают и другие превращения кумола, увеличивающие его конверсию. При

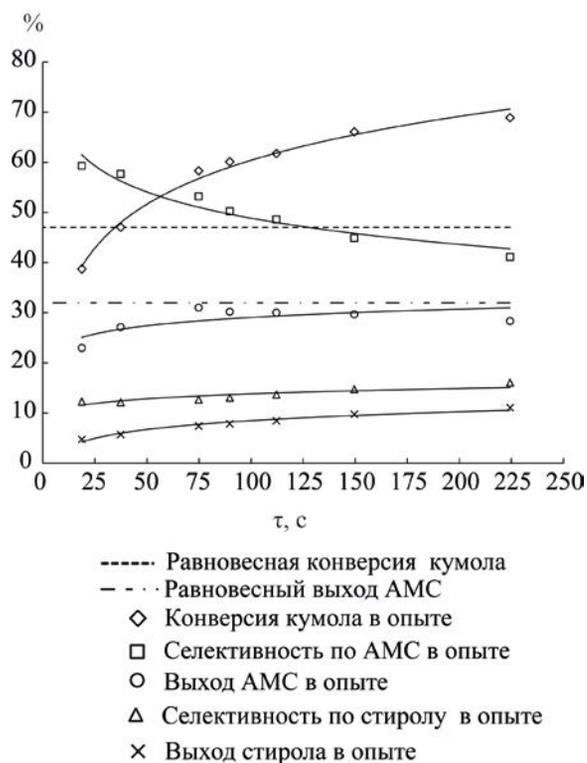


Рис. 3. Зависимости равновесных и опытных значений основных параметров процесса дегидрирования кумола от времени контакта (объемная скорость подачи кумола 16–193 ч⁻¹) на конвертере «W/ α -Al₂O₃ (ЗГ)» при общем давлении в реакторе ~1 атм и температуре ~575 $^{\circ}\text{C}$.

этом, как известно, степень конверсии реагента, а также прочие связанные с ней параметры (выход, селективность, производительность), зависят, в том числе, и от времени пребывания сырья в реакторе, то есть от времени контакта (рис. 3, 4).

Очевидно, что конвертер «W/ α -Al₂O₃ (ЗГ)» обладает высокой селективностью по целевому продукту – АМС, а также существенным выходом другого ценного мономера – стирола.

Помимо этого, установлено что конвертер «W/ α -Al₂O₃ (ЗГ)» является наиболее эффективным для проведения дегидрирования в ряду прочих моно- и биметаллических образцов, в структуру которых активные компоненты либо введены непосредственно в ходе СВС, либо нанесены на поверхность уже готового корундового конвертера с применением золь-гель метода (рис. 5).

По результатам холостых опытов установлено, что дегидрирование кумола протекает со схожей

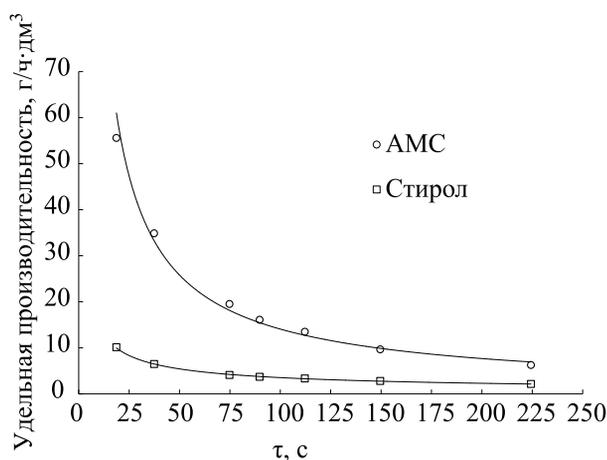


Рис. 4. Зависимости удельной производительности по стиролу и АМС от времени контакта на конвертере «W/α-Al₂O₃ (ЗГ)» при общем давлении в реакторе ~1 атм и температуре ~575°C.

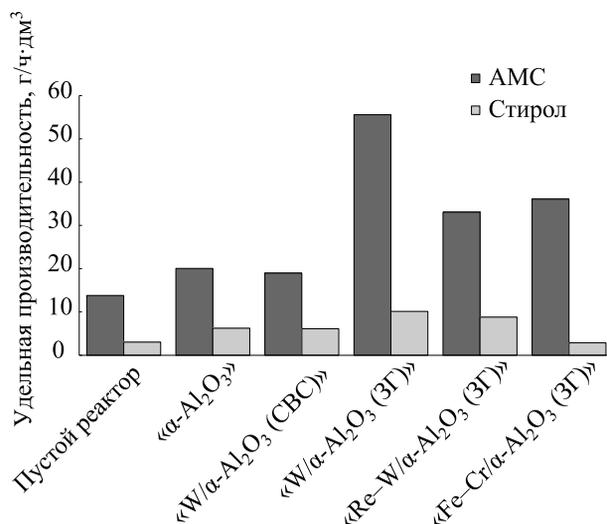


Рис. 5. Удельная производительность по АМС и стиролу на конвертерах различного состава при температуре 575°C и времени контакта 19 с.

интенсивностью как в пустом реакторе, так и в реакторе с закрепленным корундовым конвертером «α-Al₂O₃», используемым нами в качестве подложки для нанесения активных компонентов золь-гель методом. Тем не менее, производительность по АМС на «α-Al₂O₃» несколько выше, чем в пустом реакторе, ввиду того, что для его приготовления в состав цементирующих агентов спекаемой шихты добавляется оксид магния, катализирующий изучаемый процесс.

В свою очередь, корундовый конвертер, в структуру которого вольфрам в количестве 2 мас. % введен непосредственно в ходе СВС «W/α-Al₂O₃ (СВС)», слабо отличается от обычного образца «α-Al₂O₃». Тогда как на поверхностно-модифицированной подложке, содержащей на порядок меньше вольфрама «W/α-Al₂O₃ (ЗГ)», наблюдается практически трехкратный прирост производительности по АМС.

Нормировка производительности по АМС и стиролу на грамм нанесенного активного компонента, очевидно указывает на заметное преимущество конвертера «W/α-Al₂O₃ (ЗГ)», по сравнению со всеми прочими (рис. 6).

Сведения для образца «W/α-Al₂O₃ (СВС)», на бар-диаграммах рис. 6 не указаны по причине того, что его активность крайне невелика в сравнении с образцами, приготовленными с приме-

нием золь-гель метода. Таким образом, очевидно, что активность поверхностно модифицированного вольфрамсодержащего конвертера более чем на 2.5 порядка выше, чем конвертера, в котором вольфрам введен в структуру материала путем термохимического спекания шихты.

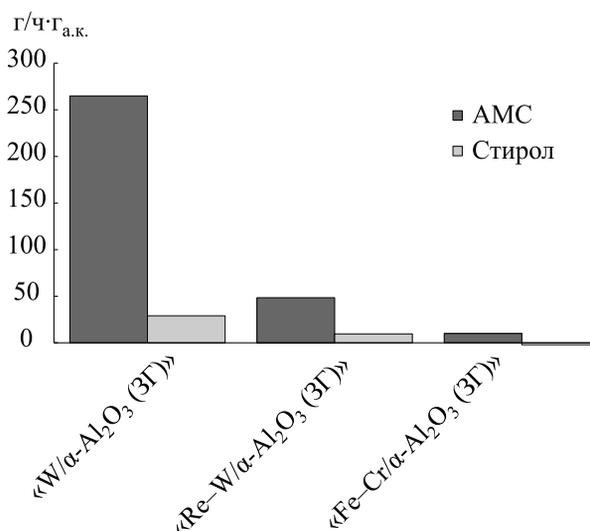


Рис. 6. Производительность конвертера по АМС и стиролу, нормированная на грамм нанесенного активного компонента, при температуре 575°C и времени контакта 19 с.

Причина данного явления заключается в том, что металлургические способы приготовления материалов менее пригодны для формирования столь необходимой в катализе развитой удельной поверхности с высокодисперсным распределением активных частиц, чем поверхностная модификация золь-гель методом. В ходе самораспространяющегося высокотемпературного синтеза происходит спекание металлических компонентов шихты между собой. Данный процесс приводит к значительному укрупнению образуемых ими частиц, а также к их погружению в структуру материала. Это существенно уменьшает активную поверхность полученного образца и, как следствие, ухудшает его каталитические свойства.

Кроме того, обнаружено, что поверхностно-модифицированный вольфрамовый конвертер «W/ α -Al₂O₃ (ЗГ)», гораздо более эффективен, чем аналогично приготовленный рений-вольфрамовый «Re-W/ α -Al₂O₃ (ЗГ)», несмотря на то, что количество осажденного активного компонента в первом случае вдвое меньше, чем во втором (табл. 1).

Столь явный недостаток биметаллической системы объясняется, с одной стороны, известной склонностью рения к более сильному стимулированию реакций глубокой деструкции углеродного скелета, нежели дегидрирования. Это приводит не только к снижению селективности по целевой реакции, но и к повышенному закоксовыванию катализатора. С другой стороны, недостаток биметаллической системы может быть объяснен высокой способностью к восстановлению оксидов рения до металлического состояния в образующейся водородной среде, приводящей к спеканию мелких частиц и формированию укрупненных кластеров; с третьей стороны – сублимацией Re₂O₇ при температурах осуществления процесса, что логично уменьшает его концентрацию на поверхности корундового носителя [20, 21, 26]. Оксиды вольфрама по своей природе гораздо более устойчивы в рабочих условиях эксперимента и не подвержены заметной деградации, проявляющейся в избыточном зауглероживании, возгонке, агрегации или химическом взаимодействии с другими элементами [27, 28].

Кроме целевого АМС и побочного, но весьма ценного мономера – стирола, в жидком продукте процесса дегидрирования кумола также содержатся

бензол и его алкилзамещенные – этилбензол и толуол, концентрация которых достигает 12%, образующиеся в результате реакций крекинга боковой цепи изопропилбензола

Газообразные продукты представлены водородом (~60%) и углеводородами C₁–C₃, основным из которых является метан (~35%). Содержание предельных и непредельных углеводородов C₂–C₃ в газе не превышает 5%.

Как уже было сказано, водород образуется по двум направлениям: (1) – дегидрирование кумола в АМС; (2) – полное разложение кумола до углерода, что также приводит к закоксовыванию системы. При этом доля водорода, образующегося по первому направлению, тем выше, чем меньше время пребывания сырья в реакторе (рис. 3).

Тем не менее, степень зауглероживания конвертеров оказалась незначительной. В среднем, для «W/ α -Al₂O₃ (ЗГ)» выход углерода на поданный кумол за ~1 ч составляет около 3 мас. %, или ~0.5 г углерода на 100 г веса образца.

С целью сравнения эффективности работы цельного конвертера «W/ α -Al₂O₃ (ЗГ)» относительно стационарного слоя насыпного катализатора того же состава, проведено полное измельчение данного конвертера до фракции 2–3 мм. Объем полученных гранул составил ~70 мл, против исходных ~35 мл цельного конвертера. Влияние величины насыпного слоя гранулированного конвертера на интенсивность протекания процесса дегидрирования кумола было изучено в серии из трех опытов, отличающихся загрузкой реактора, которая составляла 70, 35 и 17.5 мл. В результате установлено, что сопоставимая производительность конвертера и гранул возможна только в случае загрузки всего объема гранулированного материала (рис. 7). При использовании объема гранул, равного объему конвертера, производительность системы меньше примерно на треть. Наиболее вероятная причина такого эффекта заключается в насыпной плотности гранулированного слоя, в 35 мл которого содержится не 50 г катализатора, а несколько больше. И, наконец, производительность четверти исходного объема гранул близка к производительности пустого реактора.

Отсюда следует важный вывод, заключающийся в том, что пористые конвертеры фактически явля-

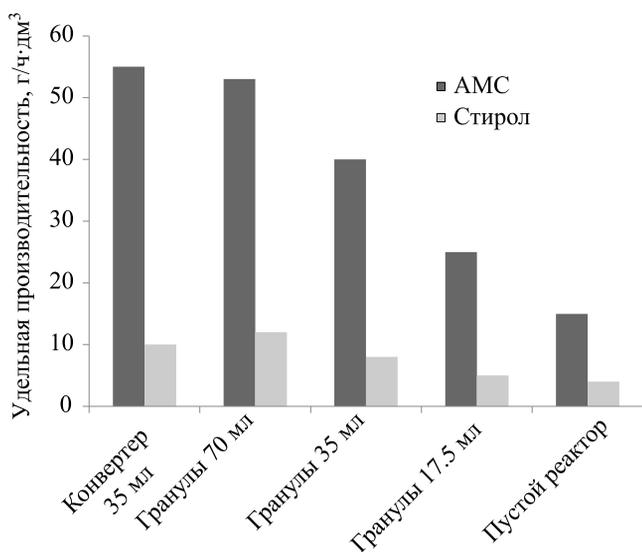


Рис. 7. Сравнение удельной производительности по АМС и стиролу в процессе дегидрирования кумола на цельном и гранулированном конвертере «W/ α -Al₂O₃ (ЗГ)» с различной загрузкой реактора при температуре 575°C и времени контакта 19 с.

ются компактными каталитическими модулями с гораздо более плотной упаковкой активных компонентов в единице объема реакторного пространства по сравнению с традиционными гранулированными катализаторами, эффективность использования которых в большой степени зависит от насыпной плотности материала. В этом ключе принудительная диффузия молекул субстрата по узким, извилистым каталитическим каналам конвертера, в противовес обтеканию гранул насыпных катализаторов, способствует более полному и более селективному осуществлению химических превращений, что с одной стороны, повышает выход целевых продуктов, а с другой – уменьшает коксование рабочей поверхности.

Интенсификация процесса дегидрирования кумола путем извлечения водорода из зоны реакции на селективной палладий-рутениевой мембране

Реализован подход к интенсификации процесса дегидрирования кумола и увеличения выхода АМС вследствие смещения химического равновесия пу-

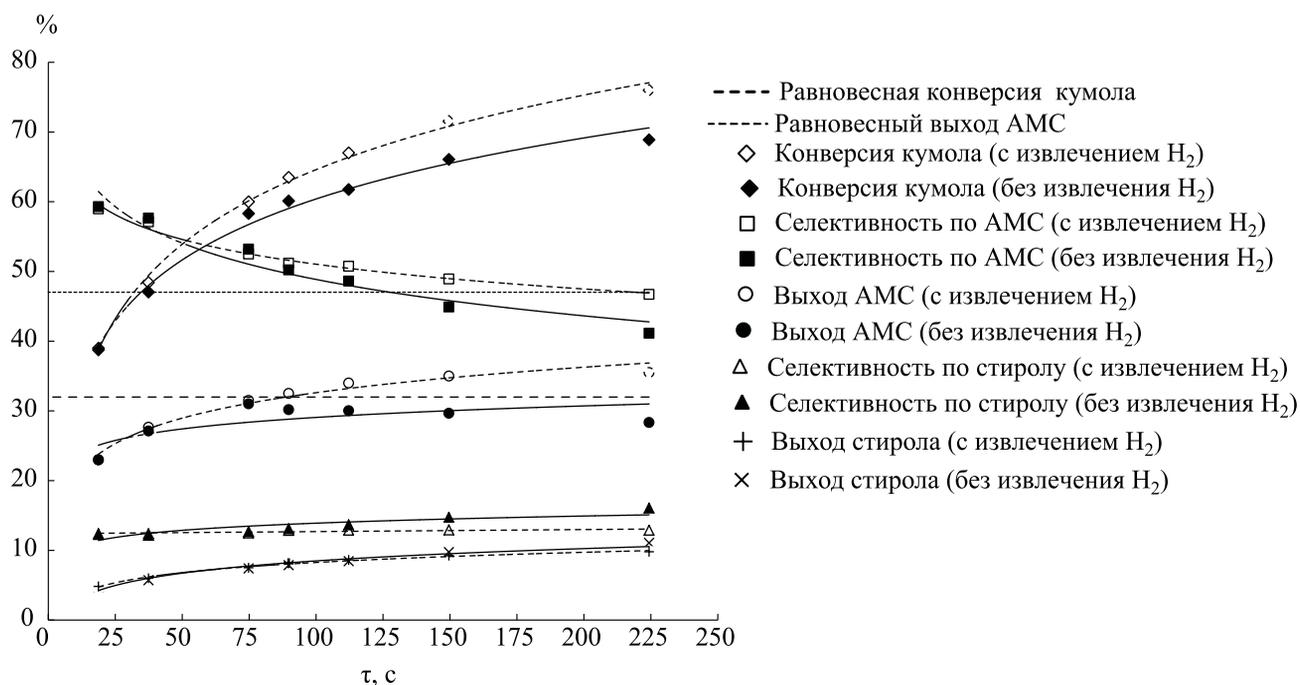


Рис. 8. Сравнение основных параметров дегидрирования кумола на конвертере «W/ α -Al₂O₃ (ЗГ)» при 575°C и 1 атм в вариантах организации процесса, как без извлечения, так и с извлечением водорода из зоны реакции на палладий-содержащей мембране.

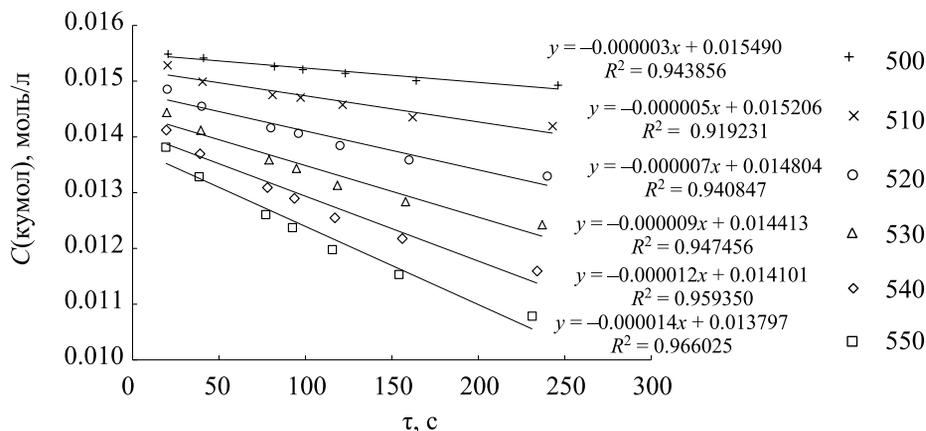


Рис. 9. Зависимость концентрации кумола от времени контакта на конвертере «W/α-Al₂O₃ (3Г)» при температурах 500–550°C.

