

ISSN 0028-2421

Том 63, Номер 1

Январь - Февраль 2023



НЕФТЕХИМИЯ

www.sciencejournals.ru



СОДЕРЖАНИЕ

Том 63, номер 1, 2023

Влияние породы на реакции акватермолиза в лабораторных условиях (обзор) <i>Luis Miguel Salas-Chia, Paola Andrea León Naranjo, Adan Yovani León Bermúde</i>	3
Молибденсодержащие катализаторы на основе пористых ароматических каркасов в качестве катализаторов окисления серосодержащих соединений <i>А. В. Акопян, Е. А. Есеева, М. О. Лукашов, Л. А. Куликов</i>	20
Влияние размера частиц на активность цеолита H-MFI в жидкофазной конденсации пропена с формальдегидом <i>С. П. Беденко, А. А. Мукушева, В. В. Малявин, К. И. Дементьев</i>	32
Кинетическая модель и механизм гетерогенного гидрирования напряженных полициклических соединений на основе 5-винил-2-норборнена <i>В. В. Замалютин, Е. А. Кацман, В. Р. Флид</i>	42
Экспериментальное и кинетическое моделирование гидропревращения <i>n</i> -гептана на мезопористом катализаторе Pt/MSU. Влияние активности центров и времени контакта <i>Mohammad Javad Asadinasab, Touba Hamoule</i>	56
Промышленная компьютерная модель снижения потерь октанового числа очищенного бензина в процессе S Zorb <i>Bo Chen, Jie Wang, Song Liu, Fusheng Ouyang, Da Xiong, Mingyang Zhao</i>	67
Высокоэффективные V_2O_5/Al_2O_3 -катализаторы селективного восстановления NO_x с пониженным содер- жанием ванадия: I. Каталитические свойства <i>Д. А. Бокарев, Г. Н. Баева, А. В. Казаков, А. И. Мытарева, А. Ю. Стахеев</i>	80
Кобальт-самариевый оксидный композит – новый эффективный катализатор кислородной и углекислотной конверсии метана в синтез-газ <i>А. С. Локтев, В. А. Архипова, М. А. Быков, А. А. Садовников, А. Г. Дедов</i>	88
Эпоксидирование олефинов в присутствии молибденовых катализаторов на основе пористых ароматических каркасов <i>В. А. Ярчак, Л. А. Куликов, А. Л. Максимов, Э. А. Караханов</i>	100
Исследование ингибирующей и тампонирующей систем промывки скважины буровым раствором на основе полисульфоната амина калия (NPAP-2) для предотвращения неустойчивости ствола скважины в глубоких сложных пластах <i>Shuo Yang, Song Deng, Yixin Zhang Xiaopeng Yan, Hongda Hao, Caibao Wang, Lei Wang</i>	110
Влияние состава кислотных компонентов выхлопных газов на механизм их нейтрализации высокощелочными присадками в судовых маслах <i>В. Н. Бакунин, В. В. Волков, Ю. Н. Бакунина</i>	132

ВЛИЯНИЕ ПОРОДЫ НА РЕАКЦИИ АКВАТЕРМОЛИЗА В ЛАБОРАТОРНЫХ УСЛОВИЯХ (ОБЗОР)

© 2023 г. Luis Miguel Salas-Chia^{1,*}, Paola Andrea León Naranjo¹, Adan Yovani León Bermúde^{1,2}

¹ Grupo de Investigación Recobro Mejorado, Universidad Industrial de Santander-UIS, Bucaramanga, A.A 678 Colombia

² Grupo de Investigación en Corrosión, Universidad Industrial de Santander-UIS, Bucaramanga, A.A 678 Colombia

*E-mail: luis.salas@correo.uis.edu.co

Поступила в редакцию 12 сентября 2021 г.

После доработки 31 мая 2022 г.

Принята к публикации 8 декабря 2022 г.

Обзор посвящен наиболее используемому способу повышения нефтеотдачи пласта на нефтяных месторождениях – закачке водяного пара в пласт (т. наз. акватермоллиз). Основная цель акватермоллиза – снижение вязкости нефти, являющееся результатом химического взаимодействия нефти и пара при температурах от 200 до 325°C. К сожалению, исследования этого процесса, ранее описанные в литературе, были сосредоточены в основном на взаимодействии «флюид–флюид». Благодаря четкой систематике, настоящий обзор литературных данных направлен на понимание синергизма, возникающего при взаимодействии «порода–флюид», и посвящен взаимодействию фрагментов горных пород, минералов или пористых сред с нефтью при закачке пара в пласт. В результате анализа научных трудов был сделан вывод о том, что добавление различных минералов и горных пород меняет характер взаимодействия компонентов, так как вызывает каталитический эффект, выражающийся в изменении физических и химических свойств нефти. Увеличение объемов добычи нефти и газов при различных рабочих параметрах закачки свидетельствует о преимуществах участия горных пород в данном процессе.

Ключевые слова: систематический обзор, акватермоллиз, повышение нефтеотдачи, лабораторные испытания, взаимодействие «порода–флюид»

DOI: 10.31857/S002824212301001X, **EDN:** TSTJNQ

В настоящее время в нефтяной промышленности возник интерес к активизации разработок технологий, позволяющих добывать тяжелую и сверхтяжелую нефть [1–3]. Это объясняется сокращением запасов легких углеводородов и повышением сложности добычи нефти на месторождениях во всем мире [4]. Обзор распределения запасов на международном уровне показывает, что 70% ресурсов относятся к так называемому нетрадиционному типу, где 25% приходится на тяжелую нефть, а остальные 45% – на сверхтяжелую нефть и битум [5]. Вот почему термическая добыча, как метод нагнетания горячих флюидов в пласт, широко применяется во всем мире на месторождениях тяжелой нефти [6–9].

Наиболее всего распространена закачка пара, при которой в пласт закачивается вода в виде насыщенного пара. Известны несколько различных режимов такой закачки: циклическая, непрерывная, гравитационное дренирование при закачке пара (SAGD) и др. При реализации этого процесса создаются условия для взаимодействия между закачиваемой водой и углеводородами, находящимися в пласте. Данное явление происходит в условиях высоких температур (от 200 до 325°C), приводя к химическому процессу, который объединяет ряд реакций, называемых акватермоллизом [10]. Указанные реакции вызывают трансформацию нефти за счет энергии пара и воздействия минералов, присутствующих в пласте; при этом образуется ряд та-

ких продуктов, как метан (CH_4), сероводород (H_2S), диоксид углерода (CO_2), оксид углерода (CO), водород (H_2) и низкомолекулярные углеводороды (HCS) [11].

Некоторые авторы изучали возможность добавления химических реагентов в процесс акватермолиза с целью снижения высоких энергетических затрат, что делало бы возможным ускорение протекания реакций и улучшало бы результаты реакции. Таким образом, каталитический акватермолиз возникает как метод, при котором в процесс закачки пара добавляется катализатор, обеспечивающий более низкую потребность в энергии для получения продуктов процесса за более короткое время [12]. В свою очередь, в ходе закачки пара проявляются дополнительные эффекты, связанные с такими реакциями, как пиролиз, изомеризация, размыкание кольца, насыщение кислородом, насыщение спиртами, этерификация и деполимеризация [13]. Как следствие, свойства трансформированных углеводородов постоянно меняются, о чем свидетельствуют изменения физико-химических свойств, таких как вязкость, плотность (в градусах API) и структурные изменения в нефти по отношению к ее исходным характеристикам [14–16].

Углеводородные месторождения различаются по минералогическому и структурному составу слоев пласта, а также по составу сырой нефти и воды, присутствующих в их формациях. Используя аппроксимацию лабораторных испытаний, можно предусмотреть характер процессов, протекающих в полевых условиях. В литературе описываются исследования, в которых проведен анализ параметров, присущих испытаниям с использованием каталитического акватермолиза, и их сенсibilизации. К основным параметрам, изучаемым в этих исследованиях, относятся: оборудование, используемое при испытаниях, время проведения процесса, рабочие температуры, давление газов, добавленные химические вещества и их концентрация. Кроме того, некоторые авторы в качестве параметра рассматривали различные образцы пористой среды.

Настоящая работа направлена на лучшее понимание синергии, возникающей при взаимодействии пара с тяжелыми углеводородами в режиме «флюид–флюид» при контакте с пористой средой, которая в данном случае служит скелетом породы

интересующего пласта. Для этого был проведен систематический литературный обзор, в ходе которого отобраны исследования, связанные с использованием образцов породы, минералов и пористых сред для оценки испытаний «порода–флюид» в условиях закачки пара. В работе также представлен обзор влияния природы минералов и горных пород на изменения вязкости, газообразования и содержания фракций SARA (насыщенные углеводороды, ароматические углеводороды, смолы, асфальтены) в анализируемых исследованиях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В результате анализа литературы была обновлена информация по рассматриваемой теме, найденная при первичном поиске [17]. Первичное исследование позволило ограничить объем настоящей работы изучением влияния образцов горных пород на процессы закачки пара в лабораторных условиях, что породило следующий вопрос: как влияет природа минералов на свойства нефти, подвергнутой процессам обогащения? Для настоящего систематического обзора было использовано программное обеспечение, позволяющее управлять информацией, в частности Mendeley – для ссылок на документы, электронные таблицы Excel – для группировки и фильтрации результатов статей, VOSviewer – для библиометрического анализа данных.

Критерии включения и исключения. В этом обзоре были рассмотрены исследовательские статьи, опубликованные в академических журналах и материалах конференций. Статьи, в которых не была разработана экспериментальная часть, не рассматривались в соответствии с принятым нами критерием исключения. Аналогичным образом не учитывались статьи, которые не были сосредоточены на повышении качества нефти в условиях закачки пара в присутствии образцов горных пород. Следует отметить, что некоторые тезисы были изучены дополнительно с целью углубления понимания экспериментальных процессов, раскрытых в статьях, найденных в ходе обзора.

Поиск и выбор. При выборе подходящих баз данных для обзора был проведен предварительный анализ соответствующих страниц на разных порталах с целью определения статей, представ-

ляющих интерес для исследования. Были выбраны базы данных OnePetro, ScienceDirect, Taylor & Francis, EBSCOhost, ACS Publications и Scopus без ограничений по языку или дате публикации. Поиск документов осуществляли с использованием уравнения, учитывающего ключевые слова, связанные с реакциями акватермолиза, обработкой нефти и экспериментальными испытаниями, а именно: акватермолиз (или акватермолитический), жидкие углеводороды (или нефть, или непереработанная нефть), испытание (или эксперимент).

Важно отметить, что в это уравнение не входили ключевые слова, относящиеся к горным породам, поскольку в ходе предыдущего первичного обзора было замечено, что важные исследования находятся вне поля зрения поисковой системы. Базы данных были первоначально просмотрены в декабре 2019 г., информация обновлена в июне 2020 г., последний поиск осуществлен в мае 2021 г. Аналогичным образом, в настоящем обзоре были рассмотрены руководящие принципы, установленные методическим руководством «Предпочтительные элементы отчетности для подготовки систематических обзоров и мета-анализов (PRISMA)» для поиска в базах данных, реестрах и других источниках.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Путем просмотра баз данных с использованием вышеупомянутого уравнения поиска всего было найдено 656 исследований. После исключения дубликатов выполнено сканирование названий и аннотаций 555 исследований, из которых отображена 121 работа для полного рассмотрения. Затем из этой части были исключены 74 исследования на основании критериев, определенных ранее для 47 публикаций, полученных из баз данных. Кроме того, добавлены 9 исследований из других источников, которые были подвергнуты дополнительному изучению с использованием перекрестных ссылок проанализированных работ, важных для рассматриваемого обзора: всего 56 исследований, подлежащих анализу. На рис. 1 приведена краткая информация о процессе поиска и выборе исследований для включения в этот обзор, представленных в табл. 1.

Библиометрический анализ включенных в данное исследование публикаций. Первая про-

анализированная работа датируется 1988 г., хотя 75% всех статей опубликовано после 2010 г., с большей частотой в 2011 и 2020 гг. (рис. 2). Из отобранных статей большая часть информации была опубликована в научных журналах (61%) и материалах конференций (30%) и потребовала дополнительного изучения, в то время как оставшиеся 9% соответствовали тезисам исследования. Из базы данных OnePetro получено 36% исследований, а на базу данных ScienceDirect приходится 13% всей выборки.

С помощью анализа совпадений, в котором использованы ключевые слова рассмотренных документов, была получена карта, представленная на рис. 3. Акватермолиз является основным узлом этого библиометрического исследования, который связан с семью альтернативными узлами: тяжелой нефтью, обогащением в условиях пласта, гидротермальной конверсией, донором водорода, средней молекулярной массой, прекурсорами катализаторов и извлечением тяжелой нефти. В настоящем исследовании предполагалось проследить влияние природы фрагментов горных пород на реакции, но в статьях эти ключевые слова редко использовались, поэтому основной узел, объединяющий их, на библиометрической карте не наблюдается.

Нефть, используемая в исследованиях, в основном была тяжелого типа с высокой вязкостью (около 100 000 сПз), измеренной в диапазоне от 20 до 50°C. Эти образцы поступили в основном из Китая, Канады и Венесуэлы. Кроме того, в литературе сообщается о небольшом количестве работ, в которых применялись образцы из других стран, таких как Россия, Турция, Великобритания, Иран и Оман. Что касается рабочих параметров, то 84% значений времени проведения экспериментов составляли менее 100 ч, максимальное значение – 1680 ч, минимальное – 2 ч. Рабочие температуры находились в диапазоне от 25 до 420°C, при этом 78% температур были ниже 325°C. На рис. 4 показано распределение температурно-временных значений в проанализированных работах, подчеркивается высокая плотность испытаний в диапазоне от 150 до 400°C, характерная для процессов акватермолиза продолжительностью менее 50 ч.

Таблица 1. Исследования, выбранные для обзора, после применения критериев включения и исключения (X – найденный материал)

Тип исследования	Источник			Расположение		Вид испытаний		Ссылки
	основной	искусственный	совокупный	синтетический	смесь	статические	динамические	
C	X	—	X	X	—	X	X	[18]
J	X	—	—	—	X	X	—	[19]
J	X	—	—	—	X	X	—	[20]
J	—	X	—	X	—	—	X	[21]
C	X	—	X	—	—	X	—	[22]
J	X	—	X	—	—	X	—	[23]
C	—	—	X	—	—	—	X	[24]
J	—	X	X	—	—	X	—	[25]
J	—	X	X	—	—	X	—	[26]
J	—	X	X	—	—	X	—	[27]
C	X	—	X	—	—	X	—	[28]
J	X	—	X	—	—	—	—	[29]
C	—	X	—	X	—	—	X	[30]
D	—	X	—	X	—	—	X	[31]
J	X	—	X	—	—	X	—	[32]
C	—	X—	—	X	—	—	X	[33]
J	X	—	X	—	—	X	—	[34]
J	—	X	—	X	—	—	X	[35]
D	—	X	—	X	—	—	X	[36]
J	X	—	X	—	—	X	—	[37]
J	X	—	X	—	—	X	—	[38]
C	X	—	X	—	—	X	—	[39]
J	—	X	—	X	—	X	X	[40]
J	—	X	—	X	—	X	X	[41]
M	X	—	X	—	—	X	—	[42]
C	X	—	X	—	—	X	—	[43]
J	—	X	—	X	—	—	X	[44]
J	—	X	X	—	—	X	—	[45]
J	X	—	—	—	—	—	X	[46]
C	—	X	—	X	—	—	X	[47]
C	X	—	—	—	—	—	X	[48]
C	—	X	—	X	—	—	X	[49]
J	X	—	X	—	—	X	—	[50]
C	X	—	—	—	—	—	X	[51]
D	X	X	X	X	—	—	X	[15]
C	—	X	—	X	—	—	X	[52]
M	—	X	—	X	—	—	X	[53]
J	—	X	X	—	—	X	—	[54]
J	X	—	X	—	—	X	—	[55]
J	—	X	X	—	—	X	—	[56]
J	—	X	X	—	—	X	—	[57]
J	X	—	X	—	—	X	—	[58]
J	—	X	—	X	—	—	X	[59]
J	X	—	X	—	—	X	—	[60]
C	X	—	—	—	—	—	X	[61]
J	X	—	X	—	—	X	—	[62]
J	X	—	X	—	—	X	—	[63]
J	X	—	X	—	—	X	—	[64]
J	X	—	—	—	X	X	—	[65]
C	—	X	X	—	—	X	—	[66]
C	—	X	X	—	—	X	—	[67]
C	—	X	X	—	—	X	—	[68]
J	—	X	X	—	—	X	—	[69]
J	X	—	X	—	—	X	—	[70]
J	X	—	—	—	X	X	—	[71]
J	X	—	—	X	—	—	X	[72]

Примечание. С – материалы конференции, J – журнал, М – дипломная работа, D – кандидатская диссертация.

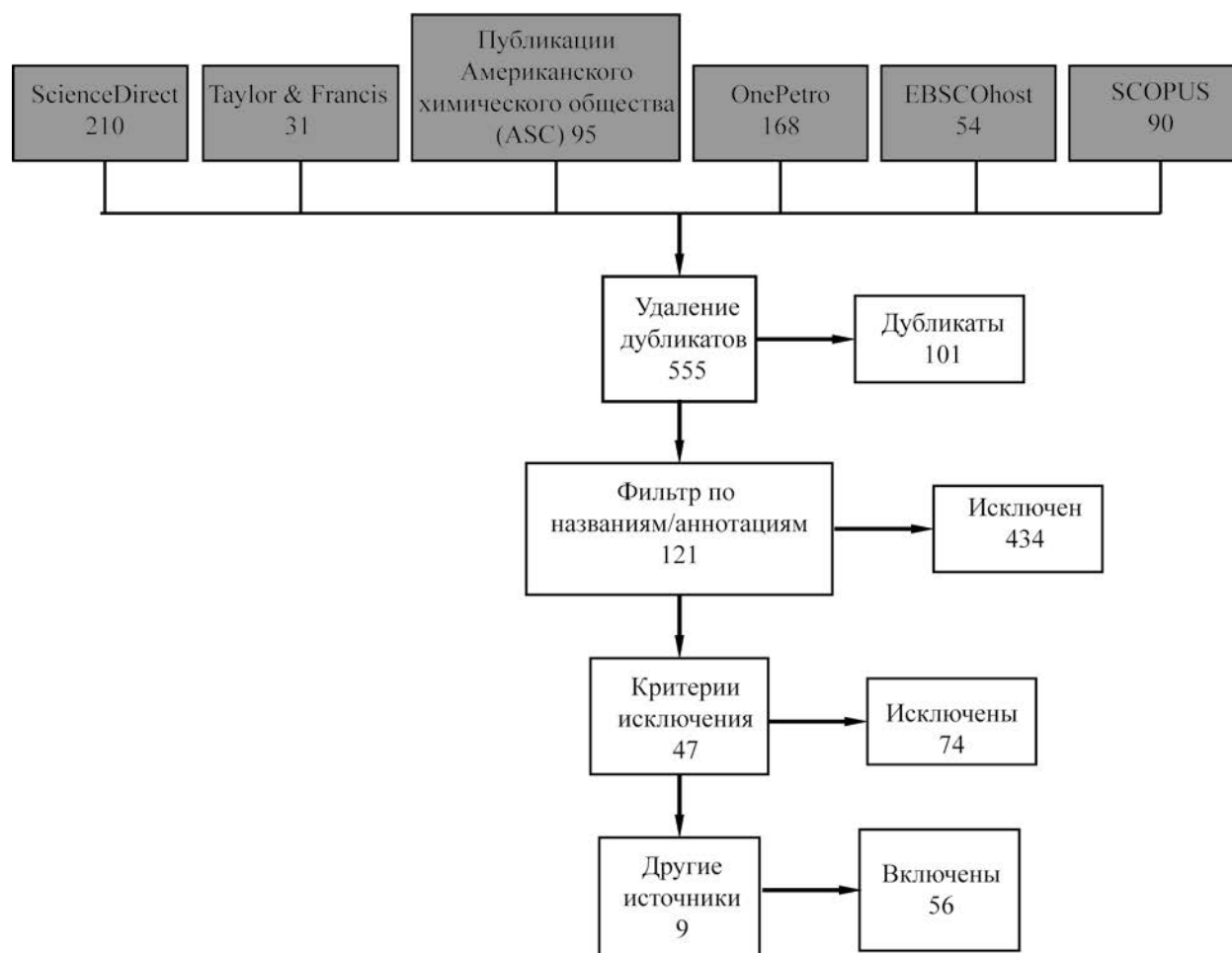


Рис. 1. Рабочий процесс обзора баз данных на основе методологии PRISMA.