тем отвода водорода из зоны реакции на мембране, состоящей из сплава Pd (96)–Ru (4) мас. %, погруженной внутрь конвертера (рис. 8).

В условиях эксперимента максимальная степень извлечения водорода составляла около 16%, что позволило увеличить выход АМС на 10%. Таким образом, наглядно показана принципиальная возможность преодоления равновесных значений термодинамически затрудненных реакций в каталитическом мембранном реакторе.

Определение кинетических параметров процесса дегидрирования кумола

Определение кинетических параметров процесса дегидрирования кумола в АМС, таких как порядок реакции, предэкспоненциальный множитель и кажущаяся энергия активации, осуществляли на конвертере «W/α-Al₂O₃ (3Г)» в температурной области (500–550°C), где конверсия субстрата не превышает 30%.

Порядок реакции устанавливали графическим методом. Как видно из рис. 9, построение диаграммы в координатах $C - f(\tau)$ выдает зависимости, близкие к линейным, что наиболее вероятно указывает на нулевой порядок. Это означает, что скорость протекания процесса дегидрирования кумола меньше скорости доставки его молекул к месту осуществления реакции, то есть к активным центрам на поверхности катализатора.

Возрастающее со временем протекания реакции и температурой отклонение от линейности

можно объяснить побочными процессами закоксовывания катализатора. Тем не менее, даже очень приближенное значение константы скорости дает возможность оценить значение энергии активации, которое оказалась близким к известным из литературных источников.

Скорость реакции нулевого порядка ($A \rightarrow B$) постоянна во времени, не зависит от концентраций реагирующих веществ и потому описывается кинетическим уравнением вида:

$$w = k_0 C_A^0 = k_0 = -\frac{dC_A}{dt},$$

или

$$C = C_0 - k_0 t.$$

Отсюда видно, что концентрация реагирующего вещества линейно убывает со временем. Размерность константы скорости равна размерности скорости реакции, моль/(л·с).

Получив константы скорости (k) реакции при разных температурах и построив график в координатах $\ln(k) = f(1/T)$, вычислили предэкспоненциальный множитель A и кажущуюся энергию активации E_a (рис. 10).

ВЫВОДЫ

По результатам работы установлено, что:

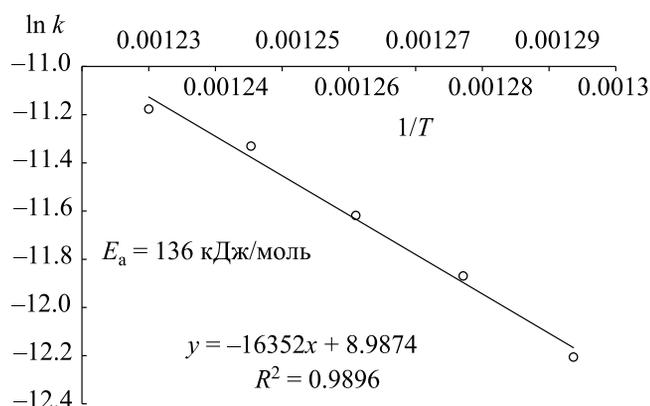


Рис. 10. Зависимость логарифма константы скорости химической реакции от обратной температуры.

1. Конвертер, модифицированный монометаллическим вольфрамовым компонентом, является более эффективным в процессах дегидрирования кумола в АМС, по сравнению с биметаллическими рений-вольфрамсодержащими и железохромовыми конвертерами.

2. Способ введения каталитических компонентов в состав керамических конвертеров оказывает значительное влияние на их активность в процессе дегидрирования. В связи с этим, активность поверхностно модифицированного вольфрамсодержащего конвертера более чем на 2.5 порядка выше, чем конвертера, в который вольфрам введен в структуру материала путем термохимического спекания шихты.

3. Дегидрирование кумола в каналах конвертера протекает примерно вдвое эффективней, по сравнению с гранулами такого же состава, что, вероятно, является следствием гораздо более плотной упаковки каталитически активных компонентов, образованной высокопористой структурой керамического конвертера.

4. Извлечение особо чистого водорода непосредственно из зоны реакции на палладийсодержащей мембране приводит к смещению химического равновесия системы и, как следствие, к интенсификации процессов дегидрирования.

5. Дегидрирование кумола на каталитических конвертерах протекает по нулевому порядку, следовательно, скорость реакции определяется концентрацией катализатора на внутренней поверхности.

Это также указывает на то, что в плотноупакованной каталитической среде пористых конвертеров химические превращения протекают намного более интенсивно, чем на насыпном слое гранулированного катализатора с гораздо большей долей свободного объема.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (Соглашение № 23-13-00085).

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

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

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

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

Алымов Михаил Иванович, чл.-корр., ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-6147-5753>

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zuo C., Su Q. Research Progress on propylene preparation by propane dehydrogenation // *Molecules*. 2023. V. 28. № 8. P. 3594. <https://doi.org/10.3390/molecules28083594>
2. Nawaz Z. Light alkane dehydrogenation to light olefin technologies: a comprehensive review // *Reviews in Chemical Engineering*. 2015. V. 31. № 5. P. 413–436. <https://doi.org/10.1515/revce-2015-0012>
3. Sanfilippo D. Dehydrogenation of paraffins; key technology for petrochemicals and fuels // *Cattech*. 2000. V. 4. P. 56–73. <https://doi.org/10.1023/A:1011947328263>
4. Bricker J.C. Advanced catalytic dehydrogenation technologies for production of olefins // *Topics in Catalysis*. 2012. V. 55. № 19–20. P. 1309–1314. <https://doi.org/10.1007/s11244-012-9912-1>
5. Vora B.V. Development of dehydrogenation catalysts and processes // *Topics in Catalysis*. 2012. V. 55. № 19–20. P. 1297–1308. <https://doi.org/10.1007/s11244-012-9917-9>
6. Julbe A., Farrusseng D., Guizard C. Porous ceramic membranes for catalytic reactors – overview and new ideas // *Journal of Membrane Science*. 2001. V. 181. № 1. P. 3–20. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(00\)00375-6](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)00375-6)

7. *Nettleship I.* Applications of porous ceramics // *Key Engineering Materials*. 1996. V. 122. P. 305–324. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.122-124.305>
8. *Ohji T., Fukushima M.* Macro-porous ceramics: processing and properties // *Intern. Materials Reviews*. 2012. V. 57. № 2. P. 115–131. <https://doi.org/10.1179/1743280411Y.0000000006>
9. *Borovinskaya I.P., Manukyan K., Mukasyan A.S.* SHS ceramics: history and recent advances // *Ceramics in Modern Technologies*. 2019. V. 1. № 1. P. 1–49. <https://doi.org/10.29272/cmt.2018.0012>
10. *Kurian M., Thankachan S., Nair S.S.* (ed.). *Ceramic Catalysts: Materials, Synthesis, and Applications*. Elsevier, 2023. 350 p.
11. *Hong-kai Zha, Wen-qing Yu, Jing-wei Li, Jian Shi, Jun-cheng Li, Wen-ming Tang, Yin-he Lin, Kui-song Zhu, Ji-gui Cheng, Gui-cheng Liu.* Progress in preparation and properties of porous silicon nitride ceramics // *Silicon*. 2023. P. 1–23. <https://doi.org/10.1007/s12633-023-02525-0>
12. *Rzig R., Troudi F., Ben Khedher N., Boukholda I., Aziz Alshammari F., Khalaf Alshammari N.* Enhancement of 3D mass and heat transfer within a porous ceramic exchanger by flow-induced vibration // *ACS Omega*. 2022. V. 7. № 15. P. 13280–13289. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c00907>
13. *Lauriat G., Ghafir R.* Forced convective heat transfer in porous media // *Vafai K.* (eds) *Handbook of Porous Media*. Dekker, New York, 2000. P. 201–267.
14. *Sun T., Huang X., Qu Y., Wang F., Chen Y.* Theoretical and experimental study on heat and mass transfer of a porous ceramic tube type indirect evaporative cooler // *Appl. Thermal Engineering*. 2020. V. 173. P. 115211. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2020.115211>
15. *Shelepova E.V., Vedyagin, A.A., Mishakov I.V., Noskov A.S.* Modeling of ethylbenzene dehydrogenation in catalytic membrane reactor with porous membrane // *Catalysis for Sustainable Energy*. 2014. V. 2. № 1. P. 1–9. <https://doi.org/10.2478/cse-2014-0001>
16. *Gobina E., Hou K., Hughes R.* Ethane dehydrogenation in a catalytic membrane reactor coupled with a reactive sweep gas // *Chemical Engineering Science*. 1995. V. 50. № 14. P. 2311–2319. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(95\)00059-E](https://doi.org/10.1016/0009-2509(95)00059-E)
17. *Basov N.L., Ermilova M.M., Orekhova N.V., Yaroslavtsev A.B.* Membrane catalysis in the dehydrogenation and hydrogen production processes // *Russian Chemical Reviews*. 2013. V. 82. № 4. P. 352.
18. *Abdalla B.K., Elnashaie S.S.E.H.* A membrane reactor for the production of styrene from ethylbenzene // *J. of Membrane Science*. 1993. V. 85. № 3. P. 229–239. [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(93\)85277-4](https://doi.org/10.1016/0376-7388(93)85277-4)
19. *Fedotov A.S., Tsodikov M.V., Yaroslavtsev A.B.* Hydrogen production in catalytic membrane reactors based on porous ceramic converters // *Processes*. 2022. V. 10. № 10. P. 2060. <https://doi.org/10.3390/pr10102060>
20. *Fedotov A.S., Uvarov V.I., Tsodikov M.V., Paul S., Simon P., Marinova M., Dumeignil F.* Production of styrene by dehydrogenation of ethylbenzene on a [Re, W]/ γ - Al_2O_3 (K, Ce)/ α - Al_2O_3 porous ceramic catalytic converter // *Chem. Engineering and Processing-Process Intensification*. 2021. V. 160. P. 108265. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2020.108265>
21. *Федотов А.С., Грачев Д.Ю., Багдатов Р.А., Цодиков М.В., Уваров В.И., Капустин Р.Д., Поль С., Дюменьиль Ф.* Особенности протекания процесса дегидрирования этилбензола в стирол на пористых керамических конвертерах, содержащих рений и вольфрам // *Нефтехимия*. 2023. Т. 63. № 2. С. 250–261. [*Fedotov A.S., Grachev D.Yu., Bagdatov R.A., Tsodikov M.V., Uvarov V.I., Kapustin R.D., Paul S., Dumeignil F.* Dehydrogenation of ethylbenzene to styrene over rhenium- and tungsten-containing porous ceramic converters // *Petrol. Chemistry*. 2023. V. 63. P. 453–462. <https://doi.org/10.1134/S0965544123030143>].
22. *Чистяков А.В., Жарова П.А., Цодиков М.В., Николаев С.А., Кротова И.Н., Эззеленко Д.И.* Превращение этанола в линейные первичные спирты на золото-, никель- и золото-никелевых катализаторах // *Кинетика и катализ*. 2016. Т. 57. № 6. P. 807–816. <https://doi.org/10.7868/S0453881116060058> [*Chistyakov A.V., Zharova P.A., Tsodikov M.V., Nikolaev S.A., Krotova I.N., Ezzhelenko D.I.* Conversion of ethanol into linear primary alcohols on gold, nickel, and gold–nickel catalysts // *Kinet. Catal.* 2016. V. 57. P. 803–811. <https://doi.org/10.1134/S0023158416060045>]
23. *Ряшенцева М.А., Минчаев Х.М.* Рений и его соединения в гетерогенном катализе. М.: Наука, 1983. 248 с.
24. *Ряшенцева М.А.* Ренийсодержащие катализаторы в реакциях органических соединений // *Успехи химии*. 1998. Т. 67. № 2. С. 175–196.
25. *Ряшенцева М.А.* Ренийсодержащие катализаторы в нефтехимии и органических реакциях // *Вестник МИТХТ*. 2007. Т. 2. № 2. С. 12.
26. *Lai C., Wang J., Zhou F., Liu W., Miao N.* Reduction, sintering and mechanical properties of rhenium–tungsten compounds // *J. of Alloys and Compounds*. 2018. V. 735. P. 2685–2693. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.11.064>
27. *Romanyuk A., Steiner R., Oelhafen P., Biskupek J., Kaiser U., Mathys D., Spassov V.* Thermal stability of tungsten oxide clusters // *J. of Physic. Chemistry*. 2008. V. 112. № 30. P. 11090–11092. <https://doi.org/10.1021/jp803844d>
28. *Wilken T.R., Morcom W.R., Wert C.A.* Reduction of tungsten oxide to tungsten metal // *Metallurgical Transactions*. 1976. V. 7. № 4. P. 589–597. <https://doi.org/10.1007/BF02698592>

ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ РЕАГЕНТОВ ДЛЯ ПЕННОГО ДРЕНАЖА ГАЗОВЫХ СКВАЖИН (ОБЗОР)

© 2023 г. Y. Q. Sun^{1,3}, Y. P. Zhang^{2,*}, Q. W. Liu¹, Z. Z. Fan¹, N. Li², A. Q. Wei³

¹Petroleum Engineering College, Northeast Petroleum University, Daqing, 163000 China

²Oil Production Engineering Research Institute of Daqing Oilfield Co., Ltd, Daqing, 163000 China

³The Fourth Oil Extraction Plant of Daqing Oilfield Co., Ltd., Daqing, 163000 China

*E-mail: 602693658@qq.com

Поступила в редакцию 22 января 2022 г.

После доработки 16 сентября 2023 г.

Принята к публикации 27 ноября 2023 г.

Рассмотрены предпосылки исследований и значение реагентов для пенного дренажа газовых скважин, механизмы пенообразования и обеспечения устойчивости пены, проанализированы преимущества и недостатки обычных реагентов для пенного дренажа. Новые синтезированные пеноотводящие реагенты обладают более высокой стабильностью пены, а добавление полимера значительно улучшает их характеристики. Применение димерных поверхностно-активных веществ (Gemini ПАВ) открывает новые возможности для пенного дренажа при добыче газа. Для дальнейшего повышения устойчивости пены в газовых залежах различных типов используются наночастицы. Приведены перспективы применения высокоэффективных, экологически чистых и пригодных для вторичной переработки реагентов для пенного дренажа.

Ключевые слова: дренажная технология добычи газов, реагенты для пенного дренажа, Gemini ПАВ, наночастицы

DOI: 10.31857/S002824212305012X, **EDN:** SAIXJO

Сокращения

AES – полиоксиэтиленалкилового эфира сульфат натрия;

AOS – α -олефинсульфат натрия;

CAB – карбоксибетаин;

CHSB – амфотерный бетаиновый пенообразователь;

DS – додецилсульфат;

SDS – додецилсульфат натрия;

SDBS – додецилбензолсульфонат натрия;

DSB – сульфобетаин;

DTAC – додецилтриметиламмония хлорид;

PDEA PS – поли[2(диэтиламино)этилметакрилат];

PEG – полиэтиленгликоль;

PVA – поливинилацетат.

В условиях непрерывного глобального развития общества резко возрастает потребность в нефти и природном газе [1]. Увеличивающаяся интенсивность добычи природного газа приводит к истощению пластов, а также к снижению забойного

давления, критическому расходу жидкости и образованию кислотной воды в сочетании со стадией гидроразрыва пласта и другими мерами, которые становятся причиной невозможности своевременного сброса отработанной воды, и, следовательно,

к непрерывному накоплению жидкости в стволе скважины [2]. Значительное снижение устьевого давления ведет к снижению добычи природного газа, серьезному заводнению и, в итоге, к остановке газовых скважин [3]. Вода, скапливающаяся в насосно-компрессорных трубах, содержит кислые газы, в частности растворенный CO_2 , которые могут вызывать серьезную коррозию [4]. Кроме того, скопление нефtekонденсата легко закупоривает фильтрационные каналы пласта, снижая продуктивность газовых скважин [5]. Решение проблемы эффузии ствола скважины стало предметом исследований нефтегазовой отрасли. К общепринятым методам решения подобных проблем относятся применение: погружного электронасоса, оптимизированной бурильной колонны, газлифта, технологии добычи газа с использованием пенного дренажа и др. [6].

Среди них одним из наиболее часто используемых является метод добычи газа с применением пенного дренажа, а именно закачка и дренирование скважины путем добавления в нее специального реагента [7]. Цель данного реагента – уменьшение поверхностного натяжения жидкости за счет поверхностной активности реагента и содействие быстрому рассеиванию пузырьков, что ведет к снижению общей плотности жидкости и образованию пеножидкостной смеси низкой плотности. Это обеспечивает эффузионный подъем исключительно за счет энергии самого пласта [8]. Промысловые испытания на различных крупных газовых месторождениях доказали, что закачка реагентов для пенного дренажа позволяет повысить водоотдачу и оптимизировать работу газовых скважин. Реагент для пенного дренажа широко используется в технологии насосно-компрессорной добычи для удаления воды или жидкости из газовых скважин [9]. Он становится лучшим выбором при дренажной добыче газа как в Китае, так и за рубежом, доля применения которой составляет более 90%. Компания *Worpar* применила реагент для пенного дренажа на газовых скважинах, расположенных в Европе, добившись пятикратного увеличения добычи природного газа. Одним из наиболее значительных преимуществ реагентов для пенного дренажа является отсутствие необходимости их модификации в скважине. На месторождении сланцевого газа Альянс в Техасе (*Texas's Alliance*) непрерывный

обратный поток большого количества воды во время операций гидроразрыва отрицательно сказался на скважинах, добывающих сланцевый газ. Более трети таких скважин прошли многочисленные испытания по закачке реагента для пенного дренажа. При этом дебит скважины значительно повышался [10].

В связи с широким применением реагентов для пенного дренажа на газовых скважинах в различных геологических условиях возникает необходимость оптимизации и разработки новых высокоэффективных пенообразователей.

Цели работы – подробное описание механизма действия реагента для пенного дренажа; исследование применения и разработки реагентов для пенного дренажа; обобщение характеристик и применимости реагентов для пенного дренажа различных типов; предложение будущего направления развития реагентов для пенного дренажа.

МЕХАНИЗМ ПЕНООБРАЗОВАНИЯ И ОБЕСПЕЧЕНИЯ УСТОЙЧИВОСТИ ПЕНЫ

Пена представляет собой совокупность пузырьков, отделенных друг от друга пленкой жидкости. Это дисперсная система, в которой газ диспергирован в жидкости. Объемная доля газа в ней обычно превышает 90%, в результате чего эта система является термодинамически неустойчивой. Поскольку пена имеет большую границу раздела газ/жидкость и свободную энергию такой границы, она постепенно разрушается до полного разделения газа и жидкости. Существуют два механизма неустойчивости пены: механизм дренажа жидкости и механизм диффузии газа. Lee с сотр. [11] предложили механизм жидкостного дренажа, согласно которому давление, возникающее в жидком компоненте пены, больше, чем давление в области соединения пузырьков. Под действием этой разности давлений жидкость перетекает из пленки жидкости в область соединения пузырьков, поэтому пленка жидкости постепенно истончается и пузырек разрушается. *Najimohammadi* с сотр. [12] предложили газодиффузионный механизм, согласно которому размеры образующихся пузырьков пены всегда неравномерны, а давление внутри мелких пузырьков выше. Газ из мелких пузырьков диффундирует в крупные, в результате чего мелкие пузырьки разрушаются. В

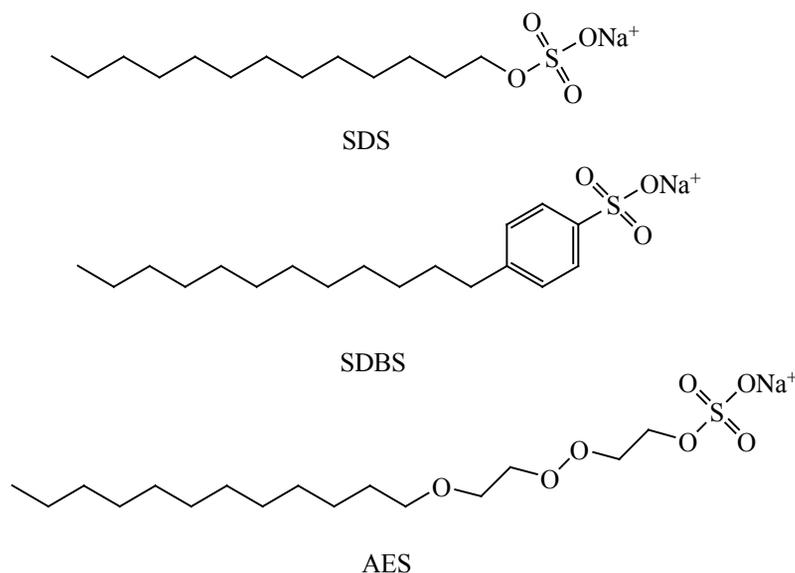


Рис. 1. Структуры додецилсульфата натрия (SDS), додецилбензолсульфоната натрия (SDBS) и полиоксиэтиленалкилового эфира сульфата натрия (AES) [15].

соответствии с вышеприведенными механизмами разрушения пены, ее стабилизация зависит от вязкости и эластичности пленки жидкости. Поэтому для образования устойчивой пены при пенном дренаже скважин природного газа необходимо участие реагентов [13], состоящих в основном из поверхностно-активных веществ (ПАВ). Последние могут снижать поверхностное натяжение целевого раствора и равномерно распределяться по его поверхности [14]. Гидрофобная группа пенообразователя располагается внутри газовой фазы, а гидрофильная – внутри жидкой, образуя, таким образом, адсорбционную пленку. Добавка ПАВ может эффективно снизить поверхностное натяжение газа и жидкости, что приведет к сжатию адсорбционной пленки и образованию сферы, а затем пузырьков. Успех дренажной добычи газа зависит от способности реагента для пенного дренажа к пенообразованию и обеспечению устойчивости пены.

В настоящее время механизм пенообразования изучен недостаточно, поэтому необходимо проведение микроскопических исследований. Х. Ну в работе [15] провел исследование устойчивости пены, стабилизированной додецилсульфатом натрия (SDS), додецилбензолсульфонатом натрия (SDBS) и полиоксиэтиленалкиловым эфиром сульфата натрия (AES) (рис. 1).

Для изучения поведения ПАВ на поверхности вспененных пленок была построена модель двухслойной пленки и проведено молекулярно-динамическое моделирование при $T = 298$ К, что соответствовало условиям эксперимента. Все симуляции были выполнены в программном обеспечении Material studio 4.3 от Accelrys. В соответствии с рис. 2, пены, образованные анионными ПАВ SDS и SDBS при одинаковых условиях 298 К, были устойчивы более 80 мин. Кривые распада пены немного уменьшались на начальной стадии, это указывает на то, что в течение всего периода пена подвергалась дренажу. Впоследствии за счет схлопывания достигается значительное уменьшение объема пены. Пены, стабилизированные неанионным AES, изначально не имеют такого течения процесса дренажирования. Этот довольно длительный процесс разрушения, по-видимому, вызван действием оксиэтиловой группы (EO), которая удерживает воду. В исследовании сравнивается молекулярная структура SDS, SDBS и AES, характеризуется особый вклад в поведение ПАВ на границе раздела фаз атома O и связующих групп, таких как фенильная группа и цепь EO.

Типы реагентов для пенного дренажа. По ионным свойствам реагенты для пенного дренажа делятся на три типа: неионные, ионные и цвиттер-ионные [16].

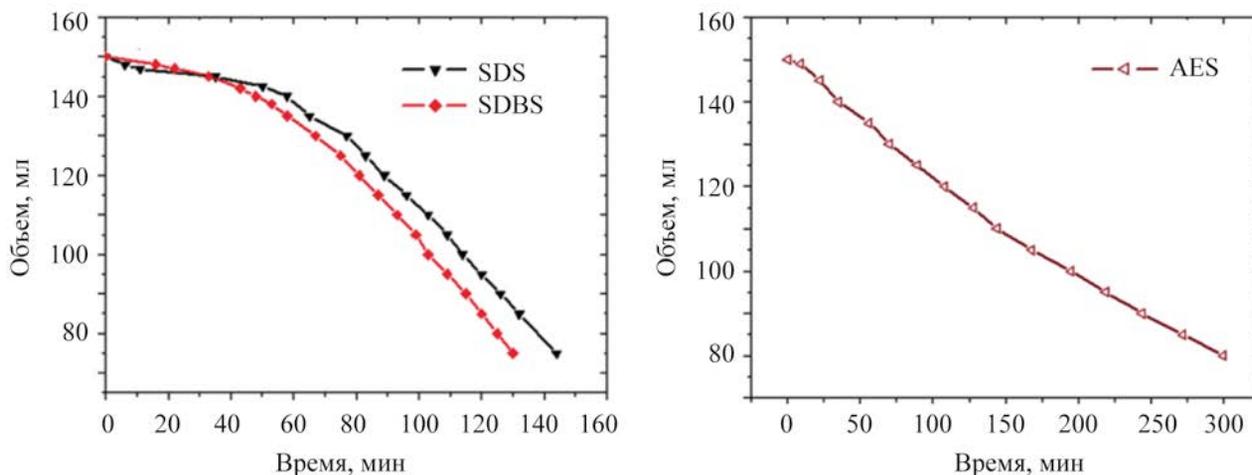


Рис. 2. Кривые распада пен, образованных различными растворами ПАВ (0.1 мас. % SDBS; 0.1 мас. % SDS; 0.075 мас. % AES, $T = 298$ К) [15].

Неионные реагенты для пенного дренажа в зависимости от структуры гидрофильной группы можно разделить на полиоксиэтиленовые, полиоловые, полиэфирные и др. Неионный реагент для пенного дренажа, как правило, получают взаимодействием полиоксиэтилового соединения фенола и спирта. Поскольку вещества этого типа не существуют в растворе в ионном состоянии, они обладают высокой устойчивостью и практически не подвержены влиянию солености пластовой воды и химических факторов. На свойства такого пенообразователя практически не влияет рН; он обладает хорошей совместимостью с другими типами ПАВ и это делает его широко используемым в технологии пенного дренажа газовых скважин.

Abdulrauf с сотр. [17] приготовили различные солевые растворы, включающие пенообразователь различной концентрации (0.01, 0.025 и 0.1 мас. %), а также неионное этоксилированное фторуглеродное ПАВ (рис. 3). Исследование показало, что ПАВ эффективно даже в очень низких концентрациях и обладает хорошей устойчивостью к солям и температуре. Когда соленость превышает 30 г/л, толщина жидкой пленки неионогенного пеноотделителя увеличивается.

Mansour [18] проведено экспериментальное исследование неионных реагентов для пенного дренажа, для которого были выбраны восемь неионных ПАВ, имеющих различный химический состав, в том числе Brij L4, Span 80, IGEPAL CO-520,

Тергитол 15S9, 2,4,7,9-тетраметил-5-децин-4,7-диолэтоксилат, Tween 40, Triton X-405 и Tetronic 701. Результаты показали, что соленость оказывает незначительное влияние на пенообразование.

Ионные реагенты для пенного дренажа бывают анионными и катионными. По сравнению с неионными, гидрофильная основа ионных реагентов обладает более сильной гидратирующей способностью. Вокруг них может образовываться более толстая гидратная пленка с более низкой текучестью воды, повышенной прочностью пленки жидкости и повышенной устойчивостью пены.

Анионный реагент для пенного дренажа обладает хорошей растворимостью в воде и способностью к пенообразованию, а также низкой стойкостью к электролитам. Противоион оказывает определенное влияние на характеристики поверхности раздела анионного реагента для пенного дренажа. Pandey [19] в качестве ПАВ был выбран анионный SDS с различными противоионами Li^+ , Na^+ , Cs^+ и Mg^{2+} (додецилсульфат лития, додецилсульфат натрия, додецилсульфат цезия, додецилсульфат маг-

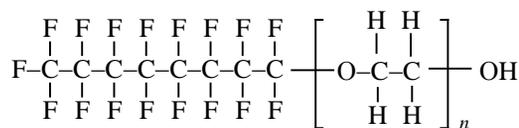


Рис. 3. Молекулярная структура неионного этоксилированного фторуглеродного ПАВ [17].

Таблица 1. Неионные, ионные и цвиттер-ионные реагенты для пенного дренажа

Типы реагентов для пенного дренажа	Преимущества	Недостатки	Применение
Неионный	Высокая стабильность, солеустойчивость, устойчивость к рН	Низкая пенообразующая способность и термостойкость	Массовое производство и использование
Анионный	Простой процесс синтеза, высокая пенообразующая способность	Низкая стойкость к электролиту	Массовое производство и использование
Катионный	Простой процесс синтеза, высокая пенообразующая способность	Стойкость к низкому рН, дефицитность, высокая стоимость	Редко используется на газовых месторождениях
Цвиттер-ионный	Высокая адаптивность, устойчивость к рН, термостойкость	Высокая стоимость синтеза, низкая стабилизация пены	Массовое производство и использование

ния). Обнаружено, что поверхностное натяжение уменьшается в следующем порядке: $\text{LiDS} > \text{NaDS} > \text{CsDS} > \text{Mg}(\text{DS})_2$. Пенообразующая способность, исследованная встряхиванием, находится в том же ряду, что и поверхностное натяжение. Таким образом, устойчивость пены зависит от типа противоиона. Wu с сотр. [20] показали, что анионные ПАВ, используемые в качестве реагентов для пенного дренажа, будут реагировать с Ca^{2+} , Mg^{2+} и другими поливалентными катионами с образованием осадков в пластовой воде с высокой соленостью, что приведет к значительному ухудшению устойчивости пены.

Условия использования катионных реагентов для пенного дренажа ограничены. Полярные катионы диссоциируют в водном растворе, на что сильно влияет рН, при их использовании в больших количествах образуются водонефтяные эмульсии. Кроме того, синтетическое сырье для катионных реагентов для пенного дренажа является дефицитным и дорогим, поэтому они редко используются на газовых месторождениях.

Цвиттер-ионные реагенты для пенного дренажа сами по себе несут как анионные, так и катионные гидрофильные группы и могут проявлять как анионные так и катионные свойства в зависимости от рН-характеристик внешней среды. В пленке жидкости пены разноименные заряды притягиваются друг к другу и собираются на поверхности, образуя двойной ионно-электронный слой, кото-

рый эффективно предотвращает истончение и разрыв [21]. Распространенными цвиттер-ионными реагентами для пенного дренажа являются аминокислоты, бетаины, имидазолины и др. Этот тип реагента хорошо адаптируется к различным средам. Его гидрофильная группа обладает хорошей растворимостью в воде, причем на нее слабо влияют электролит и рН, он обладает высокой термостойкостью и не склонен к реакциям разложения. Xu с соавт. [22] обнаружили, что объем пены амфотерного ионного реагента для пенного дренажа бетаинового типа (доля 0.25 мас. %) достигал 1056 мл, а период полураспада составлял 722 с при температуре 333.15 К. Амфотерный бетаин может повышать устойчивость пенной мембраны, поэтому он широко используется в качестве реагента для пенного дренажа на газовых месторождениях. Gao с сотр. [23] путем молекулярного моделирования привели механистическое объяснение влияния бетаина на улучшение устойчивости пены АЕС. При моделировании на границе воздух/вода формировалась электростатическая структура, образованная электроположительными атомами азота в бетаине, взаимодействующими с электроотрицательными атомами серы. Такие структуры становятся более плотными с увеличением устойчивости пенной мембраны.

Сравнение и краткое описание неионных, ионных и цвиттер-ионных реагентов для пенного дренажа приведено в табл. 1.

Развитие технологии пенного дренажа. Самая ранняя разработка реагента для пенного дренажа относится к началу 20 в. Однако недостаточно отработанную технологию невозможно было применять в полевых условиях до тех пор, пока компания из США не смоделировала технологические режимы работы пенного дренажа. В результате в США, СССР и других странах эта технология стала постепенно использоваться при добыче из газовых скважин и достигла хороших результатов. Farina с сотр. [10] провели испытание технологии пенного дренажа на месторождении сланцевого газа Альянс. До этого добыча природного газа из скважины А составляла около 500 тыс. кубических футов в сутки, а после обработки добыча увеличилась до 630 тыс. кубических футов в сутки. К настоящему времени диапазон применения реагента для пенного дренажа на газовых месторождениях постепенно расширился и охватывает примерно 30% скважин. M. Solesa [24] был разработан метод, который поможет техническим специалистам разумно выбрать оптимальный пенообразователь. На основании данных о состоянии подземных скважин и давлении породы для обеспечения необходимой основы реальной добычи на месторождении было предложено использовать различные пенообразователи и соответствующие периодические системы эксплуатации скважин.

В настоящее время технология пенного дренажа, используемая на газовых месторождениях, относительно распространена, а инвестиционные затраты довольно высокие. Глубина газовой скважины обычно составляет несколько километров. Если стабильность пены, образуемой реагентом для пенного дренажа, низкая, пена разрушится до того, как достигнет устья скважины. Переносимая жидкость будет падать обратно на дно скважины и, таким образом, цель извлечения не будет достигнута.

Существует множество факторов, влияющих на устойчивость образующейся пены. С точки зрения реагента для пенного дренажа и самой пены, такими факторами являются: тип, концентрация и молекулярная структура ПАВ, прочность пленки пены, эластичность и т.д. Принимая во внимание факторы окружающей среды, на устойчивость пены сильно влияют соленость, температура и нефтяной конденсат [25]. В связи с разведкой и разработкой специфических газовых залежей для компенсации

недостаточной эффективности традиционных пенообразователей возникает острая необходимость исследования и разработки новых реагентов для пенного дренажа – термостойких, солеустойчивых, стойких к кислотам, щелочам и нефтеконденсату.

Термостойкие реагенты для пенного дренажа. Будучи термодинамически нестабильной системой, пена чувствительна к температуре. Влияние температуры на процесс распада пены в основном зависит от свойств поверхностной пленки и раствора ПАВ [26]. При низких температурах основной причиной распада является диффузия газа. При высоких температурах лопаются пузырьки, находящиеся сверху, в результате объем пены со временем закономерно уменьшается. С повышением температуры сила взаимодействия адсорбированных молекул на поверхности ослабевает, что снижает структурную прочность пленки пены [27]. В то же время снижение структурной прочности повышает текучесть прилегающих к поверхностному адсорбционному слою растворов, что снижает поверхностную вязкость, относительно облегчает дренирование и уменьшает толщину пленки жидкости. Последнее увеличивает газопроницаемость, что в итоге приводит к непрерывному снижению устойчивости пены при повышении температуры.

Maini и Ma [28] провели экспериментальную оценку устойчивости пены при температуре до 473.15 К. Наблюдение за расходом жидкости в пене и скоростью уменьшения объема пены показывает, что период полураспада или объем пены резко уменьшается с повышением температуры. Zhang с сотр. [29] исследовали влияние температуры на пенообразование водного раствора ПАВ ($C_{14}mimBr$) при температуре 298.15 К и выше. Оказалось, что пенообразующая способность и устойчивость пены раствора ПАВ снижаются с повышением температуры в диапазоне 298.15–318.15 К. С помощью свободнорадикальной дисперсионной полимеризации Nakayama с сотр. [30] синтезировали частицы PS субмикронного размера, несущие волоски из поли[2(диэтиламино)этилметакрилата] (PDEA PS). При температуре 323.15 К и выше образовывалась более стабильная кремообразная пена, объем которой в течение одной недели оставался практически одинаковым. Результаты экспериментов показывают, что изменение температуры может повлиять на структуру и стабильность пены.

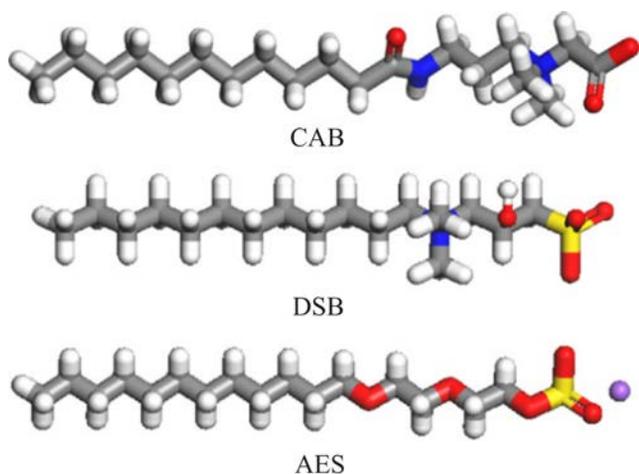


Рис. 4. Молекулярные структуры полиоксиэтиленалкилового эфира сульфата натрия (AES), карбоксибетаина (CAB) и сульфобетаина (DSB) [34].