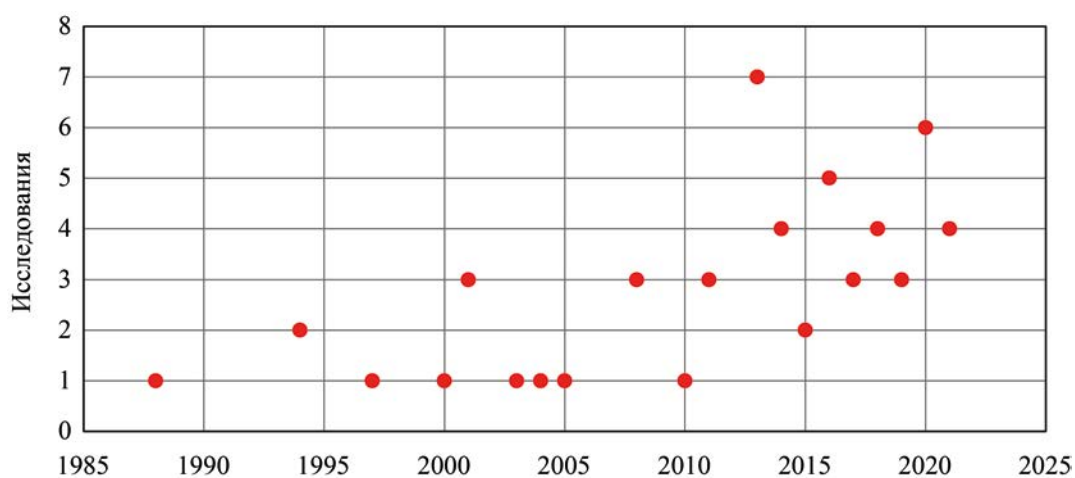


Рис. 2. Хронология исследований, включенных в систематический обзор.

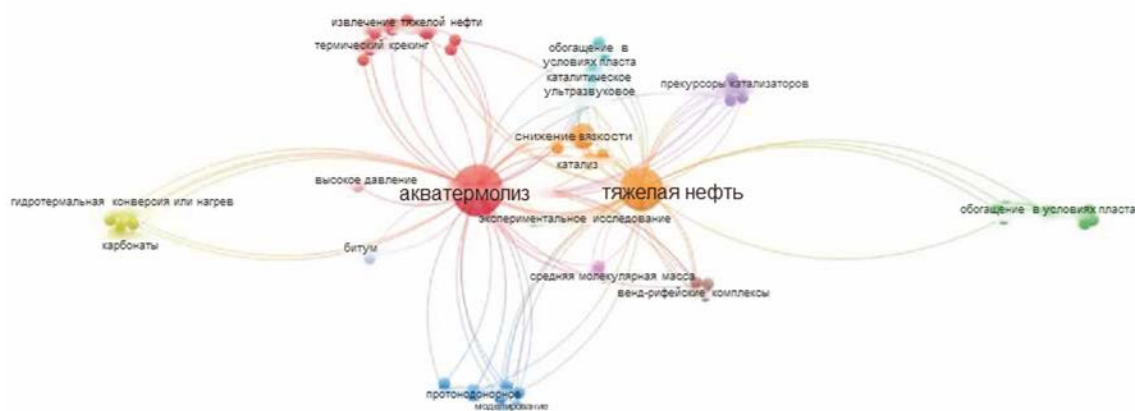


Рис. 3. Библиометрическая карта совпадений с использованием ключевых слов.

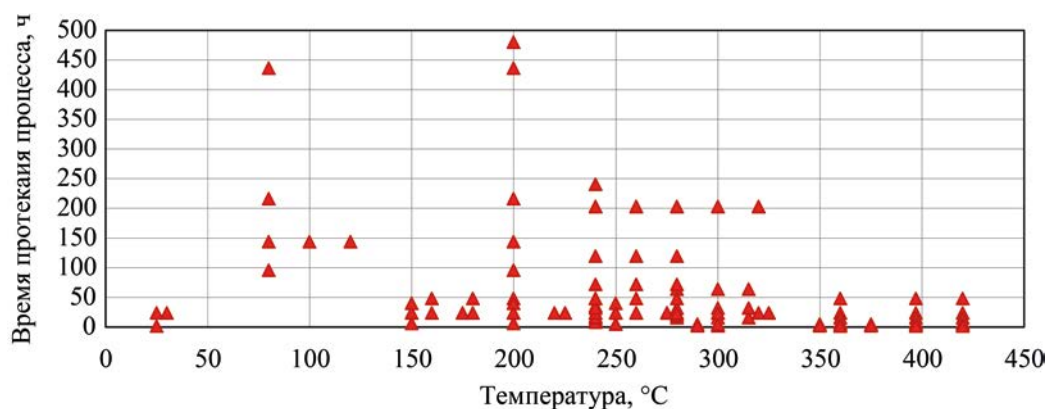


Рис. 4. Распределение температурно-временных значений в проанализированных литературных источниках.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Влияние на вязкость. Вязкость — один из основных физических параметров, применяемых в процессах определения характеристик нефти в ходе лабораторных испытаний. Она связана с механизмом извлечения, присущим модификации данного свойства, что вызывает повышение коэффициента подвижности в пласте, способствующее увеличению добычи. Исследования показывают, что изменение вязкости в большей степени зависит от температуры и времени проведения процесса [23, 27, 73].

Изменение вязкости при различных рабочих температурах и времени проведения процесса связано с реакционной способностью каждого вида нефти. Например, на рис. 5 показана нефть

из канадского месторождения недалеко от Форт-Мак-Мюррея (Fort McMurray). Высота столбиков на рисунке указывает на продолжительность испытания при определенных температурах, которым подвергались образцы. Очевидно, что наименьшее снижение вязкости происходит при более сильном воздействии высоких температур, это позволяет связям разрушаться и стабилизироваться. Однако кратковременное воздействие высоких температур приводит к возникновению эффекта кислотной полимеризации из-за разрушения свободных радикалов и их неспособности к стабилизации.

Влияние пористой среды на реакции аквтермолиза представлено на рис. 6. При этом исходная нефть (OS) имеет значение вязкости, близкое к 70 000 сП, которое в условиях закачки пара

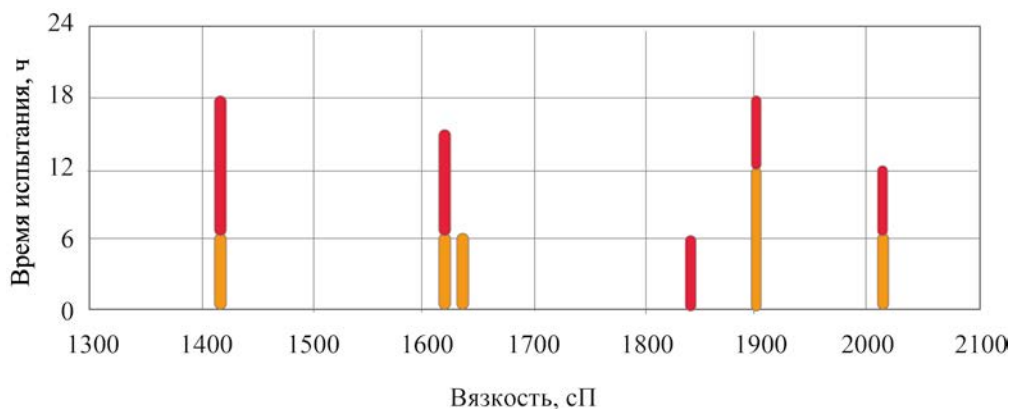


Рис. 5. Изменения вязкости при различных значениях температуры и времени воздействия [22]. Испытания при 80°C обозначены оранжевым цветом, а при 200°C – красным.

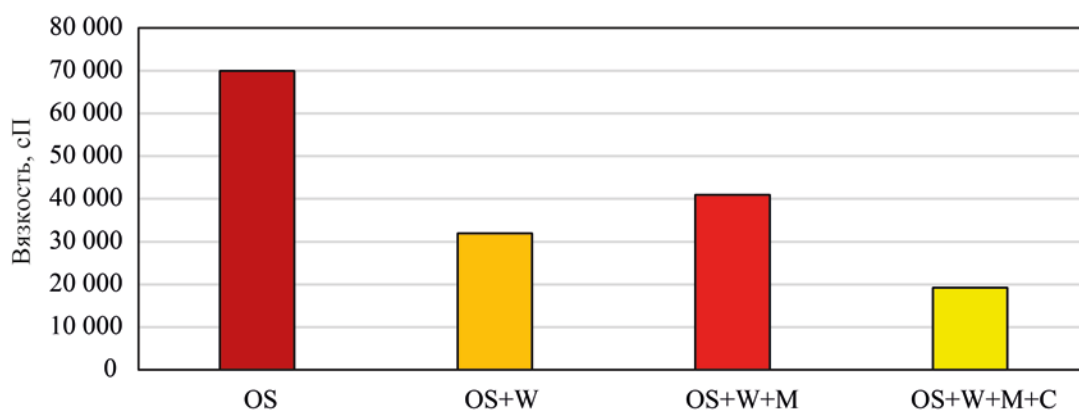


Рис. 6. Изменения вязкости в различных испытаниях в присутствии и в отсутствие породы [35].

(OS + W) при 200°C в течение 24 ч снижается на 54.3%. Добавление в процесс частей породы (OS + W + M) также привело к улучшению, хотя и в меньшей степени (на 41.5%). Это различие может быть связано с каталитическим эффектом минералов, присутствующих в пористой среде. Последние вызывают более сильное разрушение свободными радикалами, которые из-за условий испытаний не могут быть стабилизированы. Противоположный случай имеет место при включении в процесс еще и катализатора (OS + W + M + C), поскольку свободные радикалы стабилизируются в присутствии водорода в системе, образуя стабильную молекулу [16].

Этот эффект может меняться в зависимости от минералогического состава образцов, добавлен-

ных в процесс, и реакционной способности оцениваемой нефти. Tavakkoli Osgouei и Parlaktuna [58] в результате закачки пара в статическую систему при 250°C получили изменение минералогического состава образцов горных пород (песчаника, состоящего в основном из кварца, и другого известняка с кальцитом в качестве основного компонента). Выдвинутое авторами предложение предусматривало два варианта: первый – с добавлением 10 мас. % породы и второй – с использованием 8 мас. % породы + 2 мас. % глинистых минералов, бентонита, каолинита и сепиолита. В целом, авторы показали, что применение при закачке пара в пласт образцов горных пород и минералов приводит к снижению качества нефти, полученной в ходе испытаний по схеме «флюид–флюид»: наблюдалось увеличение

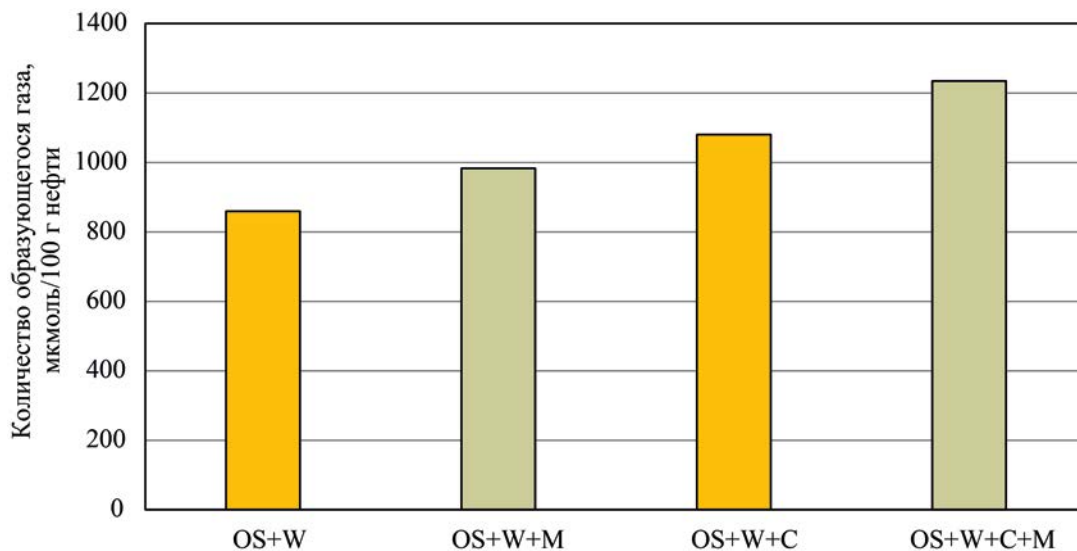


Рис. 7. Образование газов при различных составах и схемах предлагаемых испытаний [25].

вязкости добытой нефти по сравнению с начальной вязкостью сырой нефти. В этом случае представлена характеристика, отличная от полученной в исследовании Ху и Ру [35], что может быть вызвано различиями в свойствах сырой нефти.

В работе X. Zhang и др. [32] была проведена оценка зависимости снижения вязкости пластовой нефти от присутствия различных минералов (иллит, монтмориллонит, каолинит, кварц, плагиоклаз, калиевый полевой шпат) при закачке пара в пласт. В рамках своего экспериментального плана авторы определяли чувствительность трех основных параметров: рабочей температуры (160–260°C), продолжительности эксперимента (8–48 ч) и дозировки минералов (1–30 мас. %). Результаты показали, что повышение рабочей температуры снижает вязкость в присутствии всех минералов; при этом наибольшее снижение вязкости (более 30%) происходит при добавлении иллита, монтмориллонита и каолинита. Что касается продолжительности эксперимента, то было замечено, что тесты не показали существенных изменений в значениях свойств через 24 ч, а наибольшее снижение вязкости было достигнуто при добавлении иллита, каолинита и монтмориллонита и составило более 30% [32]. При проведении последнего анализа авторы обнаружили, что, хотя при низких дозировках наибольшая доля приходится на плагиоклаз и калиевый поле-

вой шпат, по мере увеличения концентрации их влияние на снижение вязкости уменьшается по сравнению с иллитом, монтмориллонитом и каолинитом.

Образование газов. В некоторых исследованиях показана зависимость образования газов от присутствия образцов горных пород или минералов. В работе Fan с сотр. [25] было использовано 100 г образца тяжелой нефти (OS) из месторождения Хуаньсилин (Huanxiling field), 10 г образцов горных пород (M) – смеси в основном кварца, калиевого полевого шпата и плагиоклаза и 10 мас. % глинистых компонентов, 10 г воды (W) и 10 г катализатора (C), приготовленного на основе металлов – ванадия, никеля и железа в молярном отношении 1:1:5 соответственно. На рис. 7 показано изменение газообразования при различных схемах предлагаемых испытаний. Присутствие песка, наблюдаемое в результатах исследования, приводит к значительному увеличению количества газов: на 14% при составе «нефть–вода» и на 44% при составе «нефть–катализатор».

В большинстве исследований газообразование рассматривается как накопленная величина, однако при этом важно знать, как присутствие породы влияет на образование каждого газа и его характеристику. Авторы работы [64] проводили эксперименты с целью количественной оценки влияния образцов

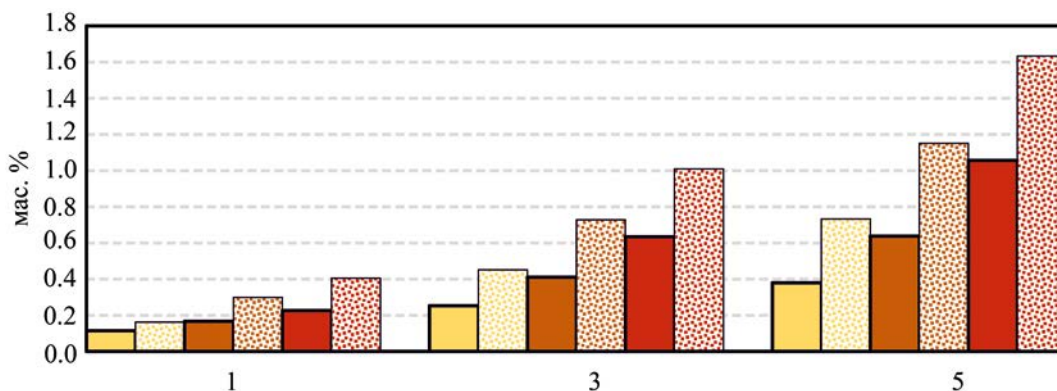


Рис. 8. Изменение образования сероводорода при различных схемах испытаний [64].

горных пород на акватермолиз при образовании газов. Кроме того, они определили чувствительность рабочих параметров, таких как температура (при 240, 260 и 280°C) и продолжительность эксперимента (24, 72 и 120 ч) в присутствии и в отсутствие образцов породы. При измерении газообразных выбросов авторы разделили газообразные продукты, образующиеся при акватермолизе, как показано на рис. 8–13.

Для прочтения результатов на рис. 8–13 используются следующие обозначения:

- рабочие температуры обозначаются цветом: 240°C – желтым, 260°C – коричневым и 280°C – красным;
- продолжительность эксперимента распределена по трем группам: 1 – 24 ч, 3 – 72 ч, и 5 – 120 ч;
- добавление образца горной породы определяется столбиками с зернистой текстурой, а отсутствие этого материала представлено столбиками с гладкой текстурой.

Сероводород. Образование сероводорода повышается в присутствии образца породы, а также по мере увеличения времени проведения эксперимента и повышения рабочей температуры. На рис. 8 показано, что образование этого газа увеличивается в большей степени с температурой, чем с продолжительностью испытаний. Полученный в процессе испытаний объем сероводорода не превышал 2 мас. %, который можно не учитывать при очистке газообразных выбросов на поверхности. Подобные результаты были также получены

в других исследованиях, где присутствие минеральной матрицы способствует образованию H_2S из молекул серы, возникающих при разрушении асфальтеновой фракции в ходе этого процесса [50, 55]. Кроме того, в работе Zhao с сотр. [74] было установлено, что каталитический эффект от присутствия минерала снижает температуру реакции между тяжелой нефтью и пластовой водой, вызывая увеличение содержания соединения в процессе закачки пара.

Диоксид углерода. В присутствии практически всех образцов породы образование углекислого газа увеличивается более чем в два раза по сравнению с количеством, полученным в отсутствие таких добавок (рис. 9). Образование этого газа в большей степени зависит от времени проведения процесса, чем от используемых рабочих температур. Такой же результат был получен в экспериментах, описанных в работе Rivas и др. [18], где проводили оценку образца тяжелой нефти Cerro Negro. Добавление песка в эксперименты привело к увеличению содержания CO_2 в газовых выбросах более чем на 100%. Объемы полученного диоксида углерода представляют собой переменную, которую следует учитывать при очистке газообразных выбросов на поверхности, поскольку она составляет от 15 до 35% от общего объема производства.

Оксид углерода. Образование оксида углерода в присутствии образцов породы увеличивается не более чем в два раза по сравнению с результатами, полученными в отсутствие горных пород (рис. 10). Установлено, что зависимости от рабочей темпера-

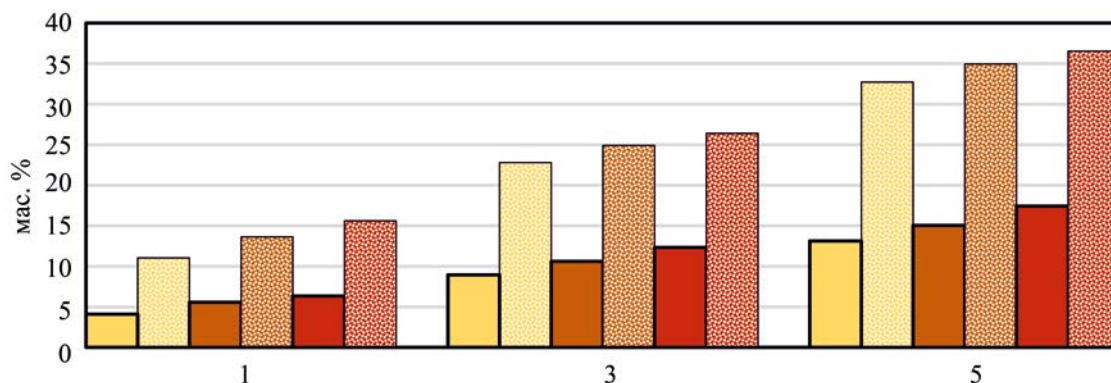


Рис. 9. Изменение образования диоксида углерода при различных схемах испытаний [64].

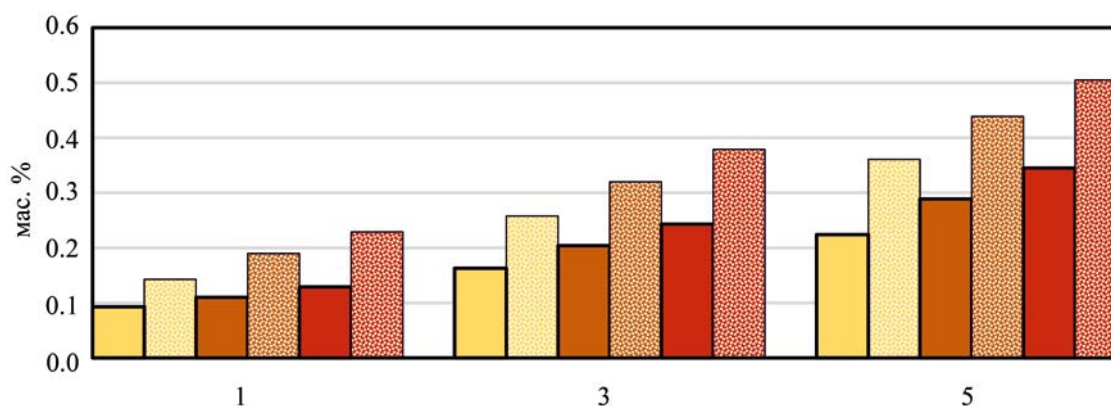


Рис. 10. Изменение образования оксида углерода при различных схемах испытаний [64].

туры или продолжительности эксперимента в процессе испытаний нет, так как повышение содержания оксида углерода происходит ступенчато. Объем этого газа весьма невелик и при максимальной интенсивности образования не превышает 1 мас. %. Эти значения концентрации могут быть результатом реакций конверсии водяного газа, когда оксид углерода взаимодействует с водой с образованием дополнительного количества углекислого газа [10].