Поскольку температура оказывает большое влияние на характеристики реагента для пенного дренажа, разработка термостойкого реагента имеет большое значение. Yang с сотр. [31] изучали синергетическое влияние гидрофильных наночастиц и неионных ПАВ на стабилизацию пены при высоких температурах и экстремальной солености. При температуре 353.15 К объем образовавшейся пены составил 225 мл, а период полураспада – 0.5 ч. Эксперименты показывают, что двойная комбинация обладает хорошей температурной устойчивостью и может использоваться в жестких пластовых условиях. Feng с сотр. [32] синтезировали серию сульфатных димерных Gemini ПАВ с различной длиной гидрофобных хвостовых цепей и изучали влияние температуры на характеристики пенообразования, стабилизацию пены и реологические свойства пенной системы. Результаты показали, что наиболее эффективное пенообразование происходит при температуре ниже 437.68 К. До этой же температуры обеспечивается термостойкость.

Солеустойчивые реагенты для пенного дренажа. Соленость пластовой воды влияет на характеристики реагента для пенного дренажа, особенно ионного. Ионы, содержащиеся в пластовой воде, воздействуют на распределение заряда на пенной мембране, что снижает силу отталкивания между двухэлектронными слоями, увеличивает скорость истончения пенной мембраны и влияет на устой-

чивость пены. Соленость пластовой воды также оказывает определенное влияние на неионный пенообразователь. В такой воде температура помутнения неионного пенообразователя снижается, а это уменьшает устойчивость пены. Zhang с сотр. [29] исследовали пенообразующие характеристики водного раствора бромида 1-тетрадецил-3-метил-имидазолия ($C_{14}mimBr$) в присутствии полимеров (PEG или PVA) или неорганических солей ($NaBr$, $MgCl_2$, $NaNO_3$, Na_2SO_4 или Na_3PO_4). Экспериментальные результаты показывают, что добавление неорганических солей может снизить пенообразующую способность раствора $C_{14}mimBr$ и устойчивость пены. В частности, неорганические соли с высокой валентностью аниона (SO_4^{2-} и PO_4^{3-}) являются хорошими пеногасителями, которые могут быстро устранять и подавлять пенообразование. Azdarpour и сотр. [33] изучали влияние соли на устойчивость пены. Для образования пены растворяли два ионных ПАВ – SDBS и SDS – в пресной воде и водном растворе $NaCl$ (2 мас. %). Установлено, что присутствие $NaCl$ в пене снижает ее устойчивость по сравнению с пресноводным раствором.

При сравнении и анализе характеристик пенообразования предпочтение отдается реагентам для пенного дренажа и стабилизаторам пены, позволяющим получить составной реагент для пенного дренажа, устойчивый к соли. Sun и др. [34] с помощью моделирования молекулярной динамики исследовали поведение молекулярного массива смешанных систем анионного неионного ПАВ AES и цвиттер-ионных ПАВ карбоксибетаина (CAB) и DSB в пленках пены на границе раздела газ/вода (рис. 4), что помогло понять с микроскопической точки зрения влияние солей на устойчивость пены смешанных ПАВ и их синергетический эффект. Исследования показали, что многовалентные неорганические катионы могут быть связаны с отрицательно заряженными головными группами ПАВ и могут непосредственно участвовать в формировании пограничного слоя. Они не только влияют на межфазную адсорбцию молекул ПАВ, но и изменяют состояние молекул воды в пленках пены. Стабильность пены была проверена методом затухания. Экспериментальные результаты хорошо согласовывались с результатами моделирования.

Эксперимент с составами – эффективный способ улучшить характеристики пенной системы.

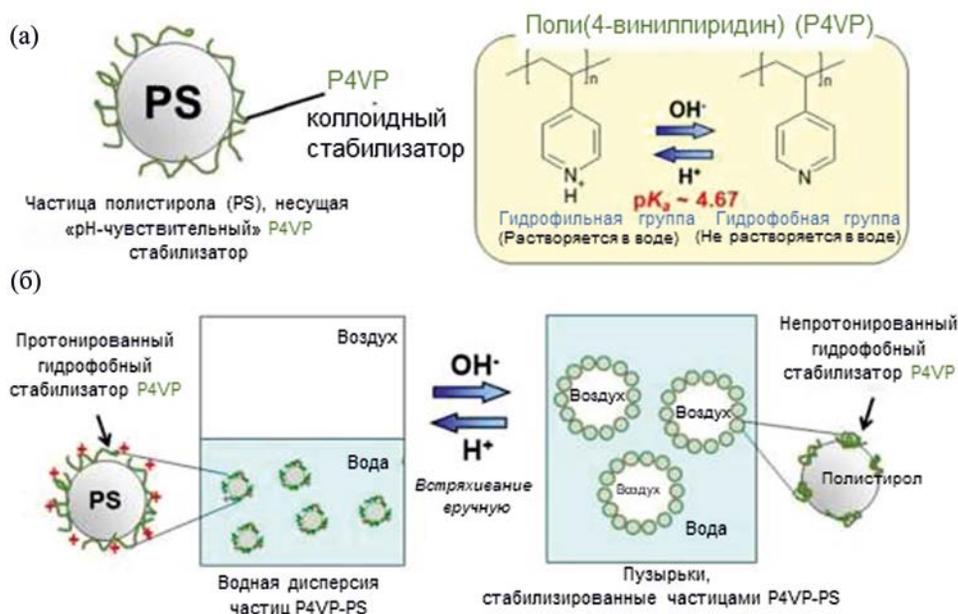


Рис. 5. Частица полистирола, несущая рН-чувствительный коллоидный стабилизатор поли(4-винилпиридин) (частица P4VP-PS) (а), стабилизация рН-чувствительных пузырьков пены частицами P4VP-PS (б) [38].

Для решения проблемы нестабильности пены Lai с соотр. [35] изучили синергетический эффект анионного пенообразователя AOS и амфотерного бетаинового пенообразователя CHSB. Измерения свойств пены и поверхностного натяжения двух пенообразователей показали, что при массовом соотношении CHSB и AOS 3 : 1 пена системы пенообразователей обладает улучшенными свойствами. Минимальное поверхностное натяжение γ , объем вспенивания V_0 и период полураспада $t_{1/2}$ составили 24.3 мН/м, 510 мл и 12.03 мин соответственно. Пеноотводящий агент был получен путем добавления наночастиц $g-C_3N_4$ в пенообразующую систему, период полураспада пены составил 27.66 мин. Результаты показывают, что пеноотводящее средство обладает хорошей стойкостью к воздействию соли, температуры, конденсата и жидкости. С помощью метода ортогонального эксперимента Zhao с соотр. [36] определили оптимальный состав реагента – 0.4% алкилгидроксилсульфобетайна, 0.04% додеканола и 0.1% ПАВ на основе соли четвертичного аммония, обладающий хорошим синергетическим эффектом. Эти пенообразователи имеют наилучшие характеристики в интервале температур 313.15–333.15 К и могут применяться в очень широком диапазоне солености $(1-16) \times 10^4$ мг/л.

Кислото- и щелочестойкие реагенты для пенного дренажа. Ионы H^+ и OH^- сильных кислот и щелочей влияют на ионизацию реагента для пенного дренажа. При изменении рН значительно ухудшаются пенообразующие свойства пеноотводящего средства.

Для пластов с кислыми характеристиками больше подходят реагенты для пенного дренажа с ингибиторами коррозии. Методом безмыльной эмульсионной полимеризации с использованием амфотерного свободнорадикального инициатора Fukui с соотр. [37] синтезировали частицы полистирола (PS) микронного размера, несущие на своей поверхности амидиновые и карбоксильные группы. Исследования подтвердили, что характеристики частиц полистирола, изменяющиеся в зависимости от рН, помогают повысить устойчивость чувствительной к рН пены. Masaya с соотр. [38] получили частицы микроPS путем свободнорадикальной дисперсионной полимеризации (рис. 5). Эксперименты показывают, что эти частицы пригодны для стабилизации пены в средах с рН выше 4.0.

Устойчивый в кислых и щелочных средах пенообразователь изомерный длинноцепочечный амфотерный алкиламиноксид был разработан и описан

Wang и др. [39]. Он обладает отличными показателями: термостойкость – 358.15 К, солеустойчивость – 160 г/л, переносимый объем жидкости – 58.3%, высота пены – 172 мм. При промышленном применении добыча газа увеличивается на 26.7%.

Реагенты для пенного дренажа, стойкие к нефтяному конденсату. В газовых скважинах, содержащих нефтяной конденсат, обычные реагенты для пенного дренажа малоэффективны. Эти реагенты и конденсат эмульгируются в процессе перемешивания, и только избыток неэмульгированного реагента может вспениваться с пластовой водой. Основным компонентом конденсата является смесь углеводородов C_5 – C_8 [40], что отрицательно сказывается на устойчивости пены. С увеличением содержания конденсата снижается эффективность пенообразования и стабилизации пены используемого реагента [41]. Чтобы исследовать устойчивость пены в отсутствие и в присутствии нефти, Kofí и др. [42] использовали три ПАВ: кокамидпропилбетаин (Cocobetaine) (The Soap Kitchen, Великобритания), додецилсульфат натрия (SDS) (Sigma, Великобритания) и Triton X100 (Sigma, Великобритания). Результаты показали, что устойчивость пены в присутствии нефти низкая. Сильный пеногасящий эффект нефтяного конденсата ограничивает пенообразующую способность пенообразователя и отрицательно влияет на его способность к переносу жидкости. Chen с сотр. [43] исследовали пенообразующие свойства водных смесей фторуглеродного ПАВ (FC) и углеводородного ПАВ (AOS) и систематически изучали влияние нефти на устойчивость пены. Экспериментальные исследования показали, что ПАВ AOS и FC обладают хорошим совместным эффектом. Нефть значительно влияет на устойчивость пены.

Кроме того, влияние различных ПАВ на нефтяной конденсат также различно, при этом большое значение имеет изучение и отбор стойких к нефти реагентов для пенного дренажа. Simjoo с сотр. [44] провели систематические лабораторные исследования пенообразования и устойчивости пены в отсутствие и в присутствии нефти алканового типа для различных ПАВ (Petrostep SB, C_{12-15} Enordet, Dowfax 8390, C_{14-16} AOS). Результаты показывают, что C_{14-16} AOS обеспечивает наилучшую устойчивость пены в присутствии нефти. Устойчивость пены и объем жидкости в пене увеличивались с по-

вышением концентрации ПАВ.

В практических приложениях многих трехфазных пен (нефтесодержащие водные пены) нефть может существовать в двух формах: нефтяные капли или крупные эмульсии и нефть, растворенная в мицеллах. Lee с сотр. [45] заметили, что в водных пенах, стабилизированных додецилсульфатом натрия (SDS), капли *n*-додекана, использованного в качестве модели нефти, не изменяли устойчивость пены, но солюбилизированная нефть (набухшие мицеллы) сильно влияла на устойчивость пены. Результаты показали, что барьер структурной энергетической стабилизации снижался в присутствии набухших мицелл в пленке, тем самым снижая устойчивость пены.

Новый высокоэффективный реагент для пенного дренажа. При разведке и разработке месторождений природного газа забойный флюид оказывается в жестких пластовых условиях, таких как высокая температура, высокое содержание нефтяного конденсата и высокая соленость, что создает новые возможности и вызовы для технологии добычи газа с пенной разгрузкой. По мере увеличения глубины заканчивания газовых скважин среда пласта становится более сложной. При этом факторы окружающей среды, включая внутрискважинный конденсат, соленость и высокую температуру, оказывают сильнейшее негативное влияние на пену. Для адаптации к сложной среде добычи газа путем смешивания различных типов пенообразователей создается высокоэффективный пенообразователь нового типа, обладающий высокой термической и солевой устойчивостью и устойчивостью к нефтяному конденсату. Необходимо провести лабораторные испытания на реальных добываемых флюидах для оценки эффективности нового реагента для пенного дренажа.

Смешанные реагенты для пенного дренажа. Смешанные ПАВ действительно более эффективны, чем отдельные, это позволяет лучше адаптировать их к добыче газа из пласта. Для создания более эффективного реагента для пенного дренажа в качестве основы используют несколько обычно используемых реагентов. Путем оценки и анализа выбирают несколько реагентов для пенного дренажа с наилучшими характеристиками. В ходе эксперимента по приготовлению определяют оптимальное соотношение нескольких пенообразователей

и разрабатывают смешанный состав. В результате этого отбирают составной реагент для пенного дренажа, обладающий солеустойчивостью, термостойкостью, стойкостью к нефтяному конденсату и метанолу. Xu и Yang [46] разработали двойную смесь ПАВ, которая может создавать стабильную высококачественную пену. Эксперименты показывают, что такое ПАВ обладает высокой устойчивостью пены при температуре 363 К, в присутствии 2% водного раствора NaCl и 20% нефтяного конденсата. Оно менее подвержено влиянию высокой солености, нефтяного конденсата и температуры. Qiao с сотр. [47] изучали двойной реагент для пенного дренажа, состоящий из LAB и AES. При проведении исследования методом Росс–Майлса показано, что 70% LAB и 30% AES обеспечивают высоту пены 138 мм, объем пены при перемешивании 480 мл и период полураспада 520 с. После старения в течение 12 ч при температуре 393.15 К в присутствии 10% нефтяного конденсата ПАВ по-прежнему сохраняло хорошие характеристики пенообразования. Таким образом, этот реагент для пенного дренажа может лучше адаптироваться к газовым скважинам с высокой температурой и высоким содержанием нефтяного конденсата и более эффективно применяться на реальном месторождении. В работе Yang и др. [48] использовали анионное ПАВ додецилсульфат натрия (SDS) и катионное ПАВ додецилтриметиламмонийхлорид (DTAC) в качестве объектов для моделирования процесса разгрузки пены. Было изучено влияние температуры, углеводов и рассола на пену. Результаты показали, что высота пены уменьшалась с повышением температуры, в присутствии углеводов, рассола, твердых частиц и деэмульгаторов. Моделирование процесса добычи газа с использованием пенного дренажа и соответствующего факторного механизма существенно помогает в дренажной добыче газа из газовых скважин в особых ситуациях.

Реагенты для пенного дренажа, содержащие полимеры. Исследования показали, что устойчивость пены тесно связана с добавлением полимеров. Чем выше концентрация добавляемого полимера, тем лучше характеристики реагента для пенного дренажа и устойчивость пены [49]. Полимерсодержащий реагент для пенного дренажа используется при дренажной добыче газа с высокой соленостью и содержанием нефтяного конденсата

и дает хороший эффект. Xu с сотр. [49] предложили новый полимер AVS (тройную смесь, состоящую из AM, AMPS и функционального мономера). Исследования показали, что AVS может стабилизировать пену при относительно высоких солености и температуре без значительного ухудшения пенообразования. Azdarpou и др. [33] использовали в качестве пенообразователя додецилсульфат натрия (SDS) и в качестве усилителя клейкости полиакриламидный полимер, все растворы были приготовлены в пресной воде и 2 мас. % водном растворе NaCl. Исследования показали, что полиакриламидные полимерные добавки могут быть совместимы с ПАВ SDS, при этом вязкость внешней фазы пены увеличивается, что замедляет ее дренирование и формирует высокостабильную пену.

Wu с сотр. [50] исследовали устойчивость пены полимерных композитных систем с додецилсульфатом натрия (PAM-SDS и HPAM-SDS) с помощью моделирования методом молекулярной динамики. Результаты показали, что увеличение концентрации PAM усиливает взаимодействие между PAM и SDS, что способствует повышению устойчивости пены PAM-SDS. При степени гидролиза HPAM в диапазоне 20–30% пена гибридной системы HPAM-SDS является наиболее стабильной.

Реагент для пенного дренажа Gemini. Новый тип ПАВ соединяет в себе две или более молекулы традиционных ПАВ в гидрофильной группе или рядом с ней через связующую группу [51]. Gemini ПАВ имеют по меньшей мере две гидрофобные углеводородные цепи, две полярные головные группы и одну связующую группу; по биполярной головной группе и гидрофобной структуре цепи их можно разделить на симметричные и асимметричные [52]. С одной стороны, такая структура усиливает гидрофобный эффект углеводородной цепи и увеличивает склонность гидрофобных групп к выходу из водного раствора; с другой стороны, ограниченные химическими связями ионные головные группы стремятся отделиться друг от друга из-за значительного ослабления электрического отталкивания. Поэтому структура Gemini ПАВ обладает способностью снижать поверхностное натяжение водного раствора и обеспечивать хорошую устойчивость пены. Lu с сотр. [53] путем конденсации жирной кислоты с триэтилететрамином при температуре 413.15 и 483.15 К синтезировали новые

переключаемые Gemini ПАВ – производные имидазола с различными атомами углерода в гидрофобной группе. Результаты исследований показывают, что Gemini ПАВ обладают превосходной поверхностной активностью.

Hui с сотр. [54] синтезировали новое ПАВ бетаин Gemini (B18-4-18) путем двухстадийной реакции с N,N-диметилолеоаминдепропиламинном, 2-гидрокси-3-хлорпропансульфатом натрия и 1,4-дибромбутаном в качестве основного сырья. Экспериментально установлено, что при температуре 531.15 К критическая концентрация мицеллообразования B18-4-18 составляет 5×10^6 моль/л, а поверхностное натяжение равно 31.67 мН/м. Степень переноса жидкости реагентом B18-4-18 в воде может достигать 92%. Коэффициент жидкостной нагрузки реагента B18-4-18 в минерализованной воде с концентрацией 150 000 мг/л достигает 84%. Степень переноса жидкости реагентом B18-4-18 при содержании нефтяного конденсата 10% достигает 67%. Реагент B18-4-18 обладает хорошей устойчивостью к высоким температурам, высокой солености и нефтяному конденсату.

Нанопузырьковые реагенты для пенного дренажа. Нанотехнология как новый тип науки и техники, анализирующий материальный мир в нанометровом масштабе, широко используется в энергетике и материалах. В последние годы, с развитием нанотехнологий в области добычи газа и дренажа, показала свои преимущества методика стабилизации нанопузырьков. В обычный реагент для пенного дренажа добавляют наночастицы соответствующего размера и гидрофобности, чтобы он действовал как твердый стабилизатор пены совместно с ПАВ, формируя плотную пленку частиц на границе раздела газ/жидкость. Энергия адсорбции наночастиц на границе газ/жидкость в сотни или даже тысячи раз больше энергии адсорбции ПАВ, а это значительно улучшает пенообразование и стабильность обычных реагентов для пенного дренажа. Worthen с сотр. [55] для образования стабильной пены использовали синергетический эффект наночастиц (чистый коллоидный диоксид кремния) и ПАВ (октениламид пропилбетаин) при давлении 19.4 МПа и температуре 50°C. Latif с сотр. [56] рассмотрели применение пены с наночастицами диоксида кремния и ПАВ для повышения устойчивости пены. В условиях высокой солености

синергетический эффект ПАВ и диоксида кремния увеличивает устойчивость пены и толщину пленки. Поэтому использование наночастиц кремнезема в качестве стабилизаторов пены в нефтегазовой отрасли будущего имеет значительные перспективы.

Обычные реагенты для пенного дренажа имеют проблемы, связанные с низкой адаптацией и высокой стоимостью при применении на газовых месторождениях различных типов, особенно на газовых месторождениях с высокими температурой, соленостью, содержанием кислого газа и нефтяного конденсата. Gemini реагент для пенного дренажа использовали в основном для улучшения пенообразования и повышения стабильности пенообразования. Наночастицы применяются для дальнейшего повышения стабильности пенообразования и подходят для различных типов газовых пластов. Новый реагент для пенного дренажа на основе наночастиц был разработан в работе Xiong и др. [7]. Экспериментальная оценка показала, что общая термостойкость, солеустойчивость, стойкость к сероводороду и к конденсату у нанопористого реагента для пенного дренажа достигают 433.15 К, 250 000 мг/л, 100 мг/л и 40% соответственно. Новый реагент был применен в 8685 скважинах. По сравнению с технологией, использующей обычный пенообразователь, средний дебит газа одиночной скважины увеличился на 62.48%, а себестоимость снизилась на 45%.

Для решения проблемы выгрузки жидкости из газовых скважин с высокими температурой, соленостью, концентрацией газообразного H_2S и газо-конденсата, Wu и др. [20] синтезировали анионное Gemini ПАВ со специальной гребенчатой структурой для использования в качестве пенообразователя и модифицированные наночастицы определенного размера и степени гидрофобности, применяемые в качестве твердого стабилизатора пены. Результаты лабораторных экспериментов показывают, что пенообразователь демонстрирует хорошую пенообразующую и пеностабилизирующую способность при температуре до 423.15 К, солености до 250 000 ppm и концентрации H_2S до 2000 ppm. При проведении полевых испытаний установлено, что средний дебит газа увеличился с 7256 до 11 329 м³/сут.

Наножидкости по-прежнему можно рассматривать как весьма перспективные средства для ис-

пользования в будущем, хотя существуют ограничения на их применение как в лабораторных, так и в полевых условиях.

ПЕРСПЕКТИВЫ

Применение на этапе добычи высокоэффективных, экологически чистых и пригодных для повторного использования недорогих реагентов для пенного дренажа газовых скважин станет предметом дискуссий в исследованиях. Термин «экологически чистый реагент для пенного дренажа» означает, что в этом реагенте применяется биоразлагаемое сырье, а термин «пенный дренаж» относится к использованию водоудерживающих свойств пены и собственной способности скважины для выброса забойной жидкости за ее пределы для увеличения дебита скважин природного газа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрены предпосылки исследований и значение реагентов для пенного дренажа, механизм пенообразования и стабилизации пены, типы пенообразующих реагентов, а также последние разработки новых реагентов для пенного дренажа на газовых месторождениях.

Неионные, ионные и цвиттер-ионные реагенты для пенного дренажа имеют свои преимущества и недостатки. Простой пенообразователь не может соответствовать конкретной среде добычи газа. С развитием разведки природного газа усложняются геологические условия некоторых газовых месторождений. В соответствии с определенными потребностями газовых скважин должны быть разработаны специальные реагенты для пенного дренажа с высокой степенью применимости. В настоящее время несколько коллективов ученых проделали большую работу по исследованию термостойких, солеустойчивых, кислото- и щелочестойких, стойких к нефтяному конденсату и других новых высокоэффективных пенообразователей. Новый реагент для пенного дренажа не только компенсирует эффективность обычных реагентов, но также решает проблему высокой цены и имеет лучшую применимость. Однако процесс его син-

теза более сложен. Существуют также проблемы в практических приложениях. Кроме того, с появлением жестких пластовых условий, таких как высокое содержание нефтяного конденсата и соленость в донных выбросах природного газа, появились новые возможности и вызовы для разработки реагентов для пенного дренажа, пригодных для дренажной технологии добычи газа. Добавление полимера значительно улучшает характеристики реагента для пенного дренажа. Чем выше концентрация добавляемого полимера, тем выше устойчивость пены. Относительная молекулярная масса полимерного реагента для пенного дренажа составляет несколько тысяч единиц, и он используется при дренажной добыче газа с высокой соленостью и содержанием нефтяного конденсата, обеспечивая хороший эффект. Разработка нового полимерного пенообразователя, подходящего для таких газовых скважин, имеет важное практическое значение и социальные преимущества. Димерные ПАВ (Gemini) открывают новые возможности для производства реагентов для пенного дренажа скважин. Структура Gemini имеет разнообразные характеристики и хорошую способность к стабилизации пены, что позволяет ей лучше адаптироваться к среде с высокой соленостью и нефтяным конденсатом. Реагент для пенного дренажа Gemini используется в основном для повышения устойчивости пены. Добавление соответствующих наночастиц также стало популярным способом повышения устойчивости реагентов для пенного дренажа. Наночастицы используются для дальнейшего повышения устойчивости пены и подходят для различных типов газовых пластов.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Mingrui Liu, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2401-5170>

Haibo Wang, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1070-1623>

Zunzhao Li, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6579-4943>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yue Q.C. A Study of management system based on energy crisis // IOP Conf. Ser.: Earth Environ. 2018. V. 153. № 3. P. 032001. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/153/3/032001>
2. Xiong W., Zhang S.L., Wang L., Zhang L.N.X., Ma J., Zeng K., Tian J., Wang M., Li R., Jing Z., Wang Q., Zhu T., Wang L., Liu J., Hao L., Xu S., Duan R. Feasibility study of swash plate plunger pump system in drainage gas recovery process // J. Phys.: Conf. Ser. 1983. P. 012036. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1983/1/012036>
3. Yang S.R., Xu D., Liu L.L., Duan C., Xiu L.Q. Research of drainage gas recovery technology in gas wells // Open J. Fluid Dyn. 2014. V 4. P. 154–162. <https://doi.org/10.4236/ojfd.2014.42014>
4. Bowman C.W., Collins J.A. Increasing the production from marginal gas wells. SPE Int. Oilfield Corrosion Symp. May 30, 2006, Aberdeen, UK, Aberdeen, Scotland, Paper № SPE-100514-MS. <https://doi.org/10.2118/100514-MS>
5. Wang J., Zhou F.J., Xue Y.P., Yao E.D., Zhang L., Fan F., Wang R. The adsorption properties of a novel ether nanofluid for gas wetting of tight sandstone reservoir // Pet. Sci. Technol. 2019. V. 37. № 12. P. 1436–1454. <https://doi.org/10.1080/10916466.2019.1590402>
6. Chen M., Sun J., Gao E., Tian H.N. A Summary of wellbore fluid accumulation and drainage gas production technology in gas wells // IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci. 2021. V. 621. P. 012113. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/621/1/012113>
7. Xiong C.M., Gao G.Q., Zhang J.J., Nan L., Xu W.L., Wu J.W., Li J., Zhang N. Nanoparticle foaming agents for major gas fields in China // Pet. Explor. Dev. 2019. V. 46. № 5. P. 1022–1030. [https://doi.org/10.1016/S1876-3804\(19\)60259-4](https://doi.org/10.1016/S1876-3804(19)60259-4)
8. Wang H.B., Liu J., Yang Q., Wang Y., Li S.Y., Sun S.Q., Hu S.Q. Study on the influence of the external conditions and internal components on foam performance in gas recovery // Chem. Eng. Sci. 2021. V. 231. P. 116279. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2020.116279>
9. Tavakkoli M., Panuganti S.R., Khemka Y., Valdes H., Vargas F.M. Foam-assisted gas lift: A novel experimental setup to investigate the feasibility of using a commercial surfactant for increasing oil well productivity // J. Petrol. Sci. Eng. 2021. V. 201. P. 108496. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2021.108496>
10. Farina L., Passucci C., Lullo A.D., Negri E., Anderson S., Page S. Artificial lift optimization with foamer technology in the Alliance shale gas field. SPE Annual Technical Conf. and Exhibition, October 8–10, 2012, San Antonio, Texas, USA, <https://doi.org/10.2118/160282-MS>
11. Lee Y., Baek K.H., Choe K., Han C. Development of mass production type rigid polyurethane foam for LNG carrier using ozone depletion free blowing agent // Cryogenics. 2016. V. 80. Pt. 1. P. 44–51. <https://doi.org/10.1016/j.cryogenics.2016.09.002>
12. Hajimohammadi A., Ngo T., Mendis P. How does aluminium foaming agent impact the geopolymer formation mechanism? // Cem. Concr. Compos. 2017. V. 80. P. 277–286. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2017.03.022>
13. Farag A., Robertson T., Kerem M., Montero J. Foam assist in a gas-lifted oil well. SPE Middle East Artificial Lift Conf. and Exhibition, Nov. 30–Dec. 1, 2016, Manama, Kingdom of Bahrain. <https://doi.org/10.2118/184217-ms>
14. Anastopoulos I., Kioussi D.E., Klavaris A., Galanis A., Salek K., Euston S.R., Pappa A., Panayiotidis M.I. Surface active agents and their health-promoting properties: Molecules of multifunctional significance // Pharmaceutics. 2020. V. 12. P. 688. <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics12070688>
15. Hu X.Y., Li Y., He X.J., Li C.X., Li Z.Q., Cao X.L., Xin X., Somasundaran P. Structure–behavior–property relationship study of surfactants as foam stabilizers explored by experimental and molecular simulation approaches // J. Phys. Chem. B. 2011. V. 116. P. 160–167. <https://doi.org/10.1021/jp205753w>
16. Kurrey R., Mahilang M., Deb M.K., Shrivastava K. Analytical approach on surface active agents in the environment and challenges // Trends Environ. Anal. Chem. 2019. V. 21. P. e00061. <https://doi.org/10.1016/j.teac.2019.e00061>
17. Adebayo A.R. Sequential storage and in-situ tracking of gas in geological formations by a systematic and cyclic foam injection – A useful application for mitigating leakage risk during gas injection // J. Nat. Gas Sci. Eng. 2019. V. 62. P. 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2018.11.024>
18. Mansour F.R., Arrua R.D., Desire C.T., Hilder E.F. Non-ionic surface active agents as additives toward a universal porogen system for porous polymer monoliths // Anal. Chem. 2017. V. 93. P. 2802–2810. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.0c03889>
19. Pandey S., Bagwe R. P., Shah D.O. Effect of counterions on surface and foaming properties of dodecyl sulfate // J. Colloid Interface Sci. 2003. V. 267. P. 160–166. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2003.06.001>
20. Wu J.W., Jia W.F., Zhang R.S., Cen X.Q., Wang H., Niu J. The development and field test of high efficient foam unloading agent based on Gemini surfactant and nanomaterials. SPE Int. Conf. on Oilfield Chemistry, April 8–9, 2019, Galveston, Texas, USA. <https://doi.org/10.2118/193572-MS>

21. *Madhu H.C., Kailas S.V.* Fabrication of localised aluminium foam by a novel polymeric blowing agent // *Mater. Charact.* 2018. V. 142. P. 340–351. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2018.05.059>
22. *Xu L., Rad M.D., Telmadarreie A., Qian C., Liu C.G., Bryant S. L., Dong M.Z.* Synergy of surface-treated nanoparticle and anionic-nonionic surfactant on stabilization of natural gas foams // *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 2018. V. 550. P. 176–185. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.04.046>
23. *Gao F.F., Liu G.K., Yuan S.L.* The effect of betaine on the foam stability: Molecular simulation // *Appl. Surf. Sci.* 2017. V. 407. P. 156–161. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.02.087>
24. *Solesa M., Sevic S.* Production optimization challenges of gas wells with liquid loading problem using foaming agents. SPE Russ. Oil and Gas Technical Conf. and Exhibition, 2006. <https://doi.org/10.2118/101276-RU>
25. *Kadijani J.A., Narimani E.* Simulation of hydrodesulfurization unit for natural gas condensate with high sulfur content // *Appl. Petrochem. Res.* 2016. V. 6. P. 25–34. <https://doi.org/10.1007/s13203-015-0107-0>
26. *Zhang C.X., Wang Z.Y., Li J., Xiong Z.G.* The experimental study of foaming system which suitable for high temperature foam gas driving. Proc. of the 2015 4th Int. Conf. on Sensors, Measurement and Intelligent Materials, 2016. <https://doi.org/10.2991/icsmim-15.2016.150>
27. *Liu E.H.* The application of high temperature foam surface active agent used in heavy oil thermal recovery // *Appl. Mech. Mater.* 2014. V. 672–674. P.700–703. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.672-674.700>
28. *Maini B.B., Ma V.* Laboratory evaluation of foaming agents for high-temperature applications – I. Measurements of foam stability at elevated temperatures and pressures // *J. Can. Pet. Technol.* 1986. V. 25. № 6. P. PETSOC-86-06-05. <https://doi.org/10.2118/86-06-05>
29. *Zhang Q., Wei X.L., Liu J., Sun D.Z., Zhang X.X., Zhang C., Liu J.F.* Effects of inorganic salts and polymers on the foam performance of 1-tetradecyl-3-methylimidazolium bromide aqueous solution // *J. Surfactants Deterg.* 2012. V. 15. P. 613–621. <https://doi.org/10.1007/s11743-012-1342-3>
30. *Nakayama S., Yusa S., Nakamura Y., Fujii S.* Aqueous foams stabilized by temperature-sensitive hairy polymer particles // *Soft Matter.* 2015. V. 11. № 47. P. 9099–9106. <https://doi.org/10.1039/c5sm02187a>
31. *Yang K., Li S., Zhang K., Wang Y.* Synergy of hydrophilic nanoparticle and nonionic surfactant on stabilization of carbon dioxide-in-brine foams at elevated temperatures and extreme salinities // *Fuel.* 2021. V. 288. P. 119624. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119624>
32. *Feng J.J., Yan Z.H., Song J.M., He J., Zhao G., Fan H.M.* Study on the structure-activity relationship between the molecular structure of sulfate Gemini surfactant and surface activity, thermodynamic properties and foam properties // *Chem. Eng. Sci.* 2021. V. 245. P. 116857. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2021.116857>
33. *Azdarpour A., Rahmani O., Mohammadian E., Parak M., Daud A.R.M., Junin R.* The effects of polymer and surfactant on polymer enhanced foam stability. 2013 IEEE Business Engineering and Industrial Applications Colloquium (BEIAC). 2013. P. 97–102. <https://doi.org/10.1109/BEIAC.2013.6560275>
34. *Sun Y.G., Li Y.P., Li C.X., Zhang D.R., Cao X.L., Song X.W., Wang Q.W., Li Y.* Molecular array behavior and synergistic effect of sodium alcohol ether sulphate and carboxyl betaine/sulfobetaine in foam film under high salt conditions // *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 2015. V. 480. P. 138–148. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2015.02.042>
35. *Lai L.D., Zhang T.L., Zheng, C.C.,* Study of foam drainage agent based on g-C3N4 nanosheets reinforced stabilization // *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 2023. V. 657. P. 998–1004. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.130607>
36. *Zhao L., Li A.F., Chen K., Tang J.J., Fu S.S.* Development and evaluation of foaming agents for high salinity tolerance // *J. Petrol. Sci. Eng.* 2012. V. 81. P. 18–23. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2011.11.006>
37. *Fukui S., Hirai T., Nakamura Y., Fujii S.* pH-Dependent foam formation // *Polymers.* 2020. V. 12. P. 511. <https://doi.org/10.3390/polym12030511>
38. *Ito M., Takano K., Hanochi H., Asaumi Y., Yusa S., Nakamura Y., Fujii S.* pH-Responsive aqueous bubbles stabilized with polymer particles carrying poly(4-vinylpyridine) colloidal stabilizer // *Front. Chem.* 2018. July 17. <https://doi.org/10.3389/fchem.2018.00269>
39. *Wang H.T., Li J., Wang Z., Wang D.M., Zhan H.H.* Experimental investigation of the mechanism of foaming agent concentration affecting foam stability // *J. Surfact. Deterg.* 2017. V. 20. P. 1443–1451. <https://doi.org/10.1007/s11743-017-2004-2>
40. *Gieg L.M., Duncan K.E., Suflita J.M.* Bioenergy production via microbial conversion of residual oil to natural gas // *Appl. Environ. Microbiol.* 2008. V. 74. P. 3022–3029. <https://doi.org/10.1128/aem.00119-08>
41. *Alvarado V., Manrique E.* Enhanced oil recovery: An update review // *Energies.* 2010. V. 3. № 9. P. 1529–1575. <https://doi.org/10.3390/en3091529>
42. *Osei-Bonsu K., Shokri N., Grassia P.* Foam stability in the presence and absence of hydrocarbons: From bubble-