Водород. Образование водорода в присутствии образцов горных пород изменяется не очень сильно, наибольшее увеличение соответствует 25 мас. % в наилучшем варианте (рис. 11). В этом случае на содержание водорода влияет в основном температура процесса, а не его продолжительность. Его объем пропорционально меньше объема других газов, поэтому в некоторых процессах необходимо

добавлять доноры водорода для стабилизации свободных радикалов, фрагментированных реакциями акватермолиза [75].

Метан. Образование метана в присутствии образцов горных пород в большей степени зависит от длительности процесса (рис. 12). Очевидно, что концентрация этого продукта зависит как от времени протекания процесса, так и от рабочей температуры. Метан имеет высокую ценность в промышленности и будет относиться не к отходам, а продуктам с добавленной стоимостью. Полученные значения отражают тенденции, обнаруженные в других исследованиях, где образование легких газов увеличивается в присутствии минералов и с повышением времени протекания процесса и температуры [18].

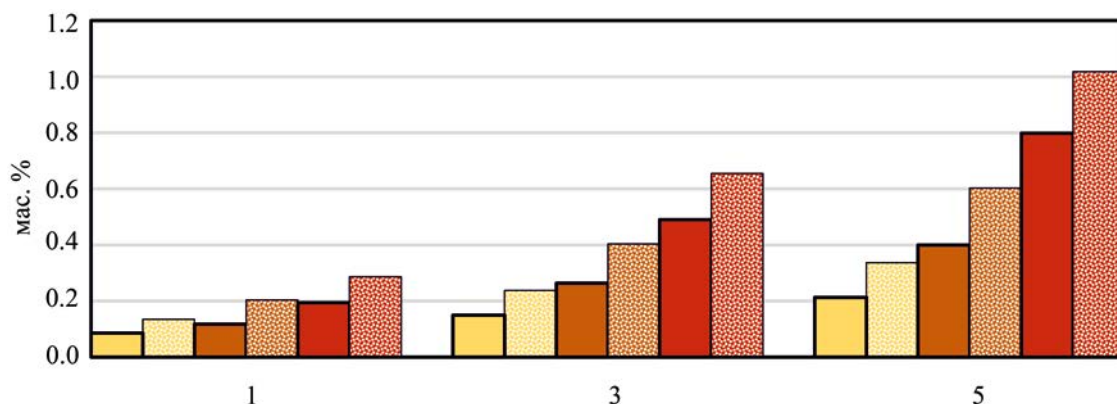


Рис. 11. Изменение образования водорода при различных схемах испытаний [64].

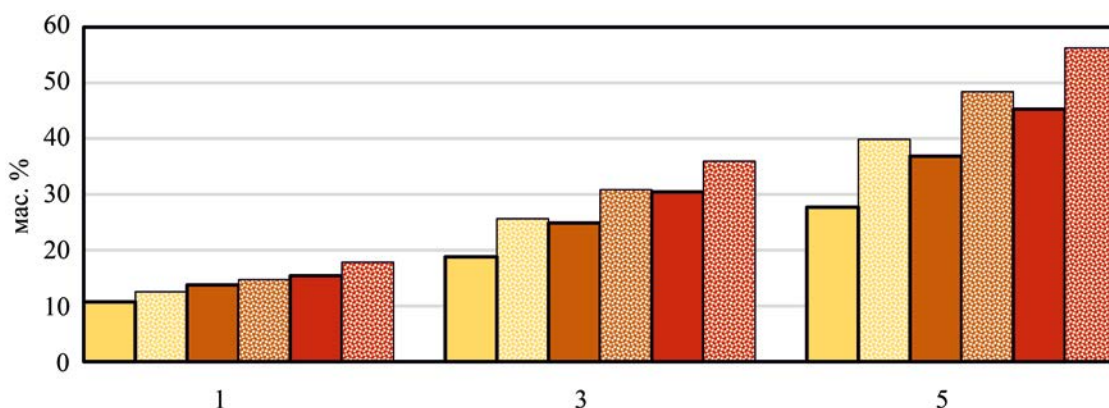


Рис. 12. Изменение образования метана при различных схемах испытаний [64].

Высокомолекулярные углеводородные газы. Образование углеводородных газов с высокой молекулярной массой существенно зависит от присутствия образцов породы, в основном при высоких температурах с длительным временем проведения процесса (рис. 13). Считается, что в отсутствие образцов породы образование углеводородных газов в равной степени зависит как от температуры, так и от времени проведения эксперимента (из-за линейной тенденции к снижению их концентрации). Важно подчеркнуть, что это снижение связано с разрывом высокомолекулярных цепей под каталитическим действием минералов, присутствующих в породе, а также связано с повышением температуры в течение длительных периодов времени, что позволяет преобразовать высокомолекулярные цепи в цепи меньшей протяженности.

Фракции SARA. Так называются фракции, образующиеся при разделении нефти на четыре компонента: насыщенные углеводороды, ароматические углеводороды, смолы, асфальтены [76]. В некоторых из проанализированных исследований выполнялись измерения доли SARA в исходной сырой нефти, а также в нефти, полученной в результате испытаний с закачкой пара, и нефти, полученной в результате добавления образцов горных пород в системы. Исследования влияния горных пород на испытания были проведены в работах Chen и др., Kayukova и др., Zhang и др. [32, 34, 70].

На рис. 14 показана зависимость количества фракции SARA от анализируемых образцов (W/W + M) в присутствии и в отсутствие образцов горных пород при закачке пара. Видно, что в разной степени, но с одинаковой тенденцией содержание

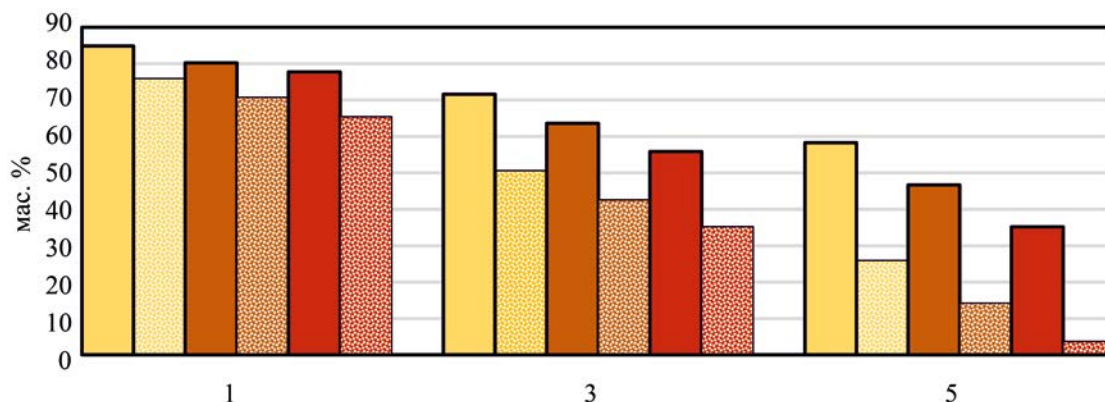


Рис. 13. Изменение образования высокомолекулярных углеводородных газов при различных схемах испытаний [64].

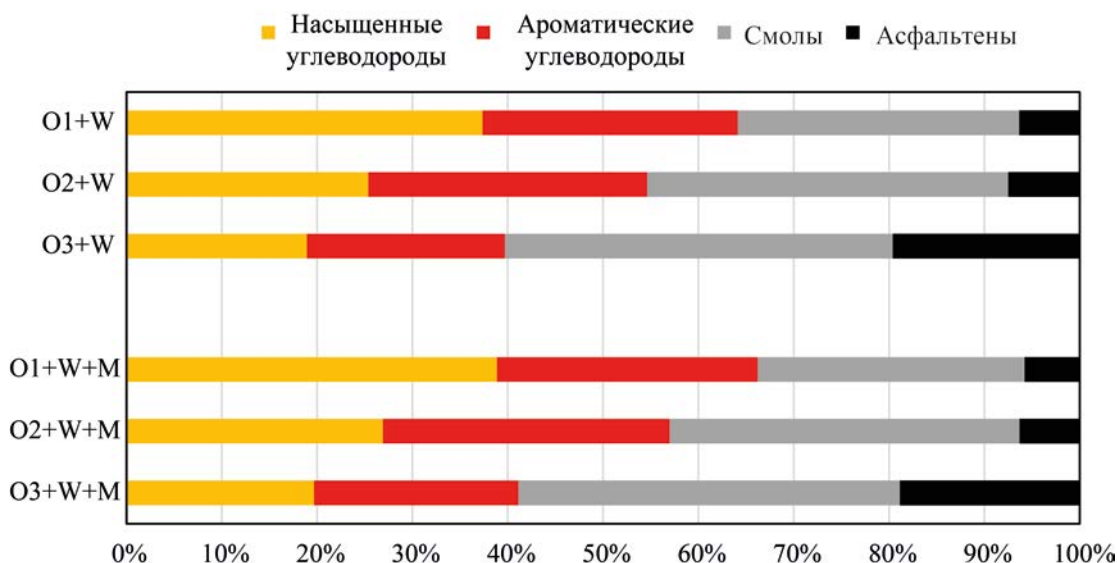


Рис. 14. Фракции SARA образцов нефти, подвергнутые процессам закачки пара в присутствии и в отсутствие образцов породы.

насыщенных и ароматических фракций увеличивается, а смол и асфальтенов – уменьшается. Точно так же наблюдается дополнительное влияние породы на изменение содержания этих фракций (рис. 15).

Из этого анализа следует, что дополнительные изменения, вызванные присутствием породы, в основном происходят во фракциях асфальтенов. Это подтверждается выводами, сделанными авторами работы Montgomery и др. [55], которые заявили, что минеральная матрица влияет на химический состав нефти во время акватермолиза, способствуя

образованию H_2S из более мелких серосодержащих молекул, образующихся в результате каталитического разложения фракции высокомолекулярных асфальтенов в исходной нефти.

ОГРАНИЧЕНИЯ

Одним из ограничений, обнаруженных в настоящем обзоре, является то, что большое количество исследований, хотя в них и используются образцы горных пород для экспериментов, не могут быть приняты во внимание для оценки влияния на добы-

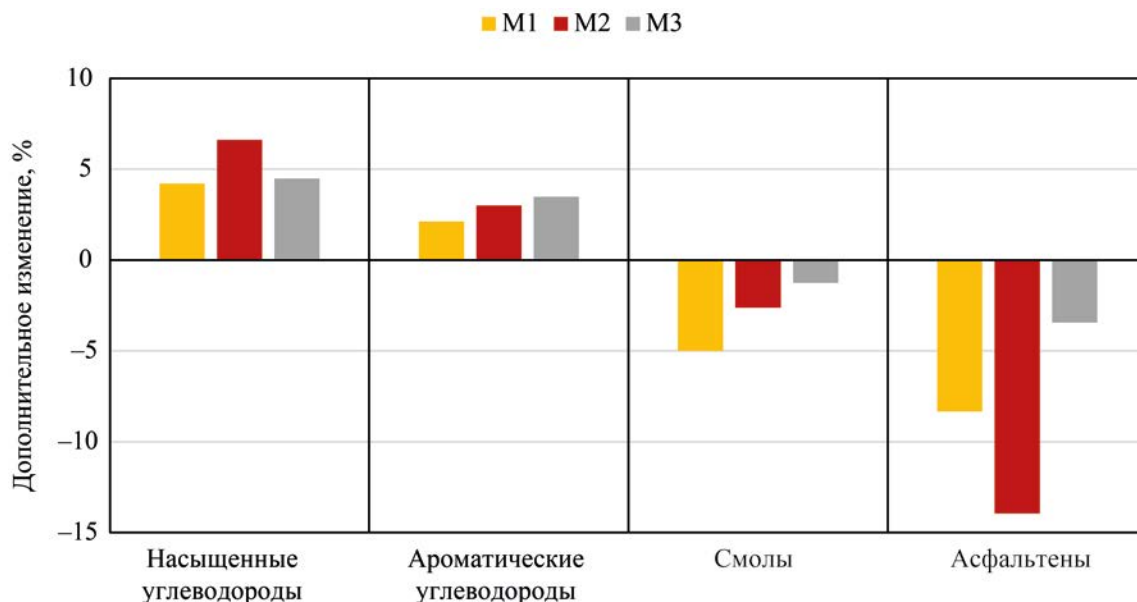


Рис. 15. Дополнительные изменения, вызванные присутствием образцов горных пород.

ваемую нефть в связи с отсутствием испытаний без них, из-за чего невозможно провести сравнительный анализ.

ВЫВОДЫ

Понимание реакций акватермолиза позволило выделить их как химический механизм, связанный с закачкой пара, где основным показателем является образование кислых газов и низкомолекулярных углеводородов. Следовательно, для адекватного представления о повышении качества сырой нефти необходимо понимать влияние минералов и горных пород на физико-химические свойства получаемой нефти, подвергаемой процессам закачки пара.

В связи с разнообразием типов нефти и их различной реакционной способностью степень влияния минералов и горных пород может широко варьироваться. Однако очевидно, что существует тенденция к дополнительному улучшению свойств нефти благодаря каталитическому эффекту, связанному с их добавлением.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарны за поддержку, оказанную университетом Universidad Industrial de Santander и

персоналом проекта «Начальный капитал» № 2681. Кроме того, авторы выражают благодарность Министерству науки, технологий и инноваций Колумбии (MINCIENCIAS) за оказанную поддержку.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

MINCIENCIAS в соответствии с Предложением № 891 от 2020 г. «Специальности и обучение в CTeI для восстановления экономики после пандемии».

УЧАСТИЕ СОСТАВИТЕЛЕЙ

Все авторы внесли свой вклад в разработку концепции и плана исследования. Подготовку материала, сбор данных и анализ выполнил Luis Miguel Salas-Chia, который совместно с Paola Andrea León Naranjo составил первоначальный вариант рукописи. Adan Yovani León Bermúdez выполнил редактирование работы. Все авторы ознакомились с предыдущей версией рукописи, прочитали и утвердили окончательную рукопись.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Luis Miguel Salas-Chia, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9041-9291>

Paola Andrea León Naranjo, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8937-9920>

Adan Yovani León Bermúdez, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2479-5226>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Guo K., Li H., Yu Z. In-situ heavy and extra-heavy oil recovery: A review // *Fuel*. 2016. V. 185. P. 886–902. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.08.047>
2. Li Y., Wang Z., Hu Z., Xu B., Li Y., Pu W., Zhao J. A review of in situ upgrading technology for heavy crude oil // *Petroleum*. 2020. V. 7. P. 117–122. <https://doi.org/10.1016/j.petlm.2020.09.004> <http://www.keaipublishing.com/en/journals/petroleum>
3. Dong X., Liu H., Chen Z., Wu K., Lu N., Zhang Q. Enhanced oil recovery techniques for heavy oil and oil-sands reservoirs after steam injection // *Appl. Energy*. 2019. V. 239. P. 1190–1211. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.01.244>
4. Babadagli T., Philosophy of EOR // *J. Petrol. Sci. Eng.* 2020. V. 188. P. 106930. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2020.106930>
5. Peñuela-Muñoz J.H. Crudos pesados Crudos pesados: La realidad del sector hidrocarburos de Colombia // *Revista Virtual Pro*, 2017. V. 184. P. 1–3, <https://www.revistavirtualpro.com/editoriales/20170501-ed.pdf>
6. León Naranjo P.A., Bernal Correa D.L., Muñoz Navarro S.F., Ordoñez Rodríguez A. Inyección de vapor en medianos. Recuperación y rentabilidad // *Revista Fuentes: El Reventón Energético*. 2015. V. 12. P. 21–31. <https://doi.org/10.18273/revfue.v13n1-2015002>
7. Naranjo Suárez C., Muñoz Navarro S.F., Zapata Arango J. Factibilidad Experimental De La Inyección De Agua En Las Arenas Mugrosa Del Campo Lisama // *Revista Fuentes: El Reventón Energético*. 2010. V. 8. P. 11. <https://revistas.uis.edu.co/index.php/revistafuentes/article/view/1147>
8. Zhao D.W., Gates I.D. On hot water flooding strategies for thin heavy oil reservoirs // *Fuel*. 2015. V. 153. P. 559–568. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.03.024>
9. Zhong L.G., Liu Y.J., Fan H.F., Jiang S.J. Liaohe extra-heavy crude oil underground aquathermolytic treatments using catalyst and hydrogen donors under steam injection conditions // *SPE Int. Improved Oil Recovery Conf. in Asia Pacific*, Kuala Lumpur, Malaysia, 2003. P. 6. <http://www.onepetro.org/doi/10.2118/84863-MS>
10. Hyne J.B., Clark P.D., Clarke R.A., Koo J., Greidanus J.W. Aquathermolysis of heavy oils // *INTEVEP*, 1982. V. 2. P. 87–94. <https://www.osti.gov/etdeweb/biblio/5969666>
11. Kapadia P.R., Kallos M.S., Gates I.D. A review of pyrolysis, aquathermolysis, and oxidation of Athabasca bitumen // *Fuel Process. Technol.* 2015. V. 131. P. 270–289. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.11.027>
12. Hamed-Shokrlu Y., Babadagli T. Kinetics of the in-situ upgrading of heavy oil by nickel nanoparticle catalysts and its effect on cyclic-steam-stimulation recovery factor // *SPE Res. Eval. & Eng.* 2014. V. 17. P. 355–364. <http://www.onepetro.org/doi/10.2118/170250-PA>
13. Wang Y., Chen Y., He J., Li P., Yang C. Mechanism of catalytic aquathermolysis: Influences on heavy oil by two types of efficient catalytic ions: Fe³⁺ and Mo⁶⁺ // *Energy Fuels*. 2010. V. 24. P. 1502–1510. <https://doi.org/10.1021/ef901339k>
14. Xu Y., Ayala-Orozco C., Wong M.S. Heavy oil viscosity reduction using iron III *para*-toluenesulfonate hexahydrate // *SPE Western Regional Meeting*, Garden Grove, California, USA, 2018, April 22–26, 2018. <https://doi.org/10.2118/190020-MS>
15. Chávez Morales S.M. Experimental and numerical simulation of combined enhanced oil recovery with in situ, University of Calgary, 2016.
16. Nuñez-Méndez K.S., Salas-Chia L.M., Molina D.V., Muñoz Navarro S.F., León Naranjo P.A., León Bermúdez A.Y. Effect of the catalytic aquathermolysis process on the physicochemical properties of a Colombian crude oil // *Energy Fuels*. 2021. V. 35. № 6. P. 5231–5240. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c04142>
17. Cochrane Handbook for Systematic Reviews of Interventions. Eds. Higgins J.P.T., Thomas J., Chandler J., Cumpston M., Li T., Page M.J., Welch V.A. 2nd Edition. Chichester (UK): John Wiley & Sons, 2019.
18. Rivas O.R., Campos R.E., Borges L.G. Experimental evaluation of transition metals salt solutions as additives in steam recovery processes // *SPE Annual Technical Conf. and Exhibition*, Houston, 1988, October 2–5, p. 9. <http://www.onepetro.org/doi/10.2118/18076-MS>
19. Brons G., Siskin M. Bitumen chemical changes during aquathermolytic treatments of Cold Lake tar sands // *Fuel*. 1994. V. 73. P. 183–191. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(94\)90112-0](https://doi.org/10.1016/0016-2361(94)90112-0)
20. Belgrave J.D.M., Moore R.G., Ursenbach M.G. Gas evolution from the aquathermolysis of heavy oils // *Can. J. Chem. Eng.* 1994. V. 72. P. 511–516. <https://doi.org/10.1002/cjce.5450720317>
21. Karacan C.Ö., Okandan E. Change of physical and thermal decomposition properties of in situ heavy oil with steam temperature // *Pet. Sci. Technol.* 1997. V. 15. P. 429–443. <https://doi.org/10.1080/10916469708949668>
22. Xu H.H., Okazawa N., Moore R.G., Mehta S.A., Lareshen C.J., Ursenbach M.G., Mallory D. In situ upgrading of heavy oil // *Petroleum Society's Canadian Int. Petroleum Conf.*, Calgary, 2000. P. 1–12. <https://doi.org/10.2118/2000-030>