- to bulk-scale // *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 2015. V. 481. P. 514–526. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2015.06.023>
43. *Chen S.Y., Hou Q.F., Zhu Y.Y., Li W.J., Chang Z.D.* Foam stability of mixed system of fluorocarbon and hydrocarbon surfactants: Effect of polymer and oil // *Adv. Mat. Res.* 2013. V. 803. P. 85–89. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.803.85>
44. *Simjoo M., Rezaei T., Andrianov A., Zitha P.L.J.* Foam stability in the presence of oil: Effect of surfactant concentration and oil type // *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 2013. V. 438. P. 148–158. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.05.062>
45. *Lee J., Nikolov A., Wasan D.* Surfactant micelles containing solubilized oil decrease foam film thickness stability // *J. Colloid Interface Sci.* 2014. V. 415. P. 18–25. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.10.014>
46. *Xu R., Yang L.* A new binary surfactant mixture improved foam performance. SPE Int. Symp. on Oilfield Chemistry, 1995, San Antonio, Texas. <https://doi.org/10.2118/29004-MS>
47. *Qiao S.Y., Liu Q.W., Fan Z.Z., Wang J.G., Xu J.J.* Synthesis and analysis of foam drainage agent for gas well in Jilin Oilfield // *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.* 2017. V. 64. P. 012025. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/64/1/012025>
48. *Yang J., Jovancicevic V., Ramachandran S.* Foam for gas well deliquification // *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 2007. V. 309. P. 177–181. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2006.10.011>
49. *Xu X., Saeedi A., Liu K.* Laboratory studies on CO₂ foam flooding enhanced by a novel amphiphilic ter-polymer // *J. Petrol. Sci. Eng.* 2015. V. 138. P. 153–159. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2015.10.025>
50. *Wu G., Zhu Q.Q., Yuan C.T., Wang H.B., Li C.L., Sun S.Q., Hu S.Q.* Molecular dynamics simulation of the influence of polyacrylamide on the stability of sodium dodecyl sulfate foam // *Chem. Eng. Sci.* 2017. V. 166. P. 313–319. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2017.03.011>
51. *Ma J.Z., Gao J.J., Wang H.D., Lyu B., Gao D.G.* Dissymmetry Gemini sulfosuccinate surfactant from vegetable oil: A kind of environmentally fatliquoring agent in leather industry // *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2017. V. 5. № 11. P. 10693–10701. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b02662>
52. *Hassan M., Al-Hazmi S.M., Alhagri I.A., Alhakimi A.N., Dahadha A.A., Al-Dhoun M., Batineh Y.* Micellar catalysis of chemical reactions by mixed surfactant systems and Gemini surfactants // *Asian J. Chem.* 2021. V. 33. № 7. P. 1471–1480. <https://doi.org/10.14233/ajchem.2021.23187>
53. *Lu H.S., He Y., Huang Z.Y.* Synthesis and properties of a series of CO₂ switchable Gemini imidazolium surfactants // *Tenside Surfact. Det.* 2014. V. 51. № 5. P. 415–420. <https://doi.org/10.3139/113.110323>
54. *Qi H., Bai Z.G., Zhang Q.Z., Lai X.J.* Synthesis of a Gemini betaine surfactant and its properties as foam drainage agent // *Tenside Surfact. Det.* 2018. V. 55. № 2. P. 142–147. <https://doi.org/10.3139/113.110551>
55. *Worthen A.J., Bryant S.L., Huh C., Johnston K.P.* Carbon dioxide-in-water foams stabilized with nanoparticles and surfactant acting in synergy // *AIChE J.* 2013. V. 59. № 9. P. 3490–3501. <https://doi.org/10.1002/aic.14124>
56. *Latif W.M.S.M., Sharbini S.N., Wan Sulaiman W.R., Idris A.K.* Utilization of silicon dioxide nanoparticles in foam enhanced oil recovery – A comprehensive review // *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering.* 2019. V. 469. P. 012027. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/469/1/012027>

ПРИМЕНЕНИЕ ПРОДУКТОВ КАМЕННОУГОЛЬНОЙ СМОЛЫ И ОЦЕНКА СТАБИЛЬНОСТИ ОСТАТОЧНОГО СУДОВОГО ТОПЛИВА

© 2023 г. Mingrui Liu^{1,*}, Zunzhao Li¹, Haibo Wang²

¹ Liaoning Provincial Key Laboratory of Marine Fuel Oil Preparation Technology,
Sinopec Dalian Research Institute of Petroleum and Petrochemicals Co. Ltd., Dalian, Liaoning, 116045 China

² Liaoning Branch, Fuel Oil Sales Co., LTD, SINOPEC, Dalian, Liaoning, 116602 China

*E-mail: liumingrui.fshy@sinopec.com

Поступила в редакцию 13 января 2023 г.

После доработки 23 октября 2023 г.

Принята к публикации 27 ноября 2023 г.

Получены и использованы в производстве остаточного судового топлива три типа продуктов каменноугольной смолы: легкая каменноугольная смола I, легкая каменноугольная смола II и гидрогенизированная каменноугольная смола. Для минимизации затрат применен метод линейной оптимизации. Свойства полученных продуктов соответствовали требуемым критериям. Кроме того, для определения стабильности топлива был использован новый аналитический метод градиентных свойств. Анализ углеводородного состава и механизма взаимодействия смолы с асфальтеном показал, что основными компонентами каменноугольной смолы, влияющими на стабильность мазута, являются полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) и смола. Конденсация ПАУ и смолы в асфальтены и усложнение структуры асфальтенов приводит к отложению нефтепродуктов при нагревании. Гидрогенизация позволяет эффективно снижать содержание ПАУ и объем образования массивных асфальтенов, предотвращая флокуляцию и отложение топлива при старении в топливных цистернах.

Ключевые слова: каменноугольная смола, судовое топливо, стабильность, асфальтен, отложение

DOI: 10.31857/S0028242123050131, **EDN:** RZGEPY

Сокращения

ПАУ – полициклические ароматические углеводороды;

LHSV – часовая объемная скорость жидкости.

По мере бурного развития мировой морской торговли возрастает потребление судового топлива. Однако объемы производства нефтеперерабатывающими заводами (НПЗ) малосернистого топлива для морских судов не соответствует потребностям рынка. Поэтому была разработана технология смешивания, которая в перспективе удовлетворяла бы потребность рынка судового топлива за счет превращения части промышленного отработанного масла в судовую мазут [1]. Наиболее распространенным и дешевым способом получения остаточного судового топлива с содержанием серы до 0.50 мас. % на НПЗ и бункеровочных станциях

является селективное смешение остаточного и дистиллятного компонентов топлива [2–4]. Благодаря передовой технологии очистки различные виды доступного сырья могут быть смешаны для производства тяжелого судового топлива, а это обеспечивает значительный потенциал роста технологии смешивания. Было проведено большое количество экспериментов и испытаний по поиску наиболее дешевого состава смеси [5–7]. До сих пор поиск более подходящего и недорогого сырья остается основным для снижения производственных затрат. Существует много типов недорогих компонентов, не содержащих углеводородную основу; однако главной проблемой смесового остаточного судового топлива остается предотвращение образования отложений при его хранении, транспортировке и использовании [8–10].

Фактически на рынке судового топлива в качестве сырья применяются разновидности индустриального масла [11]. Тем не менее, каменноугольная смола, являющаяся низкокачественным углеводородным сырьем, не может быть непосредственно использована в смешанном остаточном судовом топливе. Она представляет собой сложную смесь углеводородов, получаемую пиролизом, карбонизацией и газификацией угля [12], и может быть разделена на несколько фракций в зависимости от температуры их сухой перегонки. Эти фракции подвергают дистилляции или гидрогенизации с получением продуктов каменноугольной смолы, содержащих большое количество асфальтенов, являющихся наиболее сложными полидисперсными объектами исследований в аналитической химии [13]. Как указано в работе Sun с сотр. [14], нерастворимые асфальтены каменноугольной смолы состоят в основном из ароматических, фенольных и гетероатомных соединений. Микроскопическое изучение структуры асфальтенов, полученных из более чем 100 сортов угля и нефти, выявило большое разнообразие их молекулярной морфологии, относящейся к пери- и ката-конденсированным полициклическим ароматическим углеводородам (ПАУ) [15]. К настоящему времени был предложен новый технический метод производства остаточного судового мазута путем смешивания каменноугольной смолы или ее компонентов для повышения выхода судового топлива и снижения производственных затрат.

В данном исследовании разработаны и использованы в качестве нового сырья в остаточном судовом топливе RMG 180 несколько продуктов из каменноугольной смолы. Была изучена стабильность остаточного судового топлива и рассмотрен механизм стабильности путем анализа химических свойств этих продуктов. Цель исследования – определить влияние асфальтенов на седиментационную устойчивость малосернистого остаточного судового топлива. Кроме того, представлен новый метод обеспечения этой устойчивости.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходное сырье и методы. Каменноугольная смола, легкая нефтяная фракция и нефтяной остаток получены на нефтеперерабатывающем заводе Panjin (провинция Ляонин, Китай). Легкую камен-

ноугольную смолу I получали фракционированием при средних температурах, отстаиванием, промывкой и последующим сбором плавающей на поверхности воды легкой нефтяной фракции. Легкая каменноугольная смола II была получена экстракцией и фракционированием среднетемпературной смолы I. Гидрогенизованную каменноугольную смолу получали гидрокрекингом остатков в кипящем слое. Процесс гидрогенизации осуществлялся последовательно в двух реакторах, разработанных Фушуньским Научно-исследовательским институтом нефтехимии Sinopec. Диапазон температур в первом реакторе составлял 300–320°C, а во втором реакторе – 360–390°C. Давление в реакторе составляло 15 МПа, объемное соотношение водород/нефть – 600, а часовая объемная скорость жидкости (LHSV) – 0.3–0.5 ч⁻¹.

Свойства и интервал перегонки исходного сырья представлены в табл. 1. Все свойства сырья и образцов смесей были проверены с использованием методов, описанных в стандарте ISO 8217:2015 «Нефтепродукты – Топливо (класс F) – Технические характеристики судового топлива». Анализ плотности проводился на плотномере DMA4599M производства Anton Paar, Австрия. Анализ кинематической вязкости проводился с помощью ручных приборов для измерения вязкости T11137-2, предоставленных компанией Dalian Far East Prosperity Co., Ltd., Китай. Анализ температуры вспышки и застывания проводился с помощью автоматических тестеров температуры вспышки Optiflash 412 и облачности и застывания HCP852 производства Herzog, Германия соответственно. Элементный состав углерода, водорода, серы и азота был проанализирован при помощи анализатора Vario EL 309 производства компании Element, Германия. Углеродный остаток был исследован методом микроуглеродного остатка (микрометод) и золы на оборудовании NMC 445 Normalab, Германия. Кислотность измеряли с помощью прибора 905 Titrando Metrohm, Швейцария. Теплотворная способность определялась с помощью калориметров C5001 ИКА, Германия. Микрофотографии получены при 10-кратном увеличении на микроскопе Axioskop 2 plus с оптикой ICS. Состав углеводородов в соответствии со стандартом NB/SH/T 0509-2010 анализировали с помощью тонкослойного хроматографического анализатора SF-16 A Shanfen

Таблица 1. Свойства сырья

Свойство	Легкая каменноугольная смола I	Легкая нефтяная фракция	Легкая каменноугольная смола II	Нефтяной остаток	Каменноугольная смола	Гидрогенизированная каменноугольная смола
Плотность (при 20°C), г/см ³	0.9397	0.8974	1.0233	1.0323	1.0653	0.8920
Кинематическая вязкость (при 50°C), мм ² /с	22.57	9.28	24.88	51340	32.60	3.40
Температура вспышки (в закрытом тигле), °C	140	136	70	222	141	150
Зола, мас. %	0.079	0.007	0.009	0.123	0.150	0.010
Вода, мас. %	1.1	<0.03	1.2	<0.03	2.6	0.06
Углерод, мас. %	84.66	84.61	83.08	86.15	82.22	86.81
Водород, мас. %	10.55	11.84	8.68	10.59	8.53	11.89
Азот, мас. %	0.34	1.20	0.63	0.73	0.85	0.0478
Сера, мас. %	0.13	0.49	0.17	0.49	0.23	0.011
Остаточный углерод, мас. %	1.73	1.72	2.51	16.30	6.31	0.07
Кислотное число, мг КОН/г	0.03	0.76	0.15	0.92	0.29	0.04
Температура застывания, °C	27	30	24	45	27	12
Теплотворная способность, ккал/кг	10056	10480	9376	10182	9051	10250
Дистилляция (ASTM-D7169), °C						
ИВР (начальная температура кипения)	161.2	164.2	142.6	397.0	170.0	51.0
Температура (извлекаемая масса 10%), °C	242	254.6	209.0	495.2	227.2	126.0
Температура (извлекаемая масса 50%), °C	361.6	381.8	348.8	611.4	367.2	296.2
Температура (извлекаемая масса 90%), °C	492.8	545.8	620*	>750	731.4	>540

* Температура, при которой извлекаемая масса составляет 89.5%.

Analytical Instruments (Zibo) Co., Ltd., Китай. Имитированная дистилляция была исследована с помощью анализатора сырой нефти AC Analytical Controls, Нидерланды.

Предварительно обработанную каменноугольную смолу получали обезвоживанием, фильтрованием и диспергированием высокоскоростным смесителем. Обезвоживание проводили при помощи перегонки при атмосферном давлении. Образец нефти массой 3 кг помещали в герметичный сосуд из нержавеющей стали и нагревали его до 120°C при регулируемом флегмовом числе 1 : 5. Обезвоживание завершалось при повышении температуры до 150°C, после чего в образец добавляли отделенную легкую нефтяную фракцию. Фильтрацию проводили с использованием сетчатого фильтра 200–800 меш при температуре 150°C и давлении возду-

ха 0.1–0.4 МПа. Каменноугольная смола полностью измельчалась и диспергировалась в небольшой высокоскоростной режущей машине DE400-1-4, Nantong Clare Mixing Equipment Co., Ltd., Китай.

Приготовление судового мазута RMG 180.

Перед экспериментами по смешиванию остаточную нефть предварительно нагревали до 80°C не менее 30 мин; остальное сырье предварительно нагревали до 60°C в течение 30 мин. Каждый образец сырья перед использованием хорошо встряхивали. Сырье в определенном процентном соотношении загружали в химический стакан объемом 500 мл и непрерывно перемешивали магнитной мешалкой в течение 30 мин при температуре 60°C.

Для максимального снижения затрат образцы смесей остаточного судового топлива RMG 180

Таблица 2. Состав образцов смесей тяжелого судового мазута RMG 180

Исходное сырье	Соотношение, %				
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5
Легкая каменноугольная смола I	25	–	26	15	15
Легкая нефтяная фракция	17	35	–	28	28
Легкая каменноугольная смола II	25	25	25	–	–
Нефтяной остаток	33	40	34	35	35
Каменноугольная смола	–	–	–	22	22*
Гидрогенизированная каменноугольная смола	–	–	15	–	–

* Предварительно обработанная каменноугольная смола.

были точно рассчитаны так, чтобы все их свойства соответствовали стандарту ISO 8217:2015. Для расчета оптимального результата можно использовать функцию многофакторной оптимизации при низкой стоимости. Минимальное значение функции стоимости принимается как

$$Y = \min \left(\sum_{i=1}^n P_i x_i \right),$$

где Y – стоимость судового топлива; P_i – рыночная цена i -го сырья; x_i – процентное содержание i -го сырья.

Смешанная вязкость судового топлива может быть представлена моделью двойного логарифмического модуля:

$$\begin{cases} v_{i,50} = 19.20 + 33.5 \lg \lg(\mu_{i,50} + 0.85) \\ v_m = \sum_{i=1}^n x_i v_{i,50} \\ \mu_m = 10^{\frac{10 v_m - 19.20}{33} \times 5} - 0.85 \end{cases},$$

где $v_{i,50}$ – коэффициент вязкости, соответствующий каждому сорту нефти; $\mu_{i,50}$ – вязкость каждого сорта нефти при 50°C; μ_m и v_m – вязкость и коэффициент вязкости судового топлива соответственно.

Согласно исследованию Чернышевой [16], суммирование двойных логарифмов вязкости компонентов приближенно допустимо. Для упрощения последующего расчета использовали двойную

логарифмическую модель для преобразования нелинейной зависимости вязкости в линейную зависимость. Затем оптимизировали целевую функцию линейным программированием.

Предельными условиями для решения целевой функции являются следующие:

$$\begin{cases} 120 \leq \mu_m \leq 180 \\ \rho_m = \sum_{i=1}^n \rho_i x_i \leq 987 \\ S_m = \sum_{i=1}^n S_i x_i \leq 0.48 \\ CR_m = \sum_{i=1}^n CR_i x_i \leq 18 \\ W_m = \sum_{i=1}^n W_i x_i \leq 0.5 \\ AV_m = \sum_{i=1}^n AV_i x_i \leq 2.5 \\ Ts_m = \sum_{i=1}^n Ts_i x_i \leq 0.1 \end{cases},$$

где ρ_m , S_m , CR_m , W_m , AV_m и Ts_m представляют собой плотность, содержание серы, количество остаточного углерода, содержание воды, кислотное число и общее количество осадка смешанного топлива, соответственно, тогда как ρ_i , S_i , CR_i , W_i , AV_i и Ts_i являются теми же свойствами i -го сырья соответственно.

Состав образцов смесей остаточного судового топлива RMG 180, полученного с использованием вышеуказанного сырья, представлен в табл. 2.

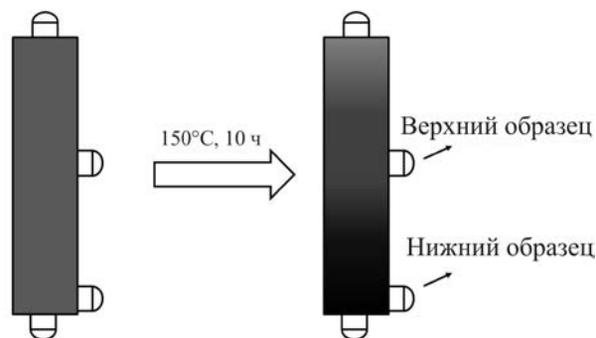


Рис. 1. Пробирка, используемая для метода определения градиентной вязкости.

Оценка стабильности. Метод градиентных свойств представляет собой новый подход к оценке свойств остаточного судового топлива, особенно плотности, путем моделирования реальной среды хранения в судовой топливной цистерне. Существующий стандарт ISO 8217:2015 не предоставляет четкого метода оценки стабильности. В предыдущей работе [17] при помощи этого метода исследована корреляция изменения градиентных свойств между сортами топлива быстрого старения и сортами топлива длительного старения с помощью большого количества корреляционных данных по составным маслам и смешанным продуктам. Доказано, что изменения градиентных свойств остаточного судового топлива, хранившегося в цистерне в течение 45 суток при температуре 70°C, в целом согласуются с таковыми после быстрого старения в пробирке градиентного старения, выдержанной при температуре 150°C в течение 10 ч. Таким образом, в данном исследовании метод градиентных свойств был принят для долгосрочного прогнозирования стабильности судового мазута. Образец помещали в специальную пробирку (рис. 1) и оставляли при температуре 150°C на 10 ч. Затем образец разделяли на две части и отбирали отдельно верхнюю и нижнюю части. Для каждой части образца определяли вязкость, плотность, общий осадок и кислотное число.

Кроме того, оценивали чистоту и совместимость остаточного топлива посредством испытания ме-

тодом пятна в соответствии со стандартом ASTM D 4740-19. Оборудование для точечных испытаний было изготовлено самостоятельно в соответствии с этим стандартом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ свойств топлива. Согласно табл. 1, фракция легкой каменноугольной смолы I характеризовалась низкой плотностью и высокой влажностью. Легкая каменноугольная смола II продемонстрировала высокую плотность, высокое содержание воды и низкую теплотворную способность, что может неблагоприятно влиять на характеристики сгорания. Нефтяной остаток используют для увеличения вязкости продукта, но его высокая плотность требует определенного внимания. Каменноугольная смола характеризуется высокой плотностью, но низкой теплотворной способностью. Большой интервал перегонки каменноугольной смолы показал, что ее состав был относительно сложным.

Все взятые по отдельности компоненты с вышеперечисленными показателями не подходили для производства судового топлива. Однако после гидрирования гидрогенизированная каменноугольная смола продемонстрировала низкую плотность и высокую теплотворную способность, а значит стала пригодной для производства топлива. Приведенный выше анализ показывает, что некоторые неподходящие свойства, такие как плотность и содержание воды, должны быть оптимизированы путем смешивания.

Другие свойства топлива, представленные в табл. 1, такие как дистилляция и содержание углерода, могут дополнительно указывать на его пригодность для смешивания. Углеводородный состав топлива оказывает большое влияние на седиментационную устойчивость компаундированного малосернистого остаточного судового топлива [18]. Он отражает структурные особенности асфальтенов, способных образовывать осадок при изменении углеводородного состава топлива. Некоторые исследователи предлагали прогнозировать неустойчивость сортов остаточного судового топлива по их групповому углеводородному составу [19, 20].

Смола является составной частью нефти, а общепринятых аналитических методов и опреде-

Таблица 3. Состав углеводородного сырья, мас. %

Группа	Легкая каменноугольная смола I	Легкая нефтяная фракция	Легкая каменноугольная смола II	Каменноугольная смола	Гидрогенизированная каменноугольная смола
Парафины	27.4	29.5	7.2	6.4	29.6
Циклоалканы	14.5	15.1	8.4	3.6	19.7
Всего ароматических углеводородов	33.4	27.1	33.6	38.2	50.7
Смола	24.7	28.3	50.8	51.8	0.0

лений для нее в глобальном масштабе не существует. Структура смолы очень сложна, поскольку она образована конденсированными структурами, состоящими из множества ароматических колец с короткими боковыми цепями, циклоалканов и гетероциклических колец, содержащих атомы серы, азота и кислорода. Они связаны с короткими алкильными фрагментами (такими как $-CH_2-CH_2-$ и др.). В дистиллятном масле смола в основном является бициклической, а в вакуумном остатке – высокоплавкой. Смола, содержащаяся в нефти, может легко образовывать углеродистый шлак при сгорании, а это вызывает износ и засорение машин. При нагревании или окислении при нормальной температуре смола может превращаться в асфальтены и даже образовывать нефтяной кокс, нерастворимый в нефти при высоких температурах. Кроме того, смола содержит атомы кислорода, поэтому ей свойственна сильная полярность. Смешивание смолы с другими слабополярными веществами приводит к расслаиванию из-за полярной несовместимости [21, 22]. Следовательно, контроль содержания смолы в топливе может эффективно улучшить его стабильность. В табл. 3 представлены результаты анализа углеводородного состава сырья. Каменноугольная смола и легкая каменноугольная смола II содержат большое количество смолы, что делает их непригодными для смешивания. Предполагается, что гидрогенизированная каменноугольная смола является качественным компонентом смеси благодаря небольшому содержанию смолы. Боль-

шое количество ПАУ в каменноугольной смоле гидрогенизируется с образованием циклоалканов и моноциклических ядер [23], а циклоалканы гидрогенизируются дополнительно с получением парафинов. Таким образом, плотность, вязкость и температура застывания этих образцов значительно снижаются. Кроме того, парафин имеет высокую теплоту сгорания, что повышает эффективность получения энергии при сжигании мазута [24]. Видно, что содержание парафинов и циклоалканов и общее количество ароматических углеводородов гидрогенизированной каменноугольной смолы повышаются соответствующим образом, а смола не обнаруживается. Легкая каменноугольная смола I и легкая нефтяная фракция имеют более высокое содержание парафинов. Однако, по некоторым данным, следует учитывать их влияние, особенно в случае топлива, содержащего значительное количество высокомолекулярных парафинов, на образование асфальтено-смоло-парафиновых отложений [25]. Таким образом, анализ молекулярной структуры показывает, что гидрогенизированная каменноугольная смола является лучшим сырьем, при этом следует оценивать объем добавки легкой каменноугольной смолы II и каменноугольной смолы для использования в смешанных продуктах.

На рис. 2 представлены микрофотографии каждого исходного сырья. Они показывают, что легкая каменноугольная смола I имеет много пятен, которые могут способствовать термической стратификации. Что касается стабильности, то, если при

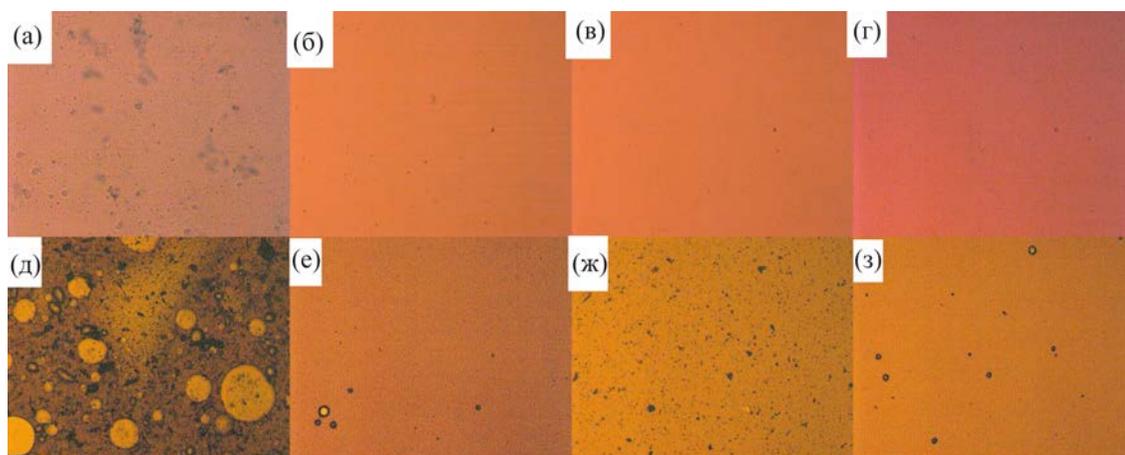


Рис. 2. Микрофотографии сырья: а – легкая каменноугольная смола I; б – легкая нефтяная фракция; в – легкая каменноугольная смола II; г – нефтяной остаток; д – каменноугольная смола; е – гидрогенизированная каменноугольная смола; ж – обезвоженная каменноугольная смола; з – предварительно обработанная каменноугольная смола.

смешивании используется легкая каменноугольная смола I, это влияет на качество остаточного судового топлива RMG 180. Таким образом, количество легкой каменноугольной смолы I в образцах смесей подлежит расчету и строгому контролю. Каменноугольная смола имеет очевидные черные отложения и белые капли воды, это указывает на то, что она содержит больше примесей и влаги и не подходит для смешивания с мазутом. По сравнению с исходной каменноугольной смолой гидрогенизированная смола не только характеризуется превосходными свойствами, но и содержит меньше твердых примесей. Хотя небольшое количество твердых частиц по-прежнему осаждается при смешивании, регулирование доли некачественного сырья при смешивании может значительно снизить образова-

ние осадков и улучшить качество мазута. На рис. 2з и 2е показано, что удаление воды и примесей улучшило чистоту каменноугольной смолы; что касается физических свойств, то оно предотвращает отложение твердых примесей и плохую совместимость, вызванную присутствием воды. Однако вопрос о том, повлияет ли химическое осаждение, формируемое макромолекулами, на стабильность мазута в термической среде, требует дальнейшего экспериментального исследования.

Анализ стабильности. Основные свойства образцов смесей, приведенные в табл. 4, демонстрируют, что смеси № 1–4 соответствуют стандарту ISO 8217:2015. Если данные показатели принять за эталон оценки, то образцы № 1–4 можно считать продуктами, удовлетворяющими техническим тре-

Таблица 4. Свойства образцов смесей

Свойства	Целевые значения	№ образца				
		1	2	3	4	5
Плотность (при 20°C), г/см ³	≤0.9876	0.9875	0.9863	0.9865	0.9870	0.9866
Кинематическая вязкость (при 50°C), мм ² /с	≤180	138.91	155.43	153.51	124.09	126.80
Зольность, мас. %	≤0.10	0.06	0.05	0.07	0.09	0.07
Остаточный углерод, мас. %	≤18.00	6.7	7.5	7.5	7.8	7.7
Общий осадок, мас. %	≤0.10	0.0471	0.0246	0.0725	0.0921	0.0883
Температура застывания, °C	≤30	27	30	27	30	30
Температура вспышки (в закрытом тигле), °C	≥60	128	135	138	110	109
Кислотное число, мг КОН/г	≤2.5	1.48	1.67	1.20	1.60	1.57
Содержание серы, мас. %	≤0.50	0.32	0.41	0.30	0.40	0.39

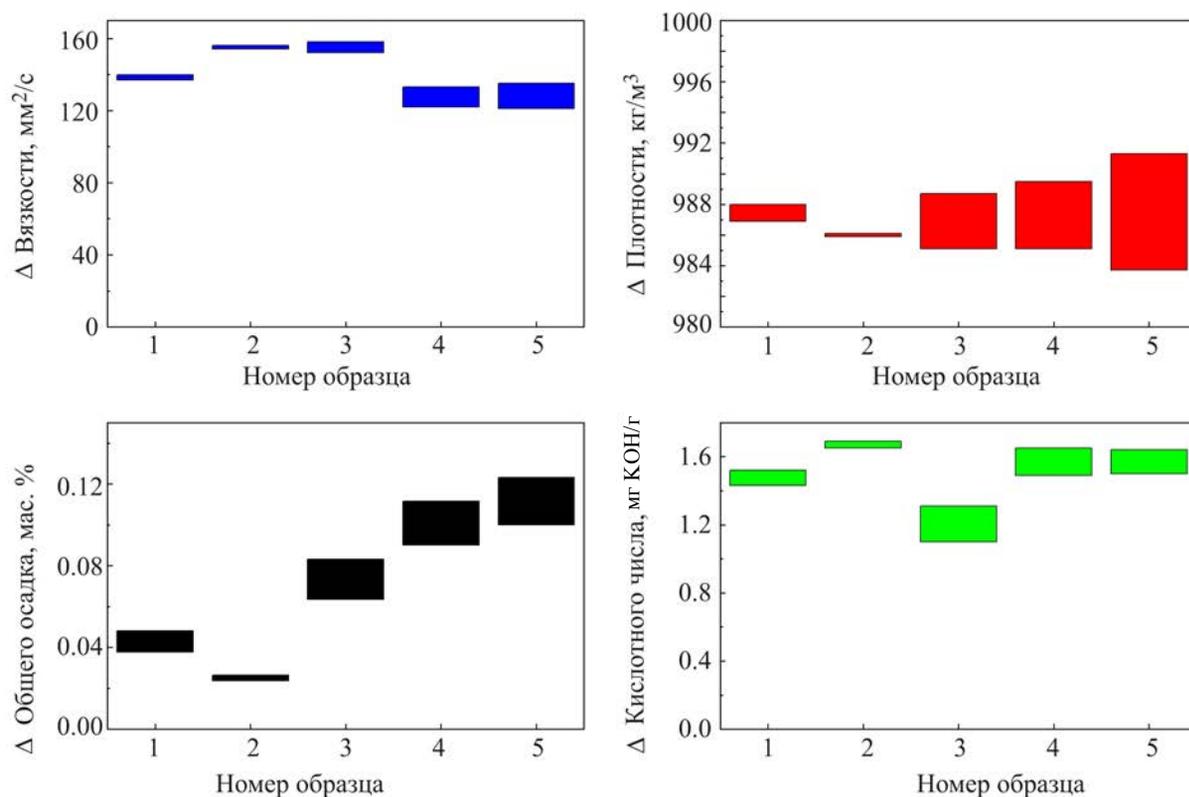


Рис. 3. Различия в градиентных свойствах пяти сортов смешанного топлива.

бованиям. Однако их способность сохранять хорошую стабильность при хранении и транспортировке важна для вывода о хорошем качестве судового мазута.

Для исследования возможности непосредственного смешивания с судовым мазутом каменноугольной смолы, в образце № 4 смолу заменили на предварительно обработанную каменноугольную смолу. Результатом такой замены стал образец № 5. Качество пяти образцов судового топлива оценивали методом градиентных свойств. На рис. 3 показаны различия в градиентных свойствах этих смесей. Каждая площадь означает разницу между верхним и нижним образцом одного и того же свойства. Чем больше площадь, тем легче расслоение мазута. Кроме того, если верхняя или нижняя граница выходит за установленные пределы, то соответствующий образец также можно считать некачественным мазутом. После ускоренного старения образец № 2 показал наименьшие площади по каждому свойству, и ни одна граница не вышла

за указанный предел. Образец № 4 был худшим, так как наибольшие площади характеризовались различиями по всем четырем свойствам (рис. 3); в то же время значения плотности и общей седиментации этого образца превышали верхний установленный предел. После ускоренного старения различия в свойствах нефти увеличились, а это означало, что явления расслоения и отложения, по-видимому, происходили из-за аккумуляции тепла в помещении, что влияло на качество и безопасность топлива. Продолжительность хранения топлива в отапливаемом помещении судна может составлять не менее 45 суток. Свойства образцов № 1, 2 и 3 находились в приемлемом диапазоне, поэтому они считались квалифицированными продуктами. В процессе смешивания образца № 5 смесь представляла собой неньютоновскую жидкость, в которой можно было наблюдать множество крупных и вязких агломератов. Из-за большого количества смолоподобных веществ в каменноугольной смоле она имела плохую текучесть.

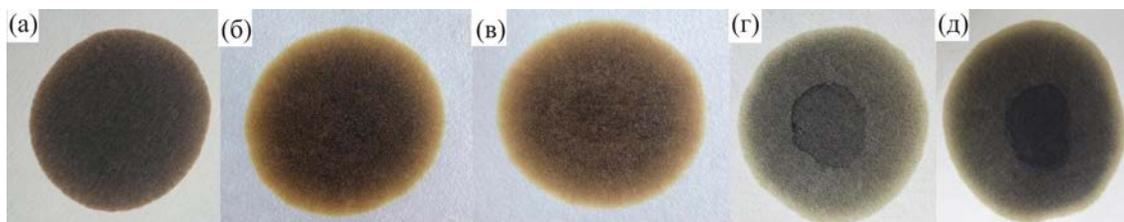


Рис. 4. Испытание исследуемых образцов методом пятна: а–д – образцы № 1–5.

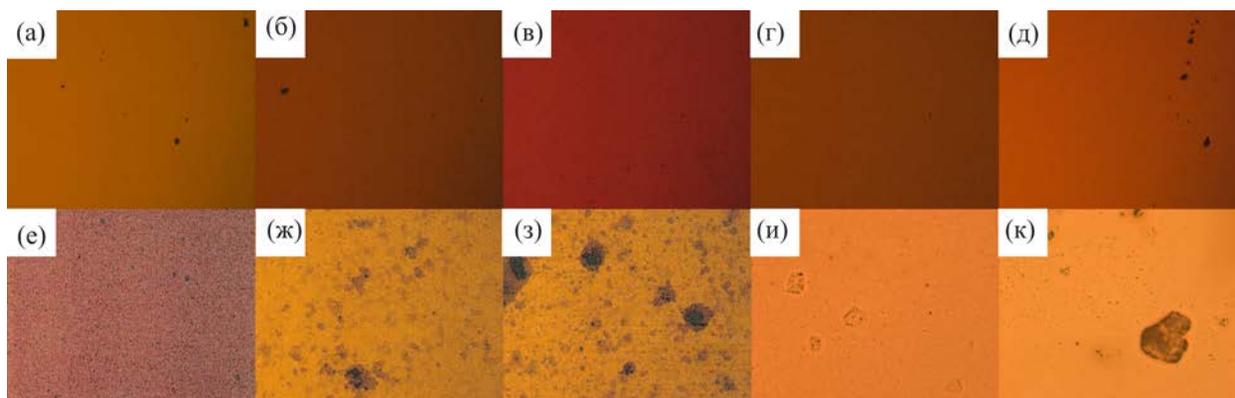


Рис. 5. Микрофотографии верхнего и нижнего уровней образцов при градиентном тарении: а – № 1, верхний; б – № 1, нижний; в – № 2, верхний; г – № 2, нижний; д – № 3, верхний; е – № 3, нижний; ж – № 4, верхний; з – № 4, нижний; и – № 5, верхний; к – № 5, нижний.

Совместимость пяти образцов проверяли испытанием методом пятна (рис. 4). Согласно полученным результатам, пятна образцов № 1 и № 2 были равномерными благодаря небольшому объему добавленной легкой каменноугольной смолы. Образец № 3 имел едва заметное внутреннее ядро, а его уровень совместимости также был приемлемым. Четкие видимые внутренние ядра наблюдались у образцов № 4 и № 5; их уровень совместимости превысил уровень 4, что указывает на их плохую совместимость. Этот результат согласуется с результатом, полученным методом градиентных свойств.

На рис. 5 представлены микрофотографии исследованных образцов (по табл. 3) в процессе градиентного старения в пробирках, подтверждающие приведенные выше результаты. Небольшие пятна наблюдаются в образцах № 1 и № 2, но в основном в образце № 4. Образец № 3, содержащий гидрогенизированную каменноугольную смолу, был лучше образца № 4. Таким образом, наилучший и наихудший уровни стабильности наблюдались у образцов

№ 2 и № 4 соответственно. Образцы № 1 и № 3 показали результаты, удовлетворяющие техническим требованиям.