23. Xu H.H., Okazawa N., Moore R.G., Mehta S.A., Laureshen C.J., Ursenbach M.G., Mallory D. In situ upgrading of heavy oil // J. Can. Pet. Technol. 2001. V. 40. P. 45–53. <https://doi.org/10.2118/01-08-04>
24. Ovalles C., Vallejos C., Vásquez T., Martinis J., Perez-Perez A., Cotte E., Castellanos L., Rodriguez H. Extra-heavy crude oil downhole upgrading process using hydrogen donors under steam injection conditions // Int. Thermal Operations and Heavy Oil Symp., Porlamar, Venezuela, 2001. P. 1–6. <https://doi.org/10.2118/69692-MS>
25. Fan H.-F., Liu Y.-J., Zhong L.-G. Studies on the synergistic effects of mineral and steam on the composition changes of heavy oils // Energy Fuels. 2001. V. 15. P. 1475–1479. <https://doi.org/10.1021/ef0100911>
26. Fan H. The effects of reservoir minerals on the composition changes of heavy oil during steam stimulation // J. Can. Pet. Technol. 2003. V. 42. P. 11–14. <https://doi.org/10.2118/03-03-TN1>
27. Fan H., Zhang Y., Lin Y. The catalytic effects of minerals on aquathermolysis of heavy oils // Fuel. 2004. V. 83. P. 2035–2039. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2004.04.010>
28. Lamoureux-Var V., Lorant F. H₂S artificial formation as a result of steam injection for EOR: a compositional kinetic approach // SPE/PS-CIM/CHOA Int. Thermal Operations and Heavy Oil Symp., Calgary, Canada, 2005. P. 1–4. <https://doi.org/10.2118/97810-MS>
29. Ovalles C., Rodriguez H. Extra heavy crude oil downhole upgrading using hydrogen donors under cyclic steam injection conditions: Physical and numerical simulation studies // J. Can. Pet. Technol. 2008. V. 47. P. 43–51. <https://doi.org/10.2118/08-01-43>
30. Mohammad A.A., Mamora D.D. In situ upgrading of heavy oil under steam injection with tetralin and catalyst // SPE/PS/CHOA Int. Thermal Operations and Heavy Oil Symp., Calgary, Canada, 2008. P. 1–11. <https://doi.org/10.2118/117604-MS>
31. Mohammad A.A. Experimental investigation of in situ upgrading of heavy oil by using a hydrogen donor and catalyst during steam injection, Texas A&M University, 2008.
32. Zhang X., Liu Y., Fan Y., Che H. Effects of reservoir minerals and chemical agents on aquathermolysis of heavy oil during steam injection // China Petroleum Processing and Petrochemical Technology. 2010. V. 12. P. 25–31. <http://www.chinarefining.com/EN/abstract/abstract31.shtml>
33. Hashemi R., Pereira P. Experimental study of simultaneous athabasca bitumen recovery and upgrading using ultradispersed catalysts injection // SPE Canada Unconventional Resources Conf., Calgary, Canada, 2011. P. 1–13. <https://doi.org/10.2118/149257-MS>
34. Chen Q.Y., Liu Y.J., Zhao J. Intensified viscosity reduction of heavy oil by using reservoir minerals and chemical agents in aquathermolysis // Adv. Mat. Res. 2011. V. 236–238. P. 839–843. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.236-238.839>
35. Xu H., Pu C. Experimental study of heavy oil underground aquathermolysis using catalyst and ultrasonic // J. Fuel Chem. Technol. 2011. V. 39. P. 606–610. [https://doi.org/10.1016/S1872-5813\(11\)60037-6](https://doi.org/10.1016/S1872-5813(11)60037-6)
36. Hashemi R. In situ upgrading and recovery enhancement of athabasca bitumen by ultra-dispersed nanocatalysts, University of Calgary, 2013.
37. Dong L., Cai Y.C., Liu Y.J., Xu K.M., Chen D.X., Kong X.W., Zhao F. Laboratory experimental research on promoting aquathermolysis of heavy oil with the NaNO₂/NH₄Cl exothermic system // Adv. Mat. Res. 2013. V. 772. P. 297–302. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.772.297>
38. Montgomery W., Court R.W., Rees A.C., Sephton M.A. High temperature reactions of water with heavy oil and bitumen: Insights into aquathermolysis chemistry during steam-assisted recovery // Fuel. 2013. V. 113. P. 426–434. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.05.098>
39. Montgomery W., Sephton M.A., Court R.W., Watson J.S., Zeng H., Rees A. Quantitative laboratory assessment of aquathermolysis chemistry during steam-assisted recovery of heavy oils and bitumen, with a focus on sulfur // SPE Heavy Oil Conf., Calgary, Canada, 2013. P. 1–12. <http://www.onepetro.org/doi/10.2118/165404-MS>
40. Qin W., Xiao Z. The researches on upgrading of heavy crude oil by catalytic aquathermolysis treatment using a new oil-soluble catalyst // Adv. Mat. Res. 2013. V. 608–609. P. 1428–1432. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.608-609.1428>
41. Hamed Shokrlu Y., Babadagli T. In-situ upgrading of heavy oil/bitumen during steam injection by use of metal nanoparticles: A study on in-situ catalysis and catalyst transportation // SPE Res. Eval. & Eng. 2013. V. 16. P. 333–344. <http://www.onepetro.org/doi/10.2118/146661-PA>
42. Osgouei Y.T. An experimental study on steam distillation of heavy oils during thermal recovery. Thesis submitted to the Graduate School of Natural and Applied Sciences of Middle East Technology Middle East Technical University, 2013.
43. Montgomery W., Sephton M.A., Watson J.S., Zeng H. The effects of minerals on heavy-oil and bitumen chemistry when recovered by steam-assisted methods // SPE Heavy Oil Conf., Calgary, Canada, 2014. P. 1–7. <https://doi.org/10.2118/170035-MS>
44. Hamed Shokrlu Y., Babadagli T. Viscosity reduction of heavy oil/bitumen using micro-and nano-metal particles during aqueous and non-aqueous thermal applications //

- J. Pet. Sci. Eng. 2014. V. 119. P. 210–220. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2014.05.012>
45. Petrukhina N.N., Kayukova G.P., Romanov G.V., Tumanyan B.P., Foss L.E., Kosachev I.P., Musin R.Z., Ramazanov A.I., Vakhin A.V. Conversion processes for high-viscosity heavy crude oil in catalytic and noncatalytic aquathermolysis // Chem. Tech. Fuels Oil+. 2014. V. 50. P. 315–326. <https://doi.org/10.1007/s10553-014-0528-y>
46. Afzal S., Nikookar M., Ehsani M.R., Roayaei E. An experimental investigation of the catalytic effect of Fe₂O₃ nanoparticle on steam injection process of an Iranian reservoir // Iranian J. Oil & Gas Sci. Technol. 2014. V. 3. P. 27–36. <https://doi.org/10.22050/IJOGST.2014.6033>
47. Farooqui J., Babadagli T., Li H.A. Improvement of the recovery factor using nano-metal particles at the late stages of cyclic steam stimulation // SPE Canada Heavy Oil Technical Conf., Calgary, Canada, 2015. P. 1–17. <http://www.onepetro.org/doi/10.2118/174478-MS>
48. Butron J., Bryan J., Yu X., Kantzas A. Production of gases during thermal displacement tests // SPE Heavy Oil Conf., Calgary, Canada, 2015. P. 1–20. <https://doi.org/10.2118/174464-MS>
49. Shuwa S.M., Al-Hajri R.S., Mohsenzadeh A., Al-Waheibi Y.M., Jibril B.Y. Heavy crude oil recovery enhancement and in-situ upgrading during steam injection using Ni-Co-Mo dispersed catalyst // SPE EOR Conf. at Oil and Gas West Asia, Muscat, Oman 2016. P. 1–17. <https://doi.org/10.2118/179766-MS>
50. Lin R., Song D., Wang X., Yang D. Experimental determination of in situ hydrogen sulfide production during thermal recovery processes // Energy Fuels. 2016. V. 30. P. 5323–5329. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b02646>
51. Chavez-Morales S., Pereira-Almao P. Experimental and numerical simulation of combined enhanced oil recovery with in situ upgrading in a naturally fractured reservoir // SPE Latin America and Caribbean Heavy and Extra Heavy Oil Conf., Lima, Peru, 2016. <https://doi.org/10.2118/181207-MS>
52. Franco C., Cardona L., Lopera S., Mejia J., Cortés F. Heavy oil upgrading and enhanced recovery in a continuous steam injection process assisted by nanoparticulated catalysts // SPE Improved Oil Recovery Conf., Tulsa, Oklahoma, USA, 2016. <https://doi.org/10.2118/179699-MS>
53. Cardona Rojas L. Efecto de nanopartículas en procesos con inyección de vapor a diferentes calidades, Universidad Nacional de Colombia, 2017.
54. Kayukova G.P., Foss L.E., Feoktistov D.A., Vakhin A.V., Petrukhina N.N., Romanov G.V. Transformations of hydrocarbons of Ashal'hinskoe heavy oil under catalytic aquathermolysis conditions // Pet. Chem. 2017. V. 57. P. 657–665. <https://doi.org/10.1134/S0965544117050061>
55. Montgomery W., Watson J.S., Lewis J.M.T., Zeng H., Sephton M.A. Role of minerals in hydrogen sulfide generation during steam-assisted recovery of heavy oil // Energy Fuels. 2018. V. 32. P. 4651–4654. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b03566>
56. Kayukova G.P., Mikhailova A.N., Kosachev I.P., Feoktistov D.A., Vakhin A.V., Arbuzov A.E. Conversion of heavy oil with different chemical compositions under catalytic aquathermolysis with an amphiphilic Fe–Co–Cu catalyst and kaolin // Energy Fuels. 2018. V. 32. P. 6488–6497. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b00347>
57. Foss L., Petrukhina N., Kayukova G., Amerkhanov M., Romanov G., Ganeeva Y. Changes in hydrocarbon content of heavy oil during hydrothermal process with nickel, cobalt, and iron carboxylates // J. Pet. Sci. Eng. 2018. V. 169. P. 269–276. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2018.04.061>
58. Tavakkoli Osgouei Y., Parlaktuna M. Effects of minerals on steam distillation during thermal heavy-oil recovery: An experimental investigation // Energy Sources, Part A. 2018. V. 40. P. 662–672. <https://doi.org/10.1080/15567036.2018.1454547>
59. Yi S., Babadagli T., Li H.A. Use of nickel nanoparticles for promoting aquathermolysis reaction during cyclic steam stimulation // Int. Petroleum Technology Conf., 2016, Bangkok, Thailand. <http://www.onepetro.org/doi/10.2523/IPTC-18876-MS>; SPE J., 2018. V. 23. P. 145–156. <https://doi.org/10.2118/186102-pa>
60. Mukhamatdinov I.I., Sitnov S.A., Slavkina O.V., Bugaev K.A., Laikov A.V., Vakhin A.V. The aquathermolysis of heavy oil from Riphean-Vendian complex with iron-based catalyst: FT-IR spectroscopy data // Pet. Sci. Technol. 2019. V. 37. P. 1410–1416. <https://doi.org/10.1080/10916466.2019.1587464>
61. Elahi S.M., Khoshooei M.A., Scott C.E., Ortega L.C., Chen Z., Pereira-Almao P. Enhanced recovery of heavy oil by a nano-catalytic in-situ upgrading process. Society of Petroleum Engineers – SPE Europec Featured at 81st EAGE Conf. and Exhibition, 2019, London, England, UK. P. 1–11. <https://doi.org/10.2118/195474-MS>
62. Castro Y., Sánchez D., Vilorio A. Effect of mineral compounds of sands on acid gases generation at steam injection conditions // Revista Ingeniería UC. 2019. V. 26. P. 23–30. <http://servicio.bc.uc.edu.ve/ingenieria/revista/v26n1/art03.pdf>
63. Vakhin A.V., Aliev F.A., Mukhamatdinov I.I., Sitnov S.A., Sharifullin A.V., Kudryashov S.I., Afanasiev I.S., Petrashov O.V., Nurgaliev D.K. Catalytic aquathermolysis of Boca de Jaruco heavy oil with nickel-based oil-sol-

- uble catalyst // *Processes*. 2020. V. 8. № 5. P. 532. <https://doi.org/10.3390/pr8050532>
64. Zhang J., Han F., Yang Z., Zhang L., Wang X., Zhang X., Jiang Y., Chen K., Pan H., Lin R. Significance of aquathermolysis reaction on heavy oil recovery during the steam-assisted gravity drainage process // *Energy Fuels*. 2020. V. 34. P. 5426–5435. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b04004>
65. Sitnov S., Mukhamatdinov I., Aliev F., Khelkhal M.A., Slavkina O., Bugaev K. Heavy oil aquathermolysis in the presence of rock-forming minerals and iron oxide (II, III) nanoparticles // *Pet. Sci. Technol.* 2020. V. 38. P. 574–579. <https://doi.org/10.1080/10916466.2020.1773498>
66. Nasyrova Z., Aliev A., Affane B., Popkov A., Proshchekalnikov D., Bashkirtseva N. Conversion of heavy crude oil with carbonate rock in the medium of water superheated steam // *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.* 2020. V. 516. P. 012031. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/516/1/012031>
67. Ivanova I., Kutlizamaev R., Safin B., Grishko A., Sitnov S., Slavkina O., Shchekoldin K. Influence of metal oxides and their precursors on the composition of final products of aquathermolysis crude oil // *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.* 2020. V. 516. P. 01237. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/516/1/012037>
68. Petrov S., Lahova A., Sitnov S., Slavkina O., Shchekoldin K. Hydrothermal influence of heavy oil in the presence of minerals of carbonate rock // *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.* 2020. V. 516. P. 012035. <https://doi.org/article/10.1088/1755-1315/516/1/012035>
69. Petrov S.M., Safiulina A.G., Bashkirtseva N.Y., Lakhova A.I., Islamova G.G. Influence of metal oxides and their precursors on the composition of final products of aquathermolysis of raw ashalchin oil // *Processes*. 2021. V. 9. № 2. 19 pp. <https://doi.org/10.3390/pr9020256>
70. Kayukova G.P., Mikhailova A.N., Kosachev I.P., Nasyrova Z.R., Gareev B.I., Vakhin A.V. Catalytic Hydrothermal Conversion of Heavy Oil in the Porous Media // *Energy Fuels*. 2021. V. 35. P. 1297–1307. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c03546>
71. Qu X., Li Y., Li S., Wang J., Xu H., Li Z. Thermal cracking, aquathermolysis, and their upgrading effects of Mackay River oil sand // *J. Pet. Sci. Eng.* 2021. V. 201. P. 108473. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2021.108473>
72. Ahmadi Khoshooei M., Elahi S.M., Carbognani L., Scott C.E., Pereira-Almao P. Activity assessment of NiMo bimetallic nanocatalyst in presence and absence of steam in *in situ* upgrading technology (ISUT) // *Fuel*. 2021. V. 288. P. 119664. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119664>
73. Suhag A., Ranjith R., Balaji K., Peksaglam Z., Malik V., Zhang M., Biopharm F., Putra D., Energy R., Wijaya Z., Dhannoon D., Temizel C., Aminzadeh F. Optimization of steamflooding heavy oil reservoirs // *SPE Western Regional Meeting*, 2017, Bakersfield, California. P. 1–35. <https://doi.org/10.2118/185653-MS>
74. Zhao P., Li C., Wang C., Yang M. The mechanism of H₂S generation in the recovery of heavy oil by steam drive // *Pet. Sci. Technol.* 2016. V. 34. P. 1452–1461. <https://doi.org/10.1080/10916466.2016.1204314>
75. Ren R., Liu H., Chen Y., Li J., Chen Y. Improving the aquathermolysis efficiency of aromatics in extra-heavy oil by introducing hydrogen-donating ligands to catalysts // *Energy Fuels*. 2015. V. 29. P. 7793–7799. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b01256>
76. Fingas M. Introduction to Oil Chemistry and Properties, In: *Oil Spill Science and Technology*. Ed. Fingas M., 2010, Chapter 3. P. 51–59.

МОЛИБДЕНСОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ПОРИСТЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ КАРКАСОВ В КАЧЕСТВЕ КАТАЛИЗАТОРОВ ОКИСЛЕНИЯ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

© 2023 г. А. В. Акопян¹, Е. А. Есева^{1,*}, М. О. Лукашов¹, Л. А. Куликов¹

¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, 119991 Россия

*E-mail: esevakaty@mail.ru

Поступила в редакцию 13 октября 2022 г.

После доработки 20 декабря 2022 г.

Принята к публикации 25 января 2023 г.

Синтезированы новые молибденсодержащие катализаторы на основе мезопористого материала PAF-30 углеродной природы для процесса окисления серосодержащих соединений (СС) в модельном топливе. Полученный носитель PAF-30 модифицирован функциональными группами, содержащими положительно заряженный атом азота с различными заместителями. Модифицированные носители исследованы методами низкотемпературной адсорбции/десорбции азота, ИК-спектроскопии и элементного анализа. Рассмотрены основные факторы, влияющие на процесс окисления: температура и время реакции, количество окислителя, дозировка катализатора и природа серосодержащего субстрата. Для катализатора Mo/PAF-30-NEt₃ подобраны оптимальные условия для окисления различных классов СС в модельных смесях: H₂O₂:S = 6:1 (мольн.), 60°C, 60 мин. Показано, что катализатор Mo/PAF-30-NEt₃ работает в течение пяти циклов без значительной потери активности в реакции окисления дибензотиофен (ДБТ).

Ключевые слова: окислительное обессеривание, молибденсодержащий катализатор, пористые ароматические каркасы, дибензотиофен

DOI: 10.31857/S0028242123010021, **EDN:** TWRVSQ

В последнее время растут экологические проблемы, связанные с загрязнением окружающей среды, и особенно атмосферного воздуха. Основные источники загрязнений – оксиды серы и азота, выделяемые выхлопными газами автомобилей [1]. В связи с этим содержание серы в моторном топливе строго регламентировано; его значение в соответствии с текущими экологическими стандартами не должно превышать 10 мг серы на 1 кг углеводородного топлива.

Существует еще одна проблема: увеличение объемов добычи высокосернистых нефтей. Рост содержания серы в нефтяном сырье оказывает негативное воздействие на эксплуатационные свойства нефтепродуктов, способствует быстрому коррозионному износу двигателя и, соответственно, ведет

к повышению расхода топлива [2]. Таким образом все более важным становится процесс сероочистки углеводородного топлива.

Наиболее распространенный способ снижения доли СС в нефтепродуктах до приемлемых значений – гидроочистка, которая широко используется в промышленных масштабах [3]. Однако ее недостатки (жесткие условия реакции, низкая эффективность очистки от затрудненных гетероароматических СС [4], дороговизна проведения процесса) приводят к необходимости разработки новых технологий, способных обеспечить высокую эффективность обессеривания при более мягких условиях проведения процесса [5–7].

Среди безводородных альтернативных методов обессеривания наибольшее распространение

получают такие методы, как окисление [8, 9], экстракция [10, 11], адсорбция [12, 13] и биообессеривание [14, 15]. Наиболее перспективным из них является окислительное обессеривание, обладающее высокой степенью сероочистки и сочетающее окисление соединений серы с извлечением продуктов окисления методами адсорбции и экстракции. Окислительное обессеривание имеет ряд преимуществ: отсутствие необходимости в водороде, экологичность используемых окислителей, мягкие условия и простота проведения процесса.

В настоящее время известно множество эффективных катализаторов окислительного обессеривания: гетерополикислоты [16], ионные жидкости [17], оксиды [18] и соли переходных металлов [19]. Хорошо изученным катализатором процесса окисления СС являются соединения молибдена [20]; в их присутствии удастся достичь высоких конверсий таких веществ, как дибензотиофен и его производные.

Наибольший интерес представляют гетерогенные катализаторы, состоящие из оксида металла или металлсодержащего аниона, нанесенных на пористый носитель. Это связано с возможностью повторного применения таких катализаторов, экологической безопасностью большинства носителей, пористой структурой, способствующей лучшей диффузии молекул субстрата, а также возможностью модификации поверхности. Значительное распространение для удаления сернистых соединений из моторных топлив получили молибденсодержащие гетерогенные системы с хорошо известными и коммерчески доступными носителями Al_2O_3 [21] и SiO_2 [22], мезопористыми силикатными материалами МСМ-41 [23] и SBA-15 [24], цеолитами [25] и металлоорганическими каркасами MOF [26]. Особый интерес в качестве носителей представляют пористые ароматические каркасы (PAF) – класс пористых органических полимеров, в котором молекулы – строительные блоки ароматической природы – связаны друг с другом через прочные ковалентные связи С–С. Такие каркасы отличаются высокой стабильностью к действию различных реагентов, широким температурным интервалом устойчивости (до 500°C), высокими значениями удельной площади поверхности, жесткой упорядоченной структурой и узким распределением пор по размерам [27]. Кроме того, их аромати-

ческая природа позволяет проводить модификацию структуры носителя с помощью относительно простых методов [28]. Все эти факторы позволяют предположить, что пористые ароматические каркасы могут быть очень эффективными носителями гидрофобной природы для синтеза различных катализаторов, используемых в окислительном обессеривании.

Цель настоящей работы – синтез молибденсодержащих катализаторов на основе пористого ароматического каркаса PAF-30, модифицированного анионообменными группами, и исследование их активности в реакции окисления дибензотиофена пероксидом водорода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы. Для синтеза носителей и катализаторов на их основе были использованы: трифенилхлорметан (98%), анилин (99%), изоамилнитрит (97%), бифенил-4,4'-диборная кислота (95%), трифенилфосфин (95%), ацетат палладия(II) (97%), фосфорноватистая кислота (раствор в воде 50 мас. %), параформальдегид (95%), молибдат аммония (99%) и N-метилимидазол (99%) производства фирмы Sigma Aldrich. Также были использованы: карбонат калия (ч.), этанол (95%), фосфорная кислота (85%, х.ч.), уксусная кислота (х.ч.), пентаоксид фосфора (х.ч.) фирмы Реахим; диметилформамид (х.ч.), хлороформ (ч.д.а.) фирмы Химмед; соляная (х.ч.) и серная (х.ч.) кислоты – СигмаТек; метилдиэтаноламин (99%), диметилэтаноламин (99%) – Синтез-ОКА; диоксан (ч.) – Компонент-реактив, триэтиламин (99%) – ABCR. Материалы модельной смеси: дибензилсульфид (Bn_2S), бензотиофен (БТ), дибензотиофен (ДБТ), 4-метилдибензотиофен (MeДБТ), 4,6-диметилдибензотиофен ($\text{Me}_2\text{ДБТ}$) и додекан (99%) также были получены от фирмы Sigma Aldrich. В качестве окислителя применяли пероксид водорода (50%) фирмы Прайм Кемикалс Групп.