Механизм. Оценка стабильности необходима для обеспечения безопасного применения в качестве судового топлива и его безопасного хранения во время плавления, особенно при использовании каменноугольной смолы. На рис. 6 представлено схематичное изображение структур каменноугольной смолы, легкой каменноугольной смолы I, легкой каменноугольной смолы II и гидрогенизированной каменноугольной смолы. Каменноугольная смола характеризуется большим количеством ПАУ (с боковыми цепями или без них) и гетероциклическими кольцами, содержащими кислород, серу и азот. Например, молекулы асфальтенов содержат сопряженный углерод, который может иметь ПАУ в качестве ядра, образуя архитектуру острова или архипелага. Архитектура архипелага характеризуется двумя или более сопряженными ядрами с алифатическими цепями [26]. С точки зрения молекулярных механизмов, ответственных за само-

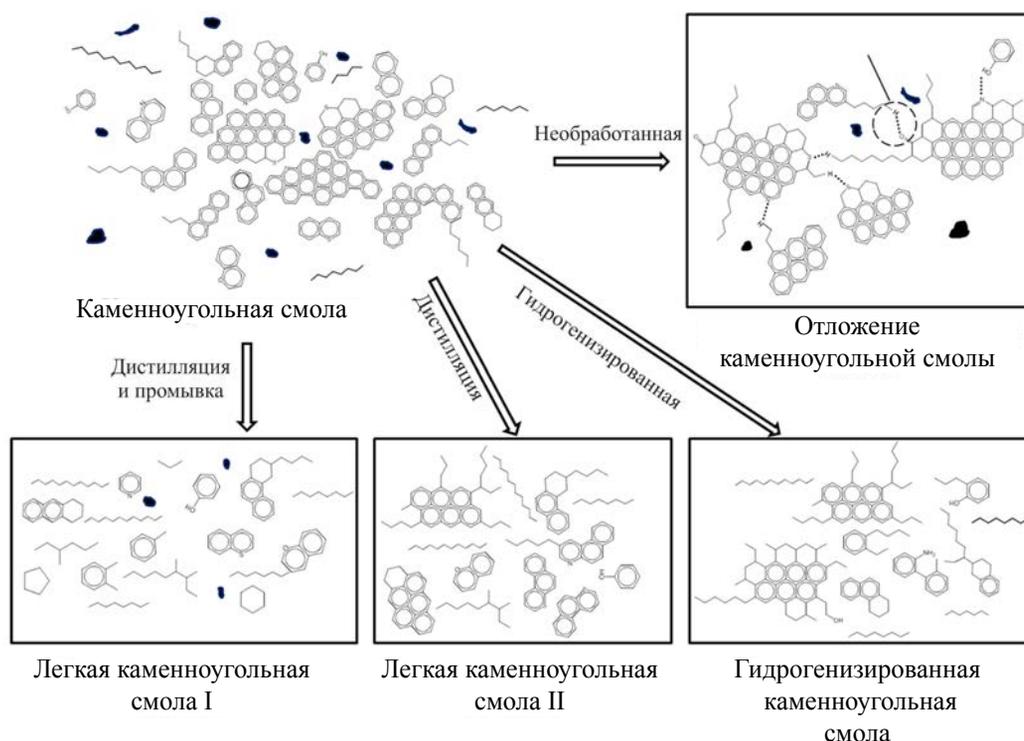


Рис. 6. Схематичное изображение структур каменноугольной смолы, легкой каменноугольной смолы I, легкой каменноугольной смолы II и гидрогенизированной каменноугольной смолы.

агрегацию асфальтенов, а также за распределение электронов, в ароматических кольцах появляются силы электростатического взаимодействия и активируются гетероатомы ароматического ядра или алифатических боковых цепей молекул асфальтенов [27]. После окисления ПАУ адсорбируются и объединяются друг с другом за счет большого количества водородных связей и других межмолекулярных сил, что приводит к непрерывной конденсации и осаждению смол и асфальтенов, разрушая устойчивость, присущую системе. Pereira с сотр. [28] утверждали, что смола играет определенную роль как в стабильности, так и в нестабильности асфальтенов. Факторы, определяющие способность молекул смолы стабилизировать асфальтеновые частицы – наличие слабых связей с гетероатомами (такими как ОН, S и N), водородные связи и силы ван-дер-ваальсова взаимодействия между молекулами смолы. Слабая сила взаимодействия между молекулами смолы может привести к стабилизации

асфальтенов и предотвратить образование осадка. В случае нагрева при хранении значительное количество смолы расплавляется, что изменяет молекулярную структуру и ухудшает стабильность системы. Следовательно, добавление каменноугольной смолы к жидкому топливу может легко привести к нестабильности системы. Однако, свойства продуктов каменноугольной смолы претерпевают изменения после фракционирования, промывки водой и т.д. Несмотря на то, что смолы по-прежнему содержат некоторое количество твердых остатков и влаги, легкая каменноугольная смола I имеет в составе больше парафина, поэтому ее плотность относительно ниже, а теплотворная способность довольно высока. Легкая каменноугольная смола II после фракционирования из среднетемпературной каменноугольной смолы также содержит большое количество ПАУ. Из-за малого содержания парафина теплотворная способность этой фракции низкая, а плотность высокая. Тем не менее, низкая

цена и вязкость легкой каменноугольной смолы II являются основными причинами ее использования производителями.

Стабильность нефтяной системы подчиняется аналогичному правилу фазового растворения. Асфальтены с более высокой ароматичностью требуют для растворения большего количества ароматических растворителей (смола и ароматических соединений) [29]. Если асфальтены плохо совместимы с ароматическими компонентами, то они будут склонны к флокуляции. Особенность фракций термически деструктированного происхождения – более высокое содержание асфальтенов по сравнению с нефтяными фракциями, не подвергавшимися термической обработке; кроме того, изменяется молекулярная структура асфальтенов. Из-за таких изменений в структурах нефтяной системы нарушается баланс устойчивости. Асфальтены становятся центрами коагуляции и вызывают седиментацию, изменяя углеводородный состав системы. При увеличении содержания ароматических соединений в судовом топливе асфальтены легче конденсируются в системе в условиях термического старения [19, 30]. Хранение судового топлива в обогреваемой цистерне вызывает увеличение молекулярной массы асфальтенов термодеструктивного происхождения, и повышает склонность к коагуляции и седиментации с течением времени, а также к образованию отложений в камере сгорания двигателя [18]. Потеря алкильных замещающих групп способствует образованию крекинг-асфальтенов и остаточных отложений в комплексе асфальтенов. Из-за высокой энергии комплекса асфальтенов скорость их образования значительно выше, что приводит к конденсации асфальтенов и нестабильности мазута [31–33].

В присутствии водорода и катализатора в каменноугольной смоле снижается содержание серы и азота, значительно расширяется интервал перегонки, снижается количество толуола и остаточного углерода, а также происходит насыщение примесей, таких как оксигенаты, моноолефины и диолефины. Большое количество ПАУ в каменноугольной смоле гидрогенизируется с образованием циклоалканов и ароматических углеводородов, а циклоалканы дополнительно подвергаются гидро-раскрытию с получением парафина. Эти изменения улучшают стабильность каменноугольной смолы и

снижают содержание серы и ароматических соединений. Поскольку гидрогенизация вызывает разрушение структуры ПАУ и увеличение содержания парафинов, плотность и вязкость сильно снижаются, а свойства нефти оптимизируются. Таким образом, гидрогенизированная каменноугольная смола является высококачественным сырьем для остаточного судового топлива.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Продукты, получаемые из каменноугольной смолы, такие как легкая каменноугольная смола I, легкая каменноугольная смола II и гидрогенизированная каменноугольная смола, могут использоваться для производства остаточного судового топлива. Разработанный метод градиентных свойств позволяет быстро прогнозировать стабильность нефтепродуктов при длительном хранении. Путем сравнения нескольких образцов смесей показано, что каменноугольная смола, очищенная физическими методами, не может быть использована непосредственно для смешивания. В гидрогенизированной каменноугольной смоле наблюдается уменьшение содержания смол и может быть подавлена флокуляция асфальтенов, что улучшает ее стабильность. Стабильные судовые топливные продукты могут быть получены путем смешивания этих исходных материалов в соответствующей пропорции. По анализу углеводородного состава и стабильности можно сделать вывод, что ПАУ и смолы после нагревания легко конденсируются, а это приводит к флокуляции и осаждению топливных продуктов. Гидрогенизация каменноугольной смолы заметно снижает содержание ПАУ и увеличивает содержание предельных углеводородов, нафтеновых и ароматических углеводородов, что позволяет повысить стабильность нефти и оптимизировать ее свойства.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Департамента науки и технологий Sinopet (Грант № 121032).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Mingrui Liu, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2401-5170>

Haibo Wang, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1070-1623>

Zunzhao Li, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6579-4943>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Li D., Li Z., Li W., Liu Q., Feng Z., Fan Z. Hydrotreating of low temperature coal tar to produce clean liquid fuels // *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2013. V. 100. P. 245–252. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.01.007>
2. Гуляева Л.А., Хавкин В.А., Шмелькова О.И., Виноградова Н.Я., Битиев Г.В., Красильникова Л.А., Юсовский А.В., Никульшин П.А. Получение низкосернистого высоковязкого судового топлива гидрорепереработкой нефтяных остатков // *Химия и технология топлив и масел.* 2018. № 6. С. 3–6. [Gulyaeva L.A., Khavkin V.A., Shmel'kova O.I., Vinogradova N.Ya., Bitiev G.V., Krasil'nikova L.A., Yusovskii A.V., Nikul'shin P.A. Production of low-sulfur high-viscosity marine fuel by hydrotreatment of oil residues // *Chem. Technol. Fuels. Oils.* 2019. V. 54. № 6. P. 669–675. <https://doi.org/10.1007/s10553-019-00974-1>].
3. Гуляева Л.А., Лобашова М.М., Митусова Т.Н., Шмелькова О.И., Хавкин В.А., Никульшин П.А. Получение низкосернистого судового топлива // *Химия и технология топлив и масел.* 2019. № 6. С. 32–36. [Gulyaeva L.A., Khavkin V.A., Shmel'kova O.I., Mitusova T.N. Production technology for low-sulfur high-viscosity marine fuels // *Chem. Technol. Fuels. Oils.* 2019. V. 54. № 6. P. 759–765. <https://doi.org/10.1007/s10553-019-00984-z>].
4. Vedachalam S., Baquerizo N., Dalai A.K. Review on impacts of low sulfur regulations on marine fuels and compliance options // *Fuel.* 2022. V. 310. P. 122243. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.122243>
5. Benajes J., Molina S., García A., Belarte E., Vanvolsem M. An investigation on RCCI combustion in a heavy duty diesel engine using in-cylinder blending of diesel and gasoline fuels // *Appl. Therm. Eng.* 2014. V. 63. № 1. P. 66–76. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2013.10.052>
6. Lv D., Yuchi W., Bai Z., Bai J., Kong L., Guo Z., Yan J., Li W. An approach for utilization of direct coal liquefaction residue: Blending with low-rank coal to prepare slurries for gasification // *Fuel.* 2015. V. 145. P. 143–150. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.12.075>
7. Sun X., Liang X., Shu G., Yu H., Liu H. Development of surrogate fuels for heavy fuel oil in marine engine // *Energy.* 2019. V. 185. P. 961–970. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.07.085>
8. Stratiev D., Shishkova I., Tankov I., Pavlova A. Challenges in characterization of residual oils. A review // *J. Petrol. Sci. Eng.* 2019. V. 178. P. 227–250. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2019.03.026>
9. Sultanbekov R.R., Nazarova M.N. Preserving the quality of petroleum products when mixed in tanks. In: *Topical Issues of Rational Use of Natural Resources.* Litvinenko V., Ed., CRC Press, 2019. V. 2. P. 914–919. <https://doi.org/10.1201/9781003014638-57>
10. Vráblík A., Velvarská R., Štěpánek K., Pšenička M., Hidalgo J. M., Černý R. Rapid models for predicting the low-temperature behavior of diesel // *Chem. Eng. Technol.* 2019. V. 42. № 4. P. 735–743. <https://doi.org/10.1002/ceat.201800549>
11. Zhang Z., Lv J., Li W., Long J., Wang S., Tan D., Yin Z. Performance and emission evaluation of a marine diesel engine fueled with natural gas ignited by biodiesel-diesel blended fuel // *Energy.* 2022. V. 256. P. 124662. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2022.124662>
12. Ma Z.-H., Li S., Dong X.-Q., Li M., Liu G.-H., Liu Z.-Q., Liu F.-J., Zong Z.-M., Cong X.-S., Wei X.-Y. Recent advances in characterization technology for value-added utilization of coal tars // *Fuel.* 2023. V. 334. P. 126637. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.126637>
13. Chacón-Patiño M.L., Rowland S.M., Rodgers R.P. Advances in asphaltene petroleomics. Part 2: Selective separation method that reveals fractions enriched in island and archipelago structural motifs by mass spectrometry // *Energy Fuels.* 2018. V. 32. № 1. P. 314–328. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b03281>
14. Sun M., Li Y., Sha S., Gao J., Wang R., Zhang Y., Hao Q., Chen H., Yao Q., Ma X. The composition and structure of *n*-hexane insoluble-hot benzene soluble fraction and hot benzene insoluble fraction from low temperature coal tar // *Fuel.* 2020. V. 262. P. 116511. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116511>
15. Schuler B., Meyer G., Peña D., Mullins O.C., Gross L. Unraveling the molecular structures of asphaltenes by atomic force microscopy // *J. Am. Chem. Soc.* 2015. V. 137. № 31. P. 9870–9876. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b04056>
16. Чернышева Е.А., Пискунов И.В., Капустин В.М. Повышение эффективности процесса перегонки нефти на НПЗ путем предварительного оптимального смешения сырья (обзор). 2021. Т. 60. № 1. С. 3–20. <https://doi.org/10.31857/S0028242120010050> [Chernysheva E.A., Piskunov I.V., Kapustin V.M. Enhancing the efficiency of refinery crude oil distillation process by optimized preliminary feedstock blending (review) //

- Petrol. Chemistry. 2020. V. 60. № 1. P. 1–15. <https://doi.org/10.1134/S0965544120010053>].
17. Liu M., Xiang X., Zhang H., Xue Q. Study on stability of heavy marine fuel oil via gradient viscosity method // Pet. Process. Petrochem. 2015. V. 46. P. 96–100. <https://doi.org/10.3969/j.issn.1005-2399.2015.11.020>
 18. Smyshlyaeva K.I., Rudko V.A., Kuzmin K.A., Povarov V.G. Asphaltene genesis influence on the low-sulfur residual marine fuel sedimentation stability // Fuel. 2022. V. 328. P. 125291. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.125291>
 19. Guzmán R., Ancheyta J., Trejo F., Rodríguez S. Methods for determining asphaltene stability in crude oils // Fuel. 2017. V. 188. P. 530–543. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.10.012>
 20. Abdellatif T.M.M., Ershov M.A., Kapustin V.M., Ali Abdelkareem M., Kamil M., Olabi A.G. Recent trends for introducing promising fuel components to enhance the anti-knock quality of gasoline: A systematic review // Fuel. 2021. V. 291. P. 120112. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.120112>
 21. Chambrion P., Bertau R., Ehrburger P. Effect of polar components on the physico-chemical properties of coal tar // Fuel. 1995. V. 74. № 9. P. 1284–1290. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(95\)00096-N](https://doi.org/10.1016/0016-2361(95)00096-N)
 22. Jin L., Cao Q., Li J., Dong J. Sulfur removal in coal tar pitch by oxidation with hydrogen peroxide catalyzed by trichloroacetic acid and ultrasonic waves // Fuel. 2011. V. 90. № 11. P. 3456–3460. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.06.047>
 23. Han X., Kulaots I., Jiang X., Suuberg E.M. Review of oil shale semicoke and its combustion utilization // Fuel. 2014. V. 126. P. 143–161. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.02.045>
 24. Avci M., Yazici M.Y. Experimental study of thermal energy storage characteristics of a paraffin in a horizontal tube-in-shell storage unit // Energ. Convers. Manage. 2013. V. 73. P. 271–277. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2013.04.030>
 25. Глаголева О.Ф., Капустин В.М., Пискунов И.В., Усманов М.Р. Регулирование агрегативной устойчивости сырьевых смесей и товарных нефтепродуктов (обзор) // Нефтехимия. 2020. Т. 60. № 5. С. 577–586. <https://doi.org/10.31857/S002824212005010X> [Glagoleva O.F., Kapustin V.M., Piskunov I.V., Usmanov M.R. Controlling the aggregative stability of feedstock blends and petroleum products // Petrol. Chemistry. 2020. V. 60. № 9. P. 971–978. <https://doi.org/10.1134/S0965544120090108>].
 26. Santos Silva H., Alfarra A., Vallverdu G., Bégué D., Bouyssiere B., Baraille I. Asphaltene aggregation studied by molecular dynamics simulations: role of the molecular architecture and solvents on the supramolecular or colloidal behavior // Pet. Sci. 2019. V. 16. № 3. P. 669–684. <https://doi.org/10.1007/s12182-019-0321-y>
 27. Deng M., Cao X., Tang B., Yuan Y. Revealing self-aggregation mechanism of asphaltenes during oxidative aging using quantum mechanical calculations // J. Mol. Liq. 2023. V. 371. P. 121063. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.121063>
 28. Pereira J.C., López I., Salas R., Silva F., Fernández C., Urbina C., López J.C. Resins: the molecules responsible for the stability/instability phenomena of asphaltenes // Energy Fuels. 2007. V. 21. № 3. P. 1317–1321. <https://doi.org/10.1021/ef0603333>
 29. Stratiev D., Shishkova I., Nedelchev A., Kirilov K., Nikolaychuk E., Ivanov A., Sharafutdinov I., Veli A., Mitkova M., Tsaneva T. Investigation of relationships between petroleum properties and their impact on crude oil compatibility // Energy Fuels. 2015. V. 29. № 12. P. 7836–7854. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b01822>
 30. Ali S.I., Awan Z., Lalji S.M. Laboratory evaluation experimental techniques of asphaltene precipitation and deposition controlling chemical additives // Fuel. 2022. V. 310. P. 122194. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.122194>
 31. Stratiev D., Shishkova I., Dinkov R., Nikolova R., Mitkova M., Stanulov K., Sharpe R., Russell C. A., Obryvalina A., Telyashev R. Reactivity and stability of vacuum residual oils in their thermal conversion // Fuel. 2014. V. 123. P. 133–142. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.01.043>
 32. Li S., Liu C., Que G., Liang W. Colloidal structures of vacuum residua and their thermal stability in terms of saturate, aromatic, resin and asphaltene composition // J. Petrol. Sci. Eng. 1999. V. 22. № 1–3. P. 37–45. [https://doi.org/10.1016/S0920-4105\(98\)00055-2](https://doi.org/10.1016/S0920-4105(98)00055-2)
 33. Hauser A., Bahzad D., Stanislaus A., Behbahani M. Thermogravimetric analysis studies on the thermal stability of asphaltenes: Pyrolysis behavior of heavy oil asphaltenes // Energy Fuels. 2008. V. 22. № 1. P. 449–454. <https://doi.org/10.1021/ef700477a>