Синтез носителей. Синтез PAF-30 проводили с помощью реакции кросс-сочетания Сузуки между тетраакис(4-бромфенил)метаном и бифенил-4,4'-диборной кислотой по методике, описанной в [29]. Тетраакис(4-бромфенил)метан был получен ранее по стандартной методике, приведенной в работе [30].

Модификация структуры PAF-30. Модификацию анионообменными группами проводили по методикам, описанным в работах [31, 32].

На первом этапе провели хлорметилирование PAF-30: в колбе объемом 250 мл, снабженной магнитной мешалкой и обратным холодильником, растворяли 5 г параформальдегида в смеси 100 мл раствора HCl и 30 мл ледяной уксусной кислоты, после чего к раствору аккуратно добавили 2 г пентаоксида фосфора. В полученную смесь внесли 1 г PAF-30, после чего колбу поместили в масляную баню и проводили синтез в течение 3 суток при перемешивании при 90°C. По завершению синтеза полученный продукт PAF-30-CH₂Cl выделяли фильтрованием, промывали несколько раз водой, этанолом и диоксаном, затем сушили при пониженном давлении при температуре 60–80°C в течение 3 ч.

На втором этапе получали модифицированные носители, обрабатывая PAF-30-CH₂Cl соответствующими аминами: триэтиламином (носитель PAF-30-NEt₃), метилдиэтиламином (носитель PAF-30-MDEA), диметилэтиламином (носитель PAF-30-DMEA) и N-метилимидазолом (носитель PAF-30-Im). Типичная методика включает перемешивание суспензии 500 мг PAF-30-CH₂Cl в смеси из 5 мл соответствующего амина и 25 мл диоксана при температуре 80°C в течение 12 ч с последующим отделением твердого продукта фильтрованием, его промывкой этанолом и высушиванием при пониженном давлении при 60°C.

Получение молибденсодержащих катализаторов. Ионный обмен хлорид-ионов на молибдаты проводили по следующей методике: рассчитанное количество молибдата аммония (0.04971 г для PAF-30-NEt₃, PAF-30-MDEA, PAF-30-DMEA и 0.03729 г для PAF-30-Im) растворяли в дистиллированной воде. Далее в полученный раствор при 60°C помещали 100 мг носителя и перемешивали суспензию в течение 2 ч. Далее смесь центрифугировали, сливали воду и повторяли операцию обмена еще два раза. После пропитки катализаторы сушили ступенчато при 80–110°C с шагом 10° в течение 24 ч. Таким образом были получены катализаторы состава Mo/PAF-30-NEt₃, Mo/PAF-30-MDEA, Mo/PAF-30-DMEA, Mo/PAF-30-Im.

Окисление модельных смесей сераорганических соединений. К 5 мл модельного раствора се-

раорганического соединения в додекане, содержащего 500 ppm общей серы, добавляли 0.1–1 мас. % тонкоразмолотого полученного катализатора (Mo : S = 0.25–42, мол.) и необходимое количество 50%-ного пероксида водорода, исходя из мольных соотношений H₂O₂:S от 2:1 до 6:1. Реакцию проводили при постоянном перемешивании (650 об/мин) при температуре 20–60°C в течение 10–120 мин. По завершению к реакционной смеси добавляли воду для разрушения суспензии и извлечения непрореагировавшего пероксида водорода.

Продуктами окисления в каждом случае являются соответствующие сульфоны.

Хроматографический анализ. Состав модельной смеси до и после реакции анализировали методом газовой хроматографии на хроматографе Кристалл-2000М с пламенно-ионизационным детектором; колонка – Zebron, $l = 30$ м, $d = 0.32$ мм, жидкая фаза ZB-1; программирование температуры от 100°C до 250°C (скорость нагрева колонки 20°C/мин).

Физико-химические исследования. Характеристики пористой структуры каждого из модифицированных образцов PAF-30 определяли на анализаторе Gemini VII 2390 (V1.02t) фирмы Micromeritics по стандартной методике. Перед анализом образцы вакуумировали при 110°C в течение 12 ч. Характеристики пористой структуры рассчитывали с использованием стандартного программного обеспечения. Изотерму адсорбции–десорбции азота снимали при температуре 77 К. Удельные поверхности образцов рассчитывали по модели БЭТ (Брунауэра–Эммета–Тэллера).

Химический состав катализаторов определяли с использованием оборудования центра коллективного пользования «Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии». Содержание азота в носителях устанавливали методом элементного анализа на CHNS-анализаторе Thermo Flash 2000. Содержание Mo определяли при помощи атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИП) на спектрометре ICPE-9000 (SHIMADZU), а также при помощи рентгеноспектрального флуоресцентного анализа (РСФА) с использованием рентгенофлуоресцентного волнового спектрометра ARL Perform'X (Thermo Fisher Scientific, США). Для

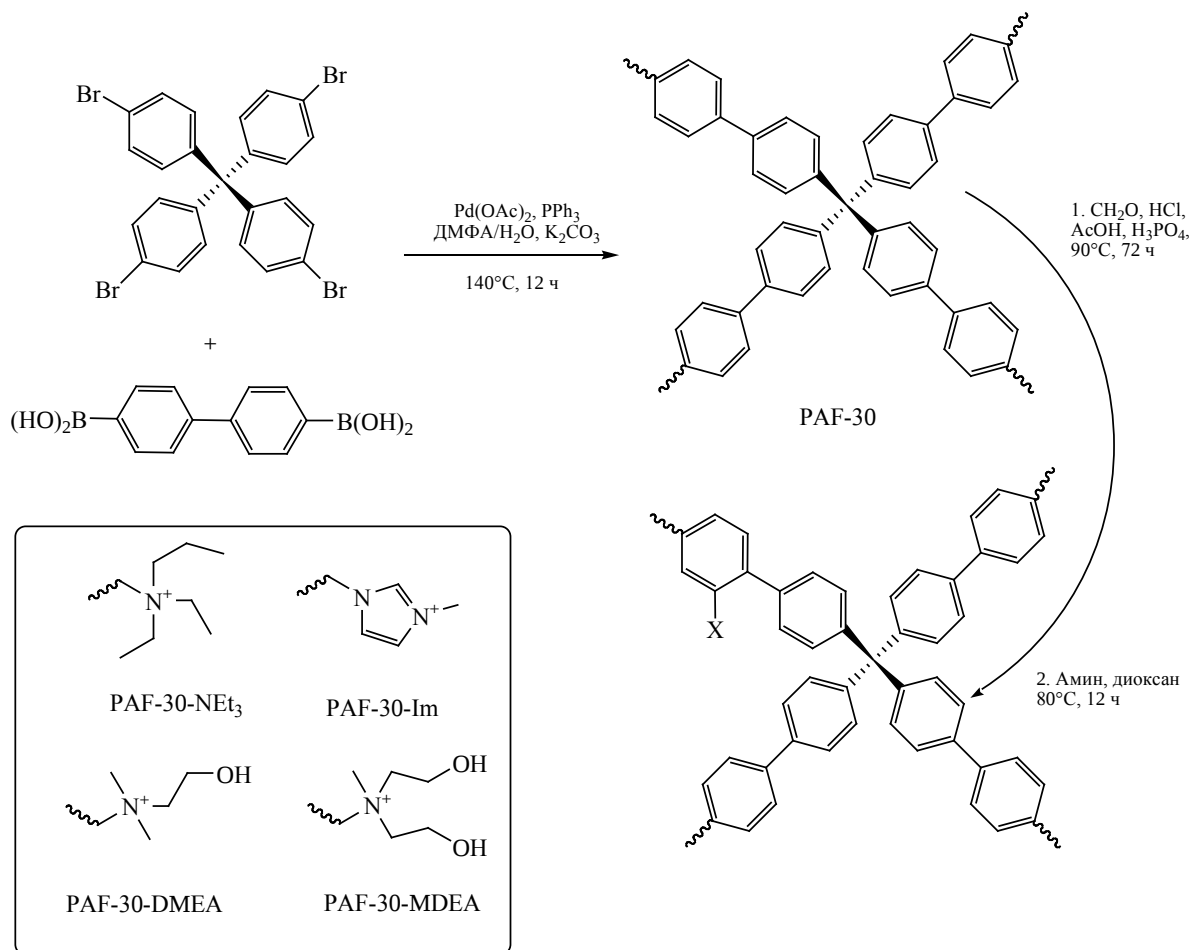


Рис. 1. Схема синтеза носителей на основе пористого ароматического каркаса PAF-30, где X – анионообменная группа.

этого порошкообразные пробы прессовали в таблетки на подложке из борной кислоты и накрывали лавсановой пленкой, которую прижимали оправой в виде кольца к кювете.

ИК-спектры регистрировали с использованием ИК-Фурье спектрометра марки Nicolet IR200 в диапазоне $500\text{--}4000\text{ см}^{-1}$. Образцы таблетировали в бромиде калия (2 мас. %).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В данной работе в качестве носителей для молибденосодержащих катализаторов были использованы пористые ароматические каркасы, модифицированные анионообменными группами на основе органических солей аммония. Основа данных носителей – каркас PAF-30, синтез которого осуществ-

ляли с помощью реакции Сузуки, в структуру которого сначала вводили хлорметильные группы, а затем проводили реакцию кватернизации с азотсодержащими соединениями (рис. 1). В результате этого было получено четыре носителя с закрепленными анионообменными группами: PAF-30-NEt₃, PAF-30-MDEA, PAF-30-DMEA, PAF-30-Im, содержащих фрагменты кватернизованных аминов – соответственно, триэтиламина, метилдиэтаноламина, димилэтаноламина, и N-метилимидазола.

Пористость модифицированных носителей, определенная по низкотемпературной адсорбции азота, приведена в табл. 1. Показано, что исходный носитель PAF-30 обладает удельной площадью поверхности $569\text{ м}^2/\text{г}$, а модификация его структуры азотсодержащими группами приводит к уменьше-

Таблица 1. Площадь поверхности модифицированных носителей

Носитель	Площадь поверхности, м ² /г
Исходный PAF-30	569
PAF-30-NEt ₃	405
PAF-30-MDEA	272
PAF-30-DMEA	351
PAF-30-Im	390

нию значений площади. Интересно отметить, что размер всех вводимых групп сопоставимый, но при этом наибольшее уменьшение пористости происходит в случае присоединения к носителю этаноламинов – наиболее полярных из применяемых аминов. Одно из возможных объяснений данного явления заключается в образовании внутри пор водородных связей между группами –ОН этаноламинов, что приводит к уменьшению доступного для адсорбции азота пространства.

По данным элементного анализа (табл. 2), во всех катализаторах содержание азота сопоставимо и составляет 0.8–1.1 мас. %, за исключением носителя PAF-30-Im, для которого более высокое содержание азота 1.6 мас. % обусловлено наличием двух атомов азота в молекуле имидазола. Катализаторы на основе синтезированных носителей содержат от 0.4–0.6 ммоль Мо в 1 г катализатора, или 4–6 мас. % Мо, что в 1.5–2 раза меньше концентрации азота в исходных носителях. По данным РСФА, остаточное содержание хлора в катализаторах составляет менее 0.1%, исходя из чего можно судить о полноте протекания процесса обмена.

Введение молибдат-ионов в носители также было доказано при помощи метода ИК-спектроскопии (рис. 2). В спектрах всех четырех катали-

заторов наблюдается появление новых полос поглощения с максимумами около 956 и 908 см⁻¹, соответствующих колебаниям связей Мо=О в молибдат-ионе [33].

Изучение параметров реакции окисления ДБТ. Перед исследованием закономерностей окисления в присутствии синтезированных катализаторов проводили изучение влияния конверсии ДБТ от скорости перемешивания. Согласно предварительным результатам при скорости перемешивания более 650 об/мин достигается равномерное образование суспензии, способствующей улучшению контакта фаз. Дальнейшее увеличение числа оборотов не привело к повышению конверсии субстрата (рис. 3). Это означает, что при достижении скорости перемешивания не менее 650 об/мин удастся минимизировать диффузионные ограничения и изучать протекание реакции в кинетической области.

Активность синтезированных молибденосодержащих катализаторов в окислении модельной смеси. Исследование зависимости конверсии СС в реакции окисления от природы катализатора проводили на примере конверсии ДБТ как в присутствии молибденосодержащих катализаторов, так и модифицированных носителей, не содержащих атомы переходного металла. Как видно из табл. 3, наибольшую активность проявили катализаторы, содержащие триэтиламин и N-метилимидазол в качестве катион-формирующих фрагментов, что, по-видимому, может быть следствием более развитой поверхности. В то же время образцы, содержащие фрагменты димилэтанолamina и метилдиэтанолamina, обладают сравнительно низкой активностью, что может быть обусловлено межмолекулярными взаимодействиями между гидроксильными группами аминоспиртов и пероксидом

Таблица 2. Содержание азота, молибдена и хлора в катализаторах

Образец	Содержание азота*		Содержание молибдена**		Остаточное содержание Cl, мас. %***
	мас. %	ммоль/г	мас. %	ммоль/г	
Mo/PAF-30-NEt ₃	0.81	0.58	4.1	0.43	0.03
Mo/PAF-30-MDEA	1.13	0.81	3.7	0.39	0.05
Mo/PAF-30-DMEA	0.96	0.69	4.2	0.44	0.04
Mo/PAF-30-Im	1.58	1.13	3.8	0.40	0.04

* В исходных носителях. ** По данным АЭС-ИСП. *** Исходя из соотношения Мо/Cl по данным РСФА.

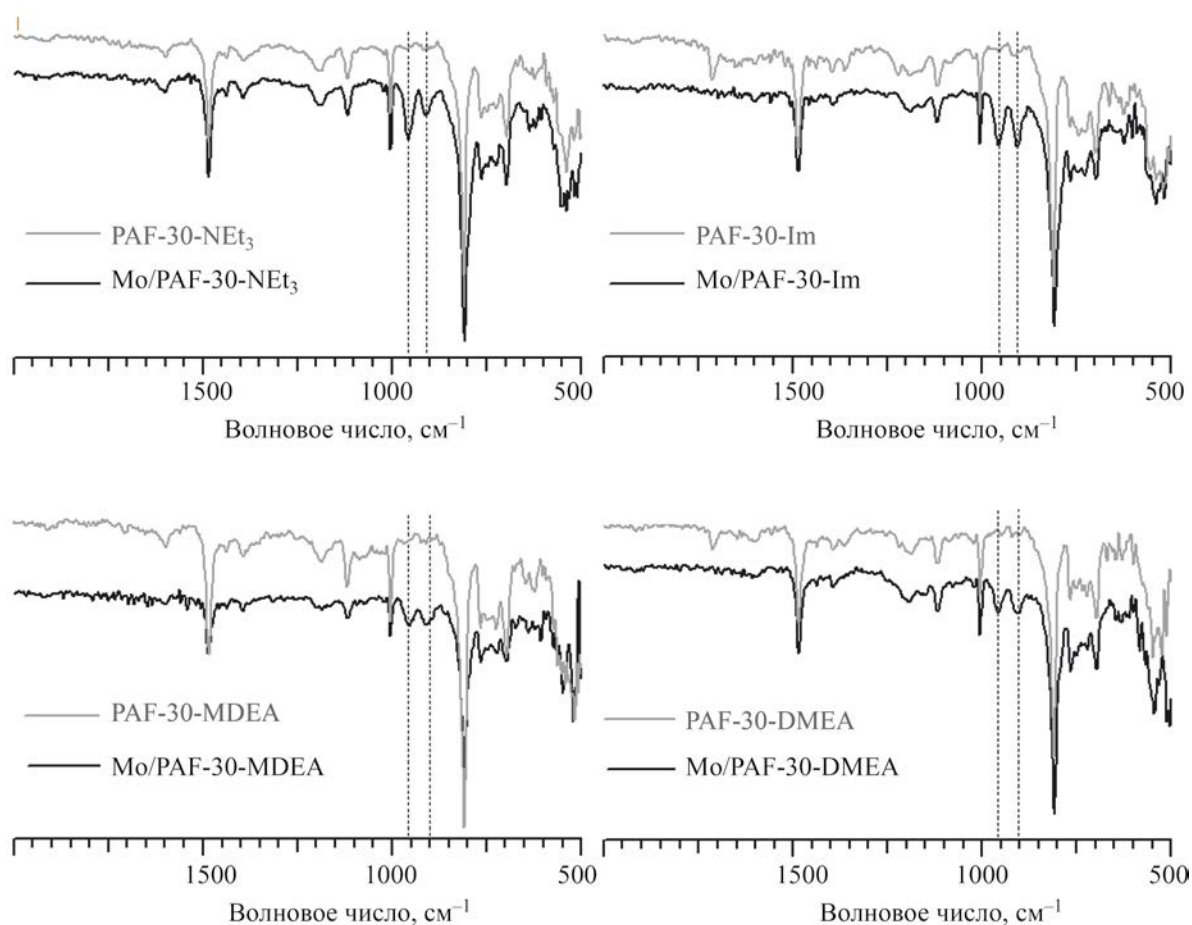


Рис. 2. ИК-спектры модифицированных носителей PAF-30-NEt₃, PAF-30-MDEA, PAF-30-DMEA, PAF-30-Im и молибден-содержащих катализаторов на их основе.

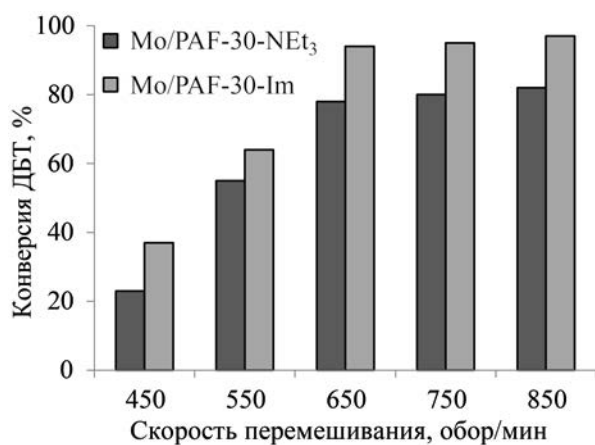


Рис. 3. Зависимость конверсии ДБТ в присутствии катализаторов Mo/PAF-30-NEt₃ и Mo/PAF-30-Im от скорости перемешивания реакционной смеси. Условия окисления: H₂O₂:S = 6:1, мол.; 40°C; 60 мин; ω(кат.) = 0.5 мас. % (Mo:S = 1:8, мол.).

водорода, затрудняющих диффузию неполярных молекул субстрата к поверхности катализатора. В связи с этим в дальнейшей работе для изучения закономерностей окисления ДБТ были использованы два типа катализатора: Mo/PAF-30-NEt₃ и Mo/PAF-30-Im. Следует отметить, что модифицированные пористые ароматические каркасы, не содержащие атомы молибдена, не проявляют активности в окислении сернистых соединений, а незначительная конверсия ДБТ, не превышающая 12%, в основном связана с адсорбцией субстрата на поверхности PAF-30.

В присутствии наиболее активных катализаторов было проведено изучение зависимости конверсии ДБТ от времени и температуры окисления. Как видно из рис. 4, в присутствии Mo/PAF-30-Im, так и Mo/PAF-30-NEt₃, реакция окисления начинает про-

Таблица 3. Влияние природы модифицированного носителя и катализатора на конверсию ДБТ. Условия окисления: $\text{H}_2\text{O}_2:\text{S} = 6:1$, мол; 60°C ; 60 мин; $\omega(\text{кат.}) = 0.5$ мас. % ($\text{Mo}:\text{S} = 1:8$, мол.)

Модифицированный носитель	Конверсия ДБТ, %	Катализатор	Конверсия ДБТ, %
PAF-30- NEt_3	9	Mo/PAF-30- NEt_3	100
PAF-30-MDEA	7	Mo/PAF-30-MDEA	68
PAF-30-DMEA	5	Mo/PAF-30-DMEA	47
PAF-30-Im	12	Mo/PAF-30-Im	100

текать уже при комнатной температуре. В течение 120 мин без нагревания удается достичь более 40% конверсии в присутствии обоих катализаторов; при этом нагрев до 60°C позволяет достигнуть исчерпывающего удаления ДБТ уже через 60 мин.

Поскольку для полного окисления ДБТ необходим двукратный избыток пероксида водорода

по стехиометрии, была исследована возможность снижения количества используемого окислителя в присутствии катализатора Mo/PAF-30- NEt_3 (рис. 5а). При снижении мольного соотношения пероксида водорода : сера с 6:1 до 4:1 наблюдается незначительное падение конверсии ДБТ; однако при дальнейшем уменьшении до мольного соотно-

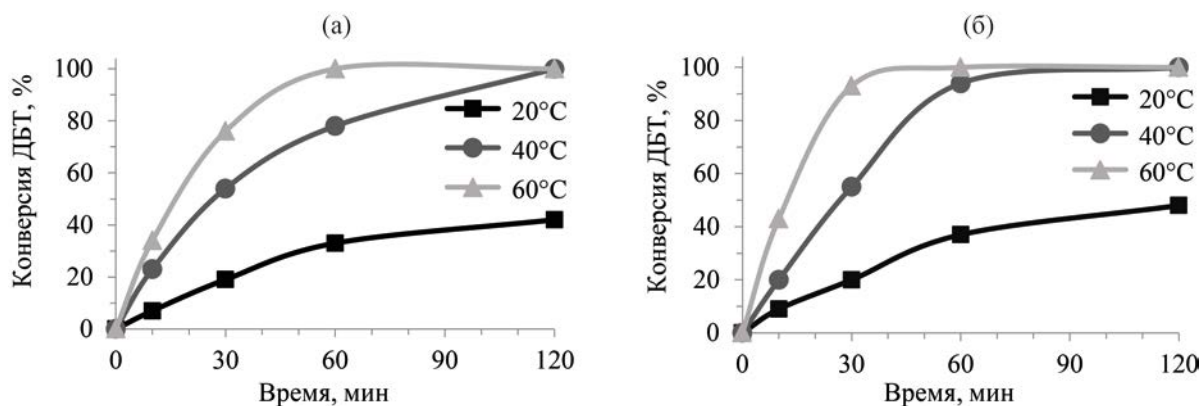


Рис. 4. Зависимость величины конверсии ДБТ в реакции окисления от температуры и времени реакции в присутствии катализаторов Mo/PAF-30- NEt_3 (а) и Mo/PAF-30-Im (б). Условия окисления: $\text{H}_2\text{O}_2:\text{S} = 6:1$ мол.; $\omega(\text{кат.}) = 0.5$ мас. % ($\text{Mo}:\text{S} = 1:8$, мол.).

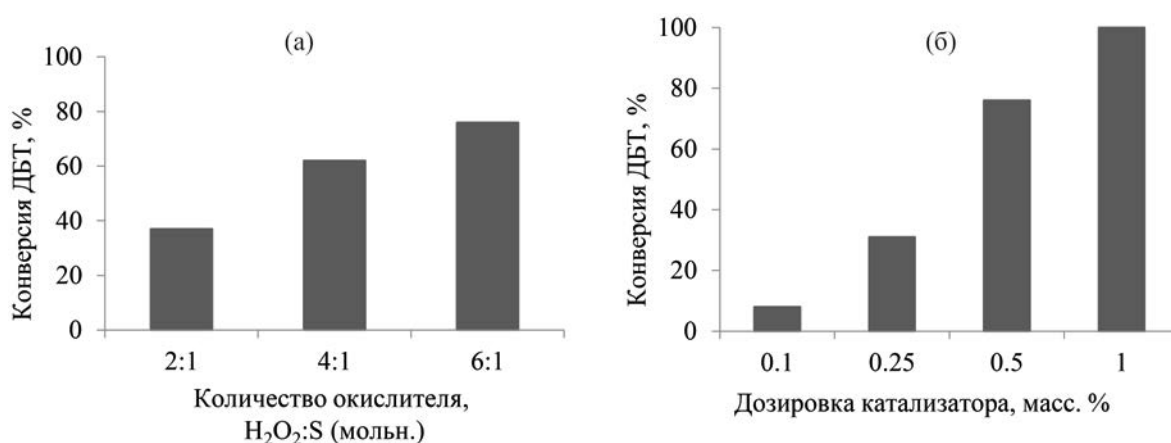


Рис. 5. Зависимость конверсии ДБТ от количества окислителя (а) и катализатора (б). Условия опыта: 60°C ; 30 мин; $\omega(\text{кат.}) = 0.5$ мас. % ($\text{Mo}:\text{S} = 1:8$, мол.); катализатор – Mo/PAF-30- NEt_3 .

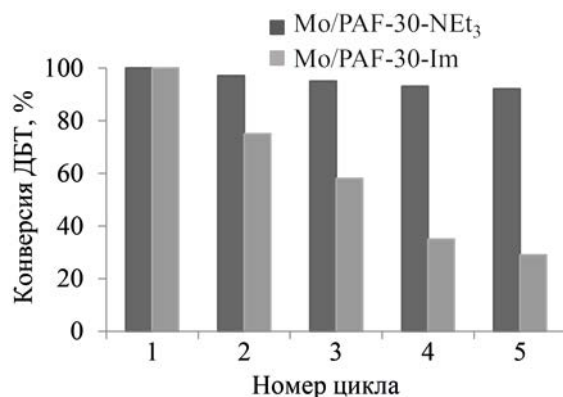


Рис. 6. Зависимость конверсии ДБТ в реакции окисления от количества рециклов. Условия окисления: $\text{H}_2\text{O}_2\text{:S} = 6\text{:}1$, мол.; 60°C ; 60 мин; $\omega(\text{кат.}) = 1$ мас. % ($\text{Mo:S} = 1\text{:}4$, мол.).

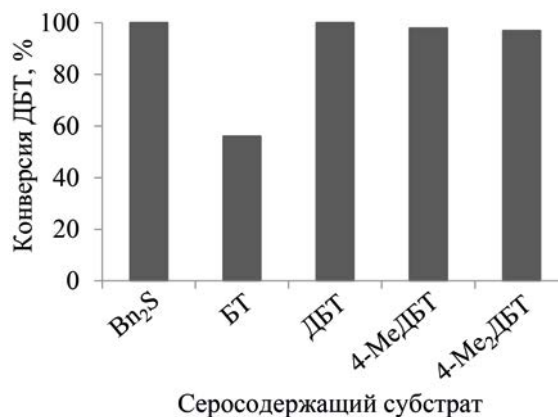


Рис. 7. Окисление сернистых соединений различных классов. Условия окисления: $\text{H}_2\text{O}_2\text{:S} = 6\text{:}1$, мол.; 60°C ; 60 мин; $\omega(\text{кат.}) = 1$ мас. % ($\text{Mo:S} = 1\text{:}4$, мол.), катализатор – Mo/PAF-30-NEt_3 .

шения до 2:1 происходит довольно резкое снижение конверсии субстрата, что может быть связано со снижением скорости реакции окисления вследствие снижения концентрации окислителя и, соответственно, уменьшения концентрации образующихся пероксокомплексов.

Варьирование количества молибденсодержащего катализатора Mo/PAF-30-NEt_3 представлено на рис. 5б. Экспериментальные данные показывают, что уменьшение количества катализатора отрицательно сказывается на окислительном процессе и, соответственно, на конверсии ДБТ. Прежде всего это может быть связано с уменьшением площади контакта катализатора с модельной смесью, а также со снижением концентрации образующихся пероксокомплексов [34]. Также обнаружено, что 100%-ная конверсия ДБТ при дозировке катализатора 1 мас. % достигается за 30 мин реакции.

Важное преимущество гетерогенных катализаторов – возможность их многократного повторного использования и регенерации. После реакции катализаторы отделяли от реакционной смеси и сушили в токе воздуха. Как видно из рис. 6, эффективность использования катализатора Mo/PAF-30-NEt_3 сохраняется на протяжении 5 циклов без значительной потери активности. Однако для другого типа катализатора Mo/PAF-30-Im наблюдается снижение конверсии ДБТ уже после второго цикла использования вплоть до практи-

чески полной дезактивации на пятом цикле. Это, предположительно, может быть связано с вымыванием каталитически активных центров на основе молибдена, иммобилизованных на поверхности пористого носителя путем электростатического взаимодействия.

Данное предположение хорошо согласуется с результатами элементного анализа катализаторов до и после реакции окисления, что демонстрирует различную силу связывания металла с каркасом PAF-30, модифицированного катионными фрагментами различной природы (табл. 4).

Окисление сернистых соединений различных классов. Поскольку СС нефтяных фракций представлены большим количеством разнообразных субстратов, была исследована возможность окисления их различных классов в присутствии катализатора Mo/PAF-30-NEt_3 , который обладает не только высокой активностью в реакции окисления ДБТ, но и демонстрирует высокую стабильность на протяжении по крайней мере 5 циклов повторного использования (рис. 7). Окисление проводили в присутствии шестикратного избытка пероксида водорода при температуре 60°C .

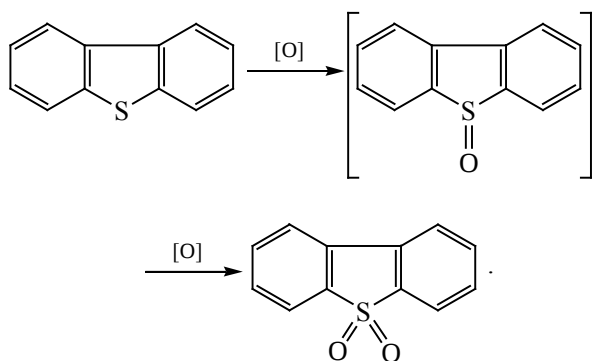
Окисление СС различных классов показало, что наиболее трудным при окислительном обессеривании является удаление бензотиофена. Вероятно, легкое окисление дибензотиофена и его производных в сравнении с бензотиофеном связано с более

Таблица 4. Результаты элементного анализа катализаторов до и после реакции окисления

Катализатор	Фактическое содержание Мо, мас. %	
	Мо/PAF-30-NEt ₃	Мо/PAF-30-Im
Свежеприготовленный	4.1	3.8
Отработанный (после 5 цикла)	4.0	1.5

высокой электронной плотностью на атоме серы с присоединенными ароматическими кольцами, богатыми электронами, что благоприятствует механизму электрофильного присоединения для окисления серы [35].

Окисление сернистых соединений проходит через образование промежуточного продукта – сульфоксида – с последующим окислением до сульфона по следующей схеме реакции:



Согласно литературным данным, окисление сульфоксидов до сульфонов идет со значительно большими скоростями, чем образование сульфоксидов, поэтому порядок реакций окисления ДБТ был принят псевдо-первый [36, 37]. Линейный участок кинетической кривой был выбран для расчета константы скорости при 20, 40 и 60°C. Порядок реакции подтвержден графически в координатах «ln(C₀/C) – время». Как показано на рис. 8, линейная зависимость подтверждает первый порядок реакции. Для расчета кинетических параметров окисления ДБТ были выбраны два катализатора Мо/PAF-30-NEt₃ и Мо/PAF-30-Im.

Опираясь на формулы: $-\frac{dc}{c} = kdt$ и $\ln \frac{C_0}{C_t} = kt$, экспериментальные данные были нанесены на график в координатах «ln(C₀/C) – время, мин⁻¹», где C₀ и C – начальная и текущая концентрации ДБТ, соответственно. Рассчитанные константы скорости реакции для температур 20, 40 и 60°C составляли 0.0067, 0.025 и 0.046 мин⁻¹ для катализатора

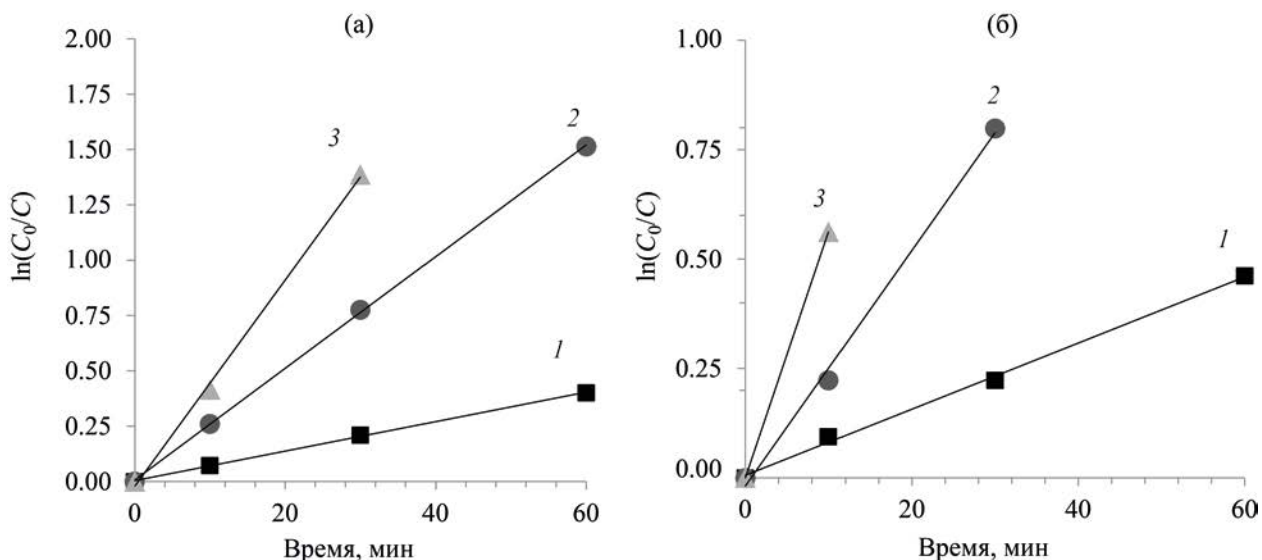


Рис. 8. Кинетические кривые окисления ДБТ в присутствии катализаторов Мо/PAF-30-NEt₃ (а) и Мо/PAF-30-Im (б) для разных температур, °C: 20 (1), 40 (2) и 60 (3).

Mo/PAF-30-NEt₃ и 0.0076, 0.027 и 0.056 мин⁻¹ для Mo/PAF-30-Im, соответственно.

Энергия активации для окисления ДБТ была рассчитана по уравнению Аррениуса:

$$\ln k = -\frac{E_a}{R} \frac{1}{T} + \ln A,$$

где E_a – энергия активации (кДж/моль), R – универсальная газовая постоянная (8.314×10^{-3} кДж/моль·К), T – температура (К) и A – предэкспоненциальный коэффициент. Исходя из полученных констант скорости реакции, энергия активации окисления ДБТ в присутствии катализаторов Mo/PAF-30-NEt₃ и Mo/PAF-30-Im составила 39.6 и 40.7 кДж/моль, соответственно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате работы были синтезированы новые молибденсодержащие катализаторы на основе PAF-30, используемого в качестве гидрофобного носителя, для процесса окисления модельных смесей сернистых соединений. Носитель модифицировали различными азотсодержащими фрагментами для закрепления молибдат-иона посредством образования ионной связи. Состав и структура полученного катализатора доказаны рядом физико-химических исследований. Подобраны оптимальные условия окислительного обессеривания модельного топлива, содержащего различные классы сернистых соединений: H₂O₂:S = 6:1 (мольн.); 60°C; 60 мин; катализатор – Mo/PAF-30-NEt₃. Показано, что катализатор на основе PAF-30-NEt₃ работает в течение пяти циклов без значительной потери активности.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-79-10044, <https://rscf.ru/project/22-79-10044/>.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Акопян Аргам Виликович, доцент, к.х.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6386-0006>

Есева Екатерина Андреевна, науч. сотр., к.х.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7538-9012>

Лукашов Максим Олегович, техник, ORCID:
<https://orcid.org/0000-0002-4656-6232>

Куликов Леонид Андреевич, ст. науч. сотр.,
к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7665-5404>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Filippis P.D., Scarsella M.* Oxidative desulfurization: oxidation reactivity of sulfur compounds in different organic matrixes // *Energy & Fuels*. 2003. V. 17. № 6. P. 1452–1455. <https://doi.org/10.1021/ef0202539>
2. *Рудякова Е.В.* Система оценки качества топлива, масел и специальных жидкостей. Иркутск: Изд-во Иркутского гос. техн. университета, 2013. 56 с.
3. *Kilanowski D.R., Teeuwen H., Beer V.H.J., Gates B.C., Schuit G.C.A., Kwart H.* Hydrodesulfurization of thiophene, benzothiophene, dibenzothiophene, and related compounds catalyzed by sulfided CoO-MoO₃/γ-Al₂O₃: low-pressure reactivity studies // *J. of Catalysis*. 1978. V. 55. № 2. P. 129–137. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(78\)90199-9](https://doi.org/10.1016/0021-9517(78)90199-9)
4. *Ghubayra R., Nuttall C., Hodgkiss S., Craven M., Kozhevnikova E.F., Kozhevnikov I.V.* Oxidative desulfurization of model diesel fuel catalyzed by carbon-supported heteropoly acids // *App. Catal. B: Environ.* 2019. V. 253. P. 309–316. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.04.063>
5. *Lin L., Hong L., Jianhua Q., Jinjuan X.* Progress in the technology for desulfurization of crude oil // *China Petr. Proces. Petrochem. Tech.* 2010. V. 12. № 4. P. 1–6.
6. *Babich I.V., Moulijn J.A.* Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review // *Fuel*. 2003. V. 82. № 6. P. 607–631. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(02\)00324-1](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(02)00324-1)
7. *Гриднева Е.С.* Десульфурация нефтепродуктов под действием ультразвука. Автореф. дис. канд. техн. наук (05.17.08). Московский гос. ун-тет инженерной экологии (МГУИЭ). М., 2010. 28 с.
8. *Chica A., Corma A., Domine M.E.* Catalytic oxidative desulfurization (ODS) of diesel fuel on a continuous fixed-bed reactor // *J. of Catalysis*. 2006. V. 242. № 2. P. 299–308. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2006.06.013>
9. *Otsuki S., Nonaka T., Takashima N., Qian W., Ishihara A., Imai T., Kabe T.* Oxidative desulfurization of light gas oil and vacuum gas oil by oxidation and solvent extraction //

- Energy & Fuels. 2000. V. 14. № 6. P. 1232–1239. <https://doi.org/10.1021/ef000096i>
10. Mokhtar W.W., Kader A.A., Bakar A.W. Effect of transition metal oxides catalysts on oxidative desulfurization of model diesel // Fuel Proces. Tech. 2012. V. 101. P. 78–84. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.04.004>
 11. Bösmann A., Datsevich L., Jess A., Lauter A., Schmitz C., Wasserscheid P. Deep desulfurization of diesel fuel by extraction with ionic liquids // Chem. Comm. 2001. № 23. P. 2494–2495. <https://doi.org/10.1039/B108411A>
 12. Sano Y., Sugahara K., Choi K., Korai Y., Mochida I. Two-step adsorption process for deep desulfurization of diesel oil // Fuel. 2005. V. 84. № 7–8. P. 903–910. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2004.11.019>
 13. Park J.G., Chang H.K., Yi K.B., Park J., Han S., Cho S., Kim J. Reactive adsorption of sulfur compounds in diesel on nickel supported on mesoporous silica // App. Catal. B: Environ. 2008. V. 81. № 3–4. P. 244–250. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2007.12.014>
 14. Li F., Zhang Z., Feng J., Cai X., Xu P. Biodesulfurization of DBT in tetradecane and crude oil by a facultative thermophilic bacterium *Mycobacterium goodii* X₇B // J. of Biotechnology. 2007. V. 127. № 2. P. 222–228. <https://doi.org/10.1016/j.jbiotec.2006.07.002>
 15. Kareem S.A., Aribike D.S., Nwachukwu S.C.U., Latinwo G.K. Microbial desulfurization of diesel by *Desulfobacterium indolicum* // J. Environ. Sci. Eng. 2012. V. 54. № 1. P. 98–103.
 16. Komintarachat C., Trakarnpruk W. Oxidative desulfurization using polyoxometalates // Ind. Eng. Chem. Res. 2006. V. 45. № 6. P. 1853–1856. <https://doi.org/10.1021/ie051199x>
 17. Zhao P.P., Zhang M.J., Wu Y.J., Wang J. Heterogeneous selective oxidation of sulfides with H₂O₂ catalyzed by ionic liquid-based polyoxometalate salts // Ind. Eng. Chem. Res. 2012. V. 51. № 19. P. 6641–6647. <https://doi.org/10.1021/ie202232j>
 18. Ghorbani N., Moradi G. Oxidative desulfurization of model and real oil samples using Mo supported on hierarchical alumina-silica: process optimization by Box–Behnken experimental design // Chinese J. Chem. Eng. 2019. V. 27. № 11. P. 2759–2770. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2019.01.037>
 19. Рахманов Э.В., Тараканова А.В., Валиева Т., Акопян А.В., Анисимов А.В. Окислительное обессеривание дизельной фракции пероксидом водорода в присутствии катализаторов на основе переходных металлов // Нефтехимия. 2014. Т. 54. № 1. С. 49–51. <https://doi.org/10.7868/S0028242114010110> [Rakhmanov E.V., Tarakanova A.V., Valieva T., Akopyan A.V., Litvinova V.V., Maksimov A.L., Anisimov A.V., Vakarin S.V., Semerikova O.L., Zaikov Yu.P. Oxidative desulfurization of diesel fraction with hydrogen peroxide in the presence of catalysts based on transition metals // Petrol. Chemistry. 2014. V. 54. № 1. P. 48–50. <https://doi.org/10.1134/S0965544114010101>]
 20. Акопян А.В., Домашкин А.А., Поликарпова П.Д., Тараканова А.В., Анисимов А.В., Караханов Э.А. Пероксидное окислительное обессеривание негидроочищенного вакуумного газойля // Химическая технология. 2017. Т. 18. № 12. С. 545–548. <https://doi.org/10.1134/S0040579518050020>
 21. Garcia-Gutierrez J.L., Fuentes G.A., Hernandez-Teran M.E., Garcia P., Murrieta-Guevara F., Jimenez-Cruz F. Ultra-deep oxidative desulfurization of diesel fuel by the Mo/Al₂O₃-H₂O₂ system: the effect of system parameters on catalytic activity // App. Catal. A: Gen. 2008. V. 334. № 1–2. P. 366–373. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2007.10.024>
 22. Sundararaman R., Song C. Catalytic oxidative desulfurization of diesel fuels using air in a two-step approach // Ind. Eng. Chem. Res. 2014. V. 53. № 5. P. 1890–1899. <https://doi.org/10.1021/ie403445f>
 23. Sikarwar P., Kumar U.K.A., Gosu V., Subbaramaiah V. Catalytic oxidative desulfurization of DBT using green catalyst (Mo/MCM-41) derived from coal fly ash // J. Environ. Chem. Eng. 2018. V. 6. № 2. P. 1736–1744. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.02.021>
 24. Akopyan A.V., Polikarpova P.D., Arzyaeva N.V., Anisimov A.V., Maslova O.V., Senko O.V., Efremenko E.N. Model fuel oxidation in the presence of molybdenum-containing catalysts based on SBA-15 with hydrophobic properties // ACS Omega. 2021. V. 6. № 41. P. 26932–26941. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c03267>
 25. Dadashi M., Mazloom G., Akbari A., Banisharif F. The performance of micro-meso-pore HY zeolite for supporting Mo toward oxidation of dibenzothiophene // Environ. Sci. Pol. Res. 2020. V. 27. № 24. P. 30600–30614. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-09266-2>
 26. Taghizadeh M., Mehrvarz E., Taghipour A. Polyoxometalate as an effective catalyst for the oxidative desulfurization of liquid fuels: a critical review // Rev. Chem. Eng. 2020. V. 36. № 7. P. 831–858. <https://doi.org/10.1515/revce-2018-0058>
 27. Ben T., Ren H., Ma S., Cao D., Lan J., Jing X., Wang W., Xu J., Deng F., Simmons J.M., Qiu S., Zhu G. Targeted synthesis of a porous aromatic framework with high stability and exceptionally high surface area // Angew. Chem. Int. Ed. 2009. V. 48. № 50. P. 9457–9460. <https://doi.org/10.1002/anie.200904637>
 28. Merino E., Verde-Sesto E., Maya E.M., Corma A., Iglesias M., Sanchez F. Mono-functionalization of porous aromatic frameworks to use as compatible heterogeneous catalysts in one-pot cascade reactions // Appl. Catal. A:

- Gen. 2014. V. 469. P. 206–212. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.09.052>
29. Maximov A., Zolotukhina A., Kulikov L., Kardasheva Y., Karakhanov E. Ruthenium catalysts based on mesoporous aromatic frameworks for the hydrogenation of arenes // *Reac. Kinet. Mech. Cat.* 2016. V. 117. P. 729–743. <https://doi.org/10.1007/s11144-015-0956-7>
30. Plietzsch O., Schilling C.I., Tolev M., Nieger M., Richert C., Muller T., Brase S. Four-fold click reactions: Generation of tetrahedral methane- and adamantane-based building blocks for higher-order molecular assemblies // *Org. Biomol. Chem.* 2009. V. 7. P. 4734–4743. <https://doi.org/10.1039/B912189G>
31. Bazhenova M.A., Kulikov L.A., Bolnykh Y.S., Maksimov A.L., Karakhanov E.A. Palladium catalysts based on porous aromatic frameworks for vanillin hydrogenation: tuning the activity and selectivity by introducing functional groups // *Catal. Comm.* 2022. V. 170. P. 106486. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2022.106486>
32. Lu W., Sculley J.P., Yuan D., Krishna R., Wei Z., Zhou H. Polyamine-tethered porous polymer networks for carbon dioxide capture from flue gas // *Angewandte Chemie.* 2012. V. 51. № 30. P. 7480–7484. <https://doi.org/10.1002/anie.201202176>
33. Chen K., Xie S., Iglesia E., Bell A.T. Structure and properties of zirconia-supported molybdenum oxide catalysts for oxidative dehydrogenation of propane // *J. Catal.* 2000. V. 189. № 2. P. 421–430. <https://doi.org/10.1006/jcat.1999.2720>
34. Akopyan A., Polikarpova P., Vutolkina A., Cherednichenko K., Stytsenko V., Glotov A. Natural clay nanotube supported Mo and W catalysts for exhaustive oxidative desulfurization of model fuels // *Pure Appl. Chem.* 2021. V. 93. № 2. P. 231–241. <https://doi.org/10.1515/pac-2020-0901>
35. Houde S., Lancelot C., Blanchard P., Poinel L., Lamonier C. Oxidative desulfurization of heavy oils with high sulfur content: a review // *Catalysts.* 2018. V. 8. № 9. P. 344–369. <https://doi.org/10.3390/catal8090344>
36. Jiang W., Dong L., Liu W., Guo T., Li H.P., Zhang M., Zhu W.S., Li H.M. Designing multifunctional SO₃H-based polyoxometalate catalysts for oxidative desulfurization in acid deep eutectic solvents // *RSC Advances.* 2017. V. 7. P. 55318–55325. <https://doi.org/10.1039/c7ra10125b>
37. Zhu W.S.A., Li H.M., Gu Q.Q., Wu P.W., Zhu G.P., Yan Y.S., Chen G.Y. Kinetics and mechanism for oxidative desulfurization of fuels catalyzed by peroxo-molybdenum amino acid complexes in water-immiscible ionic liquids // *J. of Molecular Catalysis A: Chemical.* 2011. V. 336. P. 16–22. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2010.12.003>

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА ЧАСТИЦ НА АКТИВНОСТЬ ЦЕОЛИТА H-MFI В ЖИДКОФАЗНОЙ КОНДЕНСАЦИИ ПРОПЕНА С ФОРМАЛЬДЕГИДОМ

© 2023 г. С. П. Беденко^{1,*}, А. А. Мукушева^{1,2}, В. В. Малявин¹, К. И. Дементьев¹

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

² РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, Москва, 119991 Россия

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

Поступила в редакцию 6 июля 2022 г.

После доработки 16 октября 2022 г.

Принята к печати 1 ноября 2022 г.

Исследована активность катализаторов H-MFI, модифицированных методом «top-down» в жидкофазной Принса реакции между пропеном и формальдегидом. С помощью анализа физико-химических характеристик катализатора показано, что его измельчение приводит к снижению удельной поверхности и изменению соотношения микро- и мезопор в образце. Установлено, что снижение размера зерна приводит к увеличению скорости начального превращения субстрата, а также к снижению диффузионных ограничений, накладываемых на систему. В то же время обработка способствует изменению состава продуктов в сторону увеличения доли побочных. Полученные кинетические кривые проанализированы, предложены уравнения, учитывающие дезактивацию катализатора. Показано, что как скорость реакции, так и скорость дезактивации увеличивается пропорционально дисперсности цеолита, причем дезактивация образца более чувствительна к размеру частиц.

Ключевые слова: Принса реакция, кинетика, пропилен, формальдегид, цеолит H-MFI, размер катализатора

DOI: 10.31857/S0028242123010033, **EDN:** TXBBOF

Бута-1,3-диен относят к наиболее востребованным полупродуктам нефтехимического синтеза, применяемым для получения различных полимерных материалов [1, 2]. В настоящее время его мировое производство оценивается в 14.5 млн т/год, а основным методом получения является пиролиз нефти (около 95% от всего произведенного продукта) [3, 4]. Выход бута-1,3-диена в этом процессе не превышает 5%, что не позволяет в полной мере удовлетворить растущие потребности рынка. Решением проблемы могут стать альтернативные методы целенаправленного (*on purpose*) получения бута-1,3-диена.

К одному из наиболее перспективных альтернативных процессов относят двухстадийную технологию, основанную на Принса реакции [1]. Высокий потенциал процесса обусловлен легкостью его интеграции в схему химического связывания диок-

сида углерода [5]: первичный продукт его переработки – метанол – подвергается конверсии в олефины и формальдегид, в свою очередь, являющиеся сырьем для Принса реакции [6–9]. Таким образом производство бута-1,3-диена может быть основано полностью на ненефтяном сырье.

К очевидным недостаткам традиционной технологии получения диенов через Принса реакцию можно отнести применение гомогенных кислотных катализаторов, неуклонно приводящее к коррозии оборудования, образованию большого количества промывных и сточных вод [10]. Кроме того, возможность повторного использования гомогенных катализаторов ограничена. В качестве решения данной проблемы может быть рассмотрено использование цеолитных катализаторов [5]. В ранних работах Е. Dumitriu [11–14] показана высокая перспективность использования цеолитов в

проточных реакторах, а в работах [15–19] – применения катализаторов данного типа в трехфазных системах. Сложность контроля селективности процесса в присутствии гетерогенных катализаторов является главным недостатком.

В работе [19] нами были изучены кинетические закономерности конденсации пропена с формальдегидом в присутствии цеолитов H-MFI и H-BEA. Для обоих цеолитов было отмечено сильное влияние диффузии на наблюдаемые кинетические закономерности; значения фактора эффективности были близки к 1.

Для решения проблемы диффузионных ограничений при катализе цеолитами применяют различные подходы: проведение реакции в среде сверхкритических флюидов [20], увеличение доли мезопор различными пост-синтетическими методами (перекристаллизация, десилилирование, деалюминирование) [21–23], использование наноразмерных цеолитов [24, 25]. Последний способ позволяет увеличить доступность активных центров для субстрата в ходе каталитической реакции за счет увеличения внешней поверхности, что было показано для реакции каталитического крекинга в трехфазном реакторе [26]. Более детально перспективы применения данного метода описаны в обзоре [23]. Тем не менее, использование наноразмерных цеолитов, синтезированных методом «top-down» в катализе практически не изучено.

В данной работе исследованы закономерности процесса жидкофазной конденсации пропена с формальдегидом по Принсу, а также исследовано влияние размера частиц катализатора на кинетику реакции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве катализаторов был использован цеолит ИК-17-1, производства ОАО «НЗХК» (структурный тип MFI, Si/Al = 15) в аммонийной форме. Для перевода в протонную форму перед экспериментом образцы цеолита прокаливали в токе воздуха при 500°C в течение 12 ч. Размер частиц цеолитных порошков определяли методом динамического светорассеивания (DLS) [26]: 15 мг цеолитного порошка диспергировали в 1.5–2.0 мл *n*-гексадекана (Sigma Aldrich) в присутствии 1% SPAN-80, после чего дисперсию обрабатывали на ультразвуковой

ванне P30H (Elmasonic) в течение 20 мин с частотой 80 кГц и мощностью 100 Вт. Полученную дисперсию анализировали на Zetasizer NanoZS (Malvern) с гелий-неоновым лазером ($\lambda = 633$ нм) для определения размера частиц. Измельчение катализатора осуществляли на шаровой мельнице HDDM-01 (Union Processes) объемом 1400 мл с постоянной загрузкой катализатора и мощностью, используя дистиллированную воду в качестве жидкой фазой. Согласно [23], размельчение в жидкой фазе позволяет получать образцы в высокой дисперсностью при относительно высокой степени кристалличности по сравнению с сухим измельчением. Для получения образцов различного размера варьировали объем (от 190 до 500 см³) и размер бисера (от 0.2 до 5.0 мм), а также время размола (от 1 до 4 ч). По окончании размола из емкости извлекали суспензию цеолита. Полученные образцы отделяли от бисера на ситах, затем высушивали при 120°C в течение 3 ч, затем прокаливали при 550°C в течение 4 ч.

Удельную поверхность и объем пор анализировали методом низкотемпературной адсорбции азота с помощью Belsorp Mini X (Microtrac). Для оценки удельной поверхности использовали метод БЭТ, для оценки объема мезопор – метод *t*-plot, а для мезопор – ВЖН.

Сканирующую электронную микроскопию (СЭМ) проводили с помощью микроскопа NVision 40 (CarlZeiss) при ускоряющем напряжении 1 кВ. Степень кристалличности *K* оценивали с помощью порошковой рентгеновской дифракции (РФА) на рентгеновском дифрактометре Rotaflex RU-200 (Rigaku) с вращающимся медным анодом ($\lambda = 0.1542$ нм).

Исследования активности проводили в автоклавном реакторе из нержавеющей стали объемом 50 мл при перемешивании 600 об/мин. Кинетические данные получали аналогично [19]. Перед проведением эксперимента в автоклав помещали навеску катализатора (0.25 г), параформа (1.0 г) и 1,4-диоксан в качестве растворителя (оба Acros Organics, extra pure); затем автоклав закрывали, продували инертным газом для удаления воздуха, после чего заполняли необходимым количеством пропилена (6.5 г). Время реакции варьировали в диапазоне 0.25–2.0 ч. Температуру поддерживали постоянно на уровне 150°C. Отбор пробы осуществляли каждый 0.25 ч (15 мин); пробу анализировали с

Таблица 1. Физико-химические характеристики катализатора

$K^a, \%$	Условия			$d, \text{нм}$	$S_{\text{уд}}, \text{м}^2/\text{г}$	$S_{\text{микро}}, \text{м}^2/\text{г}$	$S_{\text{мезо}}, \text{м}^2/\text{г}$	$V_{\text{микро}}, \text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{мезо}}, \text{см}^3/\text{г}$
	$V_{\text{бисера}}, \text{см}^3$	$d_{\text{бисера}}, \text{мм}$	$t, \text{ч}$						
100.0 ^б	—	—	—	1200	346	303	43	0.14	0.06
99.5	250	0.2	1	450	332	303	42	0.12	0.14
82.0	250	5	4	300	339	303	36	0.08	0.14
75.0	250	0.25	2	200	269	226	43	0.10	0.30
40.0	250	1	2	200	183	120	63	0.05	0.42
26.0	500	1	2	200	151	84	67	0.03	0.40

^a Степень кристалличности катализатора.^б Исходный цеолит H-MFI.

помощью газового хроматографа Кристалл 2000М (Хроматэк) на капиллярной колонке с фазой SE-54 (50 м, 0.32 мм) и пламенно-ионизационным детектором. Анализ полученных данных проводили с применением программного комплекса Statistica 12 и средств Microsoft Excel с определением материального баланса каждой точки эксперимента.

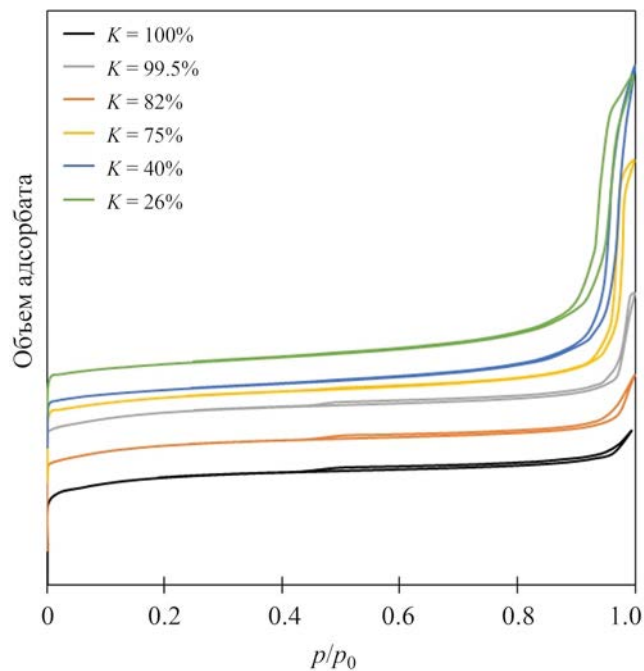
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Физико-химические характеристики образцов. Для получения образцов с разным размером частиц варьировали параметры обработки образца. Контроль степени кристалличности проводили с помощью РФА, а контроль размера частиц с помощью DLS. Как видно из представленных в табл. 1 данных, уменьшение размера частиц цеолита менее 450 нм приводит к заметному снижению степени кристалличности (K). Поскольку обработка исходного образца обычно вызывает значительные изменения его структурных и поверхностных свойств, исходный цеолит и образцы, полученные после его измельчения, были исследованы с помощью метода низкотемпературной адсорбции азота.

На рис. 1 показаны изотермы адсорбции–десорбции для образцов: все изотермы относятся к типу I по классификации IUPAC с петлями гистерезиса типа H3 [27]. Данный тип характерен для микропористых материалов, таких как цеолиты и активированные угли. Петля гистерезиса между ветвями адсорбции и десорбции вызвана капиллярной конденсацией адсорбата в мезо- и макропорах, наличие которых в изученных образцах связано с дефектами кристаллической структуры, возникаю-

щих в ходе синтеза, а также может быть связано с капиллярной конденсацией между наноразмерными частицами катализатора. Как видно на рис. 1, снижение степени кристалличности вызывает увеличение петли гистерезиса.

Согласно результатам анализа изотерм, увеличение дисперсности частиц катализатора приводит к снижению удельной поверхности, что согласуется с ранее опубликованными работами [28–31]. Авторы [28] предполагают, что снижение удельной поверхности может быть вызвано блокировкой

**Рис. 1.** Изотермы низкотемпературной адсорбции–десорбции азота.

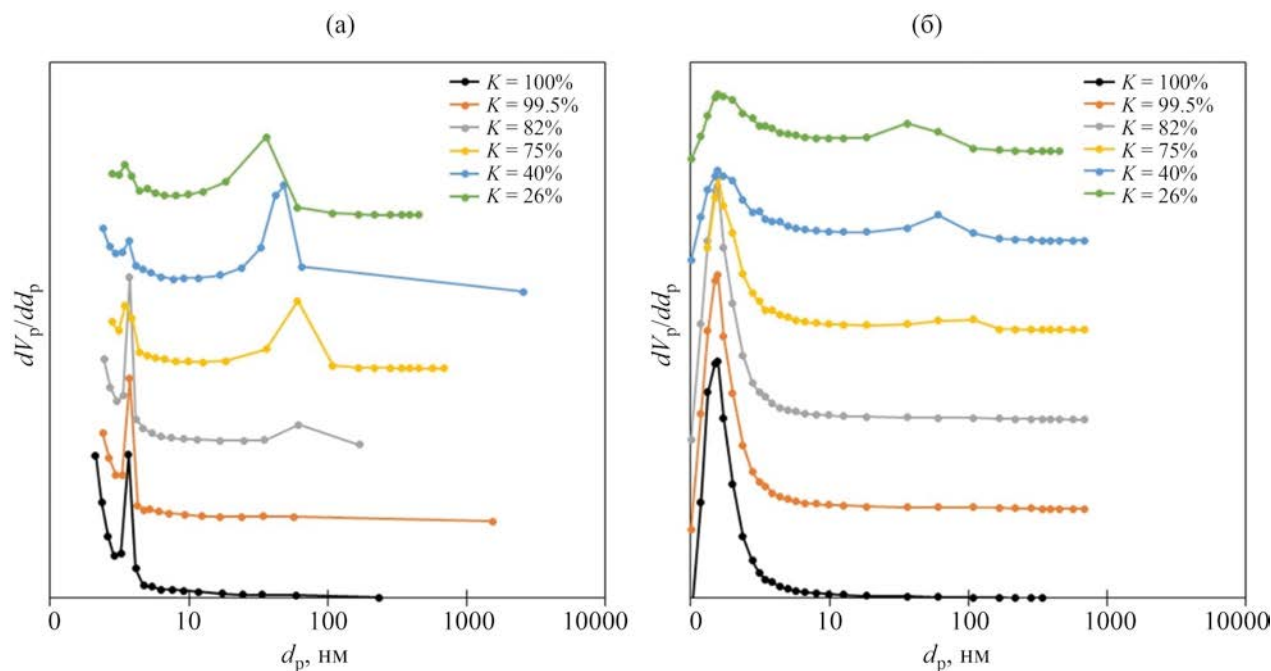


Рис. 2. Дифференциальные кривые распределения пор по размеру, полученные на «ветвях» десорбции (а) и адсорбции (б).

пор микрочастицами, образование которых происходит при измельчении образца. В то же время, аморфная часть, образованная в ходе измельчения, может просто обладать менее развитой поверхностью по сравнению с исходным цеолитом [29]. На наш взгляд, в ходе обработки происходит увеличение доли мезопор, обладающих менее развитой поверхностью ввиду геометрических особенностей (в первую очередь диаметра), что в результате приводит к значительному снижению общей удельной поверхности образцов. На рис. 2а четко прослеживается эволюция пористой структуры образца, происходящая с уменьшением размера зерна. Пик, наблюдаемый у образцов в области 3–4 нм является фантомным, происхождение которого связано в первую очередь с нестабильностью полусферического мениска при десорбции азота из пор диаметром около 4 нм, и, как следствие, резкому закрытию петли гистерезиса при $p/p_0 = 0.45$ [32], что также подтверждается формой пиков на ветви адсорбции (рис. 2б), на которой не наблюдается выраженного пика при данных диаметрах пор. Согласно [33], определение доли мезопор и их распределение следует проводить на ветви десорбции для получения более точных значений. На представленных кривых фантомный пик в этой об-

ласти уменьшается со снижением степени кристалличности и уменьшением размера зерна катализатора. Одновременно с этим, обработка приводит к увеличению доли мезопор, что проявляется за счет возникновения пиков в области 50–150 нм.

На рис. 3 показаны микрофотографии образцов, на которых можно проследить эволюцию поверхности. Так, для исходного образца (рис. 3а) можно четко видеть кристаллическую структуру цеолита MFI; при небольшом измельчении (рис. 3б, в) заметна частичная аморфизация поверхности, которая увеличивается с увеличением времени обработки (рис. 3г, д) и приводит к образованию почти аморфной структуры (рис. 3е).

Изучение активности образцов. Все испытанные образцы катализаторов обладают высокой активностью в реакции конденсации пропена с формальдегидом. Снижение размера частиц приводит к увеличению начальной активности: так активность катализаторов с размером частиц менее 300 нм почти вдвое превышает активность исходного цеолита. Значения начальной скорости реакции и скорости образования продуктов реакции в присутствии образцов с разным размером частиц приведены в табл. 2. В то же время отмечается

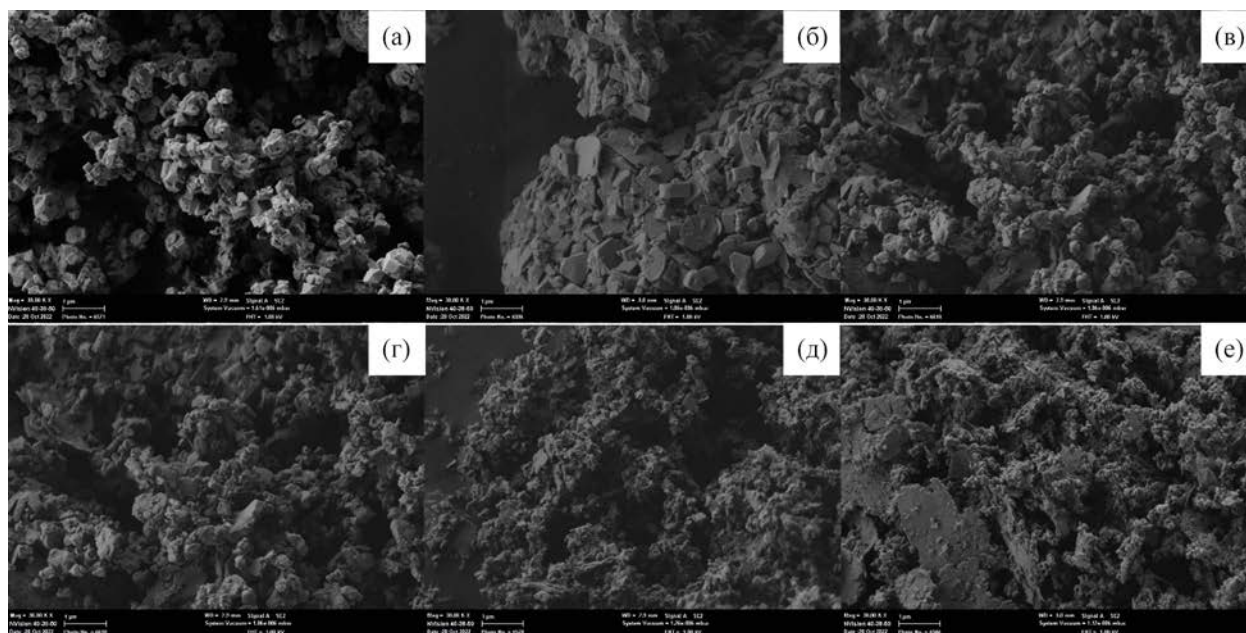


Рис. 3. Микрофотография поверхности образцов: а – $K = 100\%$ (исходный цеолит); б – $K = 99.5\%$; в – $K = 82\%$; г – $K = 75\%$; д – $K = 40\%$; е – $K = 26\%$.

снижение начальной скорости образования 3-бутен-1-ола (ЗБО) и увеличение скорости образования продуктов его дальнейших превращений. Наибольший эффект от снижения размера частиц катализатора наблюдается для скорости образования бута-1,3-диена (БД) и 3,6-дигидро-2Н-пирана (ГП), которая возрастает в 5 и 3 раза соответственно. Очевидно, уменьшение зерна цеолита приводит к облегчению доступа субстрата к активным центрам, что, в свою очередь выражается в увеличе-

нии начальной активности образцов, причем чем меньше размер частиц, тем выше их активность.

Интенсификация образования побочных продуктов, по всей видимости, связана со снижением селективности цеолита за счет увеличения объема мезопор в ходе обработки: как известно, высокая селективность цеолита H-MFI по γ -ненасыщенным спиртам в Принса реакции связана с формоселективностью цеолитов этого типа [5, 15–18, 34].

Таблица 2. Начальные скорости расходования формальдегида и образования продуктов реакции в присутствии H-MFI с разным размером частиц и степенью кристалличности

K^a , %	d , нм	Начальная скорость изменения концентрации $\times 10^2$, моль/л·ч						
		CH ₂ O	ЗБО	н-бутаналь	ГП	4МД	ГГП	БД
100.0 ^б	1200	–18.6	11.6	2.3	1.8	1.0	1.7	1.0
99.5	450	–22.8	8.0	3.4	2.1	1.1	1.8	1.9
82.0	300	–28.8	7.6	4.1	2.8	2.0	2.0	3.1
75.0	200	–29.4	7.0	4.2	3.5	2.1	2.9	4.1
40.0	200	–31.8	5.3	3.4	3.8	2.1	2.6	3.7
26.0	200	–32.4	4.2	2.7	4.6	2.7	2.9	4.8

^а Степень кристалличности катализатора.

^б Исходный цеолит H-MFI; МД – 4-метил-1,3-диоксан; БД – бута-1,3-диен; ГГП – 4-гидрокситетрагидро-2Н-пиран.

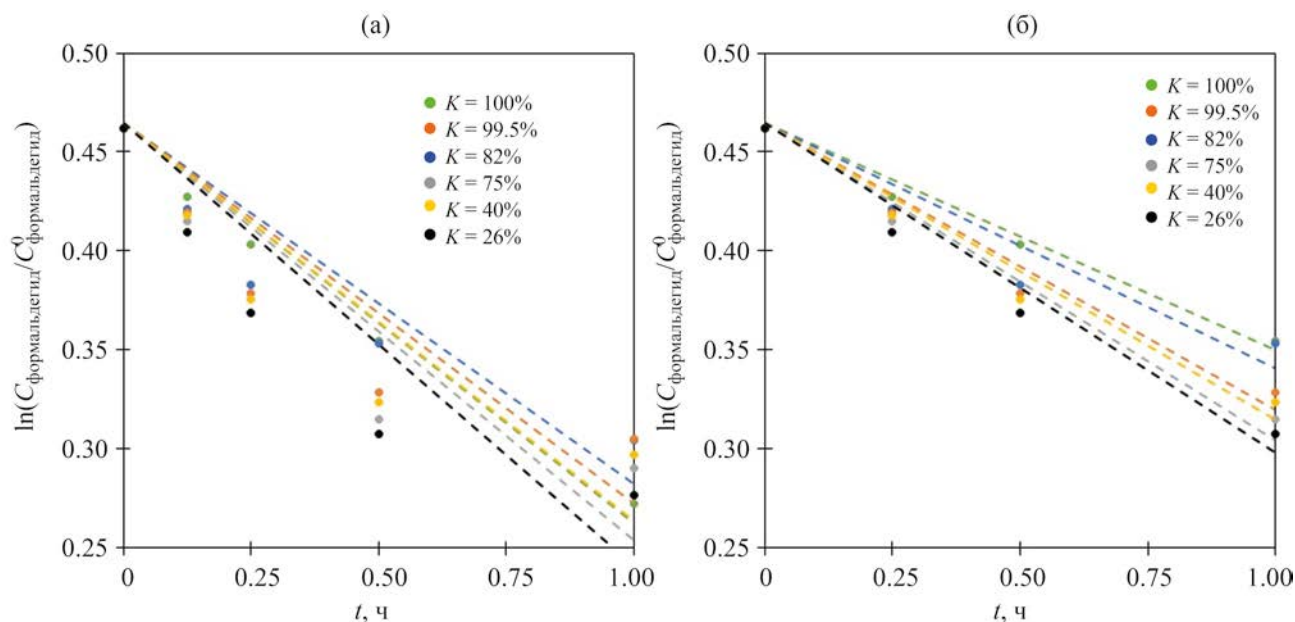


Рис. 4. Зависимость концентрации формальдегида в логарифмических координатах от времени реакции в присутствии H-MFI с разной степенью кристалличности и размером частиц для всего диапазона времени (а) и начального периода реакции (б).

На рис. 4 показаны полученные кинетические кривые реакции в присутствии цеолитов в линейных и полулогарифмических координатах. Ранее нами было показано, что в присутствии H-MFI реакция описывается уравнением псевдо-нулевого порядка, что по всей видимости вызвано сильными диффузионными ограничениями в системе [19]. Кинетические кривые для полученных образцов с высокой дисперсностью, изученных в настоящей работе, неудовлетворительно описываются уравнениями 0-го и 1-го порядка (рис. 4а). При этом можно отметить, что начальный период реакции (0–60 мин) вполне может быть описан кинетическим уравнением 1-го порядка (рис. 4б).

Вероятно, уменьшение размера частиц катализатора вызывает частичное снятие диффузионных ограничений, за счет чего реакция переходит в кинетическую область. Вместе с тем, отклонение кинетической кривой в области времени реакции 60–120 мин от аппроксимации уравнением 1-го порядка в сторону меньших конверсий может объясняться дезактивацией катализатора. Феномен быстрой дезактивации цеолитов в Принса реакции известен как для проточных, так и трехфазных систем [11–19, 21].

Различные кинетические модели дезактивации катализаторов подробно описаны В.В. Wojciechowski в работе [35]. Наиболее часто используются модели дезактивации 1-го (уравнение (1)) и 2-го (уравнение (2)) порядка, использование которых совместно с кинетическим уравнением 1-го порядка (уравнение 3) приводит к следующим уравнениям (4) и (5):

$$\frac{d\theta}{dt} = -k_d \theta, \quad (1)$$

$$\frac{d\theta}{dt} = -k_d \theta^2, \quad (2)$$

$$\frac{dc}{dt} = -k \theta(t) c, \quad (3)$$

$$\frac{dc}{dt} = -k (1 - e^{-k_d t}) c, \quad (4)$$

$$\frac{dc}{dt} = -k \frac{1}{(1 + k_d t)} c, \quad (5)$$

где θ – доля доступных активных центров, k_d – константа дезактивации, c – концентрация формальдегида, k – константа скорости реакции.

Таблица 3. Значения констант расходования формальдегида и дезактивации катализатора в присутствии Н-MFI с разным размером частиц и степенью кристалличности при 150°C и начальной концентрации формальдегида 1.587 моль

K^a , %	d , нм	$n = 1$			$n = 2$		
		k/k_d	k , ч ⁻¹	$k_d \times 10$, ч ⁻¹	k/k_d	k , ч ⁻¹	$k_d \times 10$, л·моль ⁻¹ ·ч ⁻¹
100.0 ^b	1200	24.48	7.64±1.53	3.12±0.62	18.19	7.89±1.58	4.34±0.87
99.5	450	10.64	11.21±2.24	10.54±2.11	4.94	14.21±2.84	28.75±5.75
82.0	300	10.25	13.92±2.78	13.57±2.71	4.49	17.93±3.59	39.95±7.99
75.0	200	10.84	14.22±2.84	13.12±2.62	3.73	18.07±3.61	37.23±7.45
40.0	200	11.22	15.53±3.11	13.84±2.77	4.88	20.09±4.02	41.19±8.24
26.0	200	12.20	15.71±3.14	12.88±2.58	5.45	20.06±4.00	36.83±7.37

^a Степень кристалличности катализатора.

^b Исходный цеолит Н-MFI; k_d – константа дезактивации, c – концентрация формальдегида, k – константа скорости реакции.

Физический смысл уравнения (1) состоит в потере активности одного активного центра (КЦ) в акте дезактивации, а уравнения (2) – в потере активности двух центров. На рис. 5 показан статистический анализ полученных аппроксимаций с помощью уравнений (4) и (5). Параметры кинетической модели показаны в табл. 3. Уравнение (4) дает более точное описание экспериментальных данных, чем уравнение (5). Снижение размера частиц приводит

к увеличению значения констант скорости реакции и дезактивации катализатора: в случае уравнения (4) константа скорости реакции увеличивается более чем в 2 раза, а константа дезактивации – более чем в 4; для уравнения (5) прирост константы скорости реакции составляет 3 раза, а константы дезактивации – почти на порядок.

Наблюдаемый прирост констант скорости реакции и дезактивации свидетельствуют о том, что

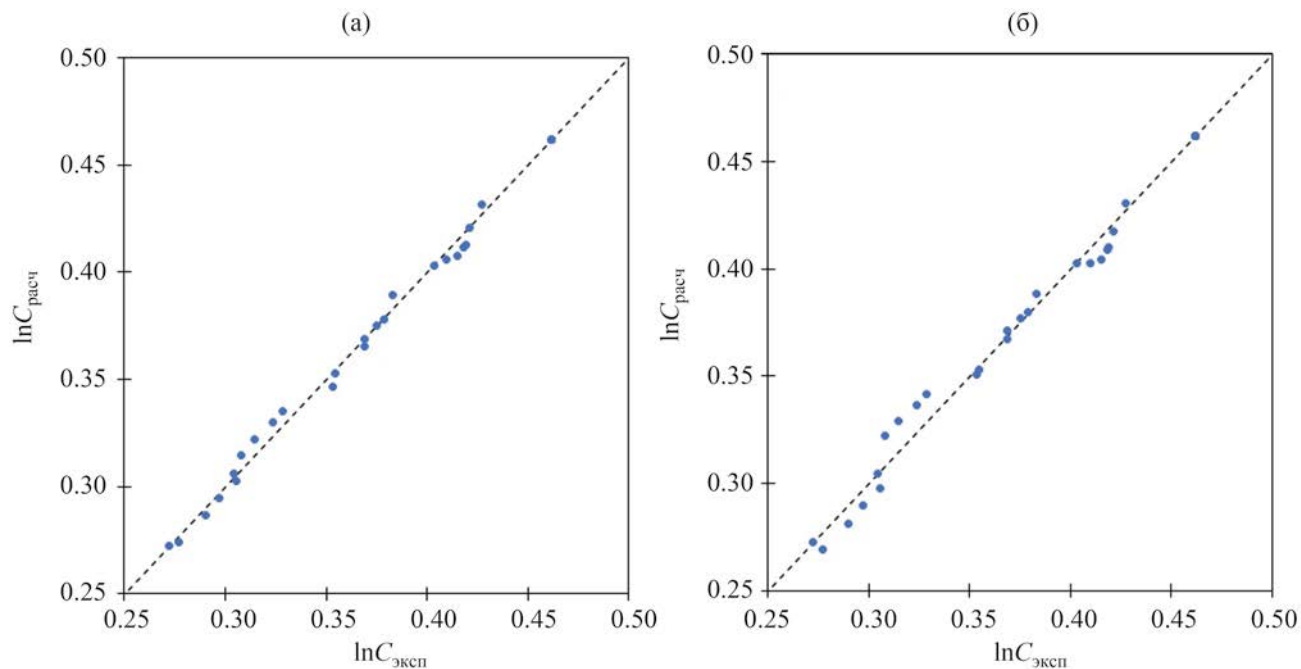


Рис. 5. Зависимость расчетной конверсии от экспериментальной для уравнений (4) (а) и (5) (б).

в присутствии цеолитов с размером частиц менее 450 нм реакция переходит из диффузионно-лимитированной в кинетическую область. Для частиц размером менее 200 нм не наблюдается значительного изменения скорости реакции со снижением кристалличности, что подтверждает факт изменения области протекания реакции. Ранее было установлено, что в присутствии неизмельченного цеолита порядок реакции является псевдо-нулевым, а энергия активации составляет 26.1 ± 0.6 кДж/моль [19], что характерно для процессов, протекающих в диффузионной области. Данные для измельченных образцов, полученные в работе, хорошо описываются начальный период реакции уравнением первого порядка, а при учете составляющей дезактивации дают точное описание во всем диапазоне времен пребывания. В данной работе не проводилось определение энергии активации, однако полученный порядок по формальдегиду позволяет сделать вывод о переходе реакции в кинетическую область. С увеличением дисперсности катализатора происходит снижение степени кристалличности и величины удельной поверхности, а также увеличение доли мезопор, что в совокупности снижает диффузионные ограничения и облегчает доступ субстрата к активным центрам. В то же время с ростом активности происходит увеличение скорости дезактивации и падение селективности катализатора.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе исследован подход «top-down» с целью увеличения активности катализатора в жидкофазной Принса реакции между пропеном и формальдегидом. Увеличение дисперсности катализатора в результате его мокрого размола приводит к снижению степени кристалличности, удельной поверхности образца и доли микропор, что сопряжено с возрастанием доли мезопор в образцах. Начальная активность полученных образцов с размером частиц менее 300 нм возрастает более чем в 1.5 раза с -0.186 моль/л·ч для исходного образца вплоть до -0.324 моль/л·ч для катализатора со степенью кристалличности 26% и размером частиц 200 нм. В то же время уменьшение размера зерна приводит к снижению селективности катализатора по 3-бутен-1-олу и увеличению скорости образования продуктов его дальнейшего превращения. Кинетические кривые в присутствии образцов с высо-

кой дисперсностью плохо описываются простыми кинетическими уравнениями, в то время как уравнения, учитывающие дезактивацию, позволяют получить точное описание для наблюдаемых результатов. Наиболее точно экспериментальные данные описывает уравнение, предполагающее потерю 1 центра за акт дезактивации. Отмечено, что с увеличением дисперсности образца происходит увеличение константы скорости реакции примерно в 2 раза и дезактивации, более чем в 4 раза.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90112.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии» ИХХС РАН». Авторы работы выражают благодарность сотрудникам ЦКП «Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии» ИХХС РАН к.ф.-м.н. И.С. Левину за помощь в исследовании образцов методом РФА и к.х.н. А.А. Садовникову за помощь в исследовании образцов методом СЭМ.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

К.И. Дементьев является зам. гл. редактора журнала «Нефтехимия». Другие авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Беденко Станислав Павлович, инженер-исследователь, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8926-0818>

Мукушева Ания Адевиятовна, старший лаборант, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0026-5637>

Малявин Владислав Витальевич, старший лаборант, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7234-7949>

Дементьев Константин Игоревич, заведующий сектором, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8102-8624>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Платэ Н.А., Сливинский Е.В. Основы химии и технологии мономеров. М.: Наука, 2002. 696 с.
2. Dahlmann M., Grub J. Butadiene. Weinheim: Wiley-VCH. 2011. 24 p.
3. Production capacity of butadiene worldwide in 2018 and 2025 [Electronic resource] <https://www.statista.com/statistics/1067436/global-butadiene-production-capacity/> (дата обращения 7.12.2021).
4. White W.C. Butadiene production process overview // Chem. Biol. Interact. 2007. V. 166. № 1–3. P. 10–14. <https://doi.org/10.1016/j.cbi.2007.01.009>
5. Беденко С.П., Дементьев К.И., Третьяков В.Ф., Максимов А.Л. Реакция Принса на гетерогенных катализаторах (Обзор) // Нефтехимия. 2020. Т. 60. № 4. С. 433–441. <https://doi.org/10.31857/S0028242120040024> [Bedenko S.P., Dement'ev K.I., Tret'yakov V.F., Maksimov A.L. The Prins reaction over heterogeneous catalysts (a Review) // Petrol. Chemistry. 2020. V. 60. № 7. P. 723–730. <https://doi.org/10.1134/S0965544120070026>].
6. Cavani F., Albionetti S., Basile F., Gandini A. Chemicals and fuels from bio-based building blocks. Weinheim: Wiley-VCH. 2016. 758 p.
7. Zacharopoulou V., Lemonidou A.A. Olefins from biomass intermediates: A review // Catalysts. 2018. V. 8. № 1. P. 2. <https://doi.org/10.3390/catal8010002>
8. Хаджиев С.Н., Магомедова М.В., Пересыпкина Е.Г. Механизм реакции синтеза олефинов из метанола и диметилового эфира на цеолитных катализаторах (обзор) // Нефтехимия. 2014. Т. 54. № 4. С. 243–269. <https://doi.org/10.7868/S0028242114040054> [Khadzhiev S.N., Magomedova M.V., Peresypkina E.G. Mechanism of olefin synthesis from methanol and dimethyl ether over zeolite catalysts: A review // Petrol. Chemistry. 2014. V. 54. № 4. P. 245–269. <https://doi.org/10.1134/S0965544114040057>].
9. Meunier N., Chauvy R., Mouhoubi S., Thomas D., De Weireld G. Alternative production of methanol from industrial CO₂ // Renew. Energy. Elsevier Ltd. 2020. V. 146. P. 1192–1203. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.07.010>.
10. Sheldon R.A., Arends I., Hanefeld U. Green chemistry and catalysis. Weinheim: Wiley-VCH, 2007. 448 p.
11. Dumitriu E., Gongescu D., Hulea V. Contribution to the study of isobutene condensation with formaldehyde catalyzed by zeolites // Stud. Surf. Sci. Catal. 1993. V. 78. P. 669–676.
12. Dumitriu E., Hulea V., Hulea T., Chelaru C., Kaliaguine S. Selective synthesis of isoprene by Prins condensation using molecular sieves // Stud. Surf. Sci. Catal. 1994. V. 84. P. 1997–2004.
13. Dumitriu E., Trong On D., Kaliaguine S. Isoprene by Prins condensation over acidic molecular sieves // J. Catal. 1997. V. 170. № 1. P. 150–160. <http://doi.org/10.1006/jcat.1997.1745>
14. Dumitriu E., Hulea V., Fechete I., Catrinescu C., Auroux A., Lacaze J.-F., Guimon C. Prins condensation of isobutylene and formaldehyde over Fe-silicates of MFI structure // Appl. Catal. A Gen. 1999. V. 181. № 1. P. 15–28. [http://doi.org/10.1016/S0926-860X\(98\)00366-4](http://doi.org/10.1016/S0926-860X(98)00366-4)
15. Vasiliadou E.S., Gould N.S., Lobo R.F. Zeolite-catalyzed formaldehyde-propylene Prins condensation // ChemCatChem. 2017. V. 9. № 23. P. 4417–4425. <http://doi.org/10.1002/cctc.201701315>
16. Vasiliadou E.S., Li S., Caratzoulas S., Lobo R.F. Formaldehyde-isobutene Prins condensation over MFI-type zeolites // Catal. Sci. Technol. Royal Soc. of Chemistry. 2018. V. 8. № 22. P. 5794–5806. <http://doi.org/10.1039/C8CY01667D>
17. Bedenko S.P., Kozhevnikov A.A., Dement'ev K.I., Tret'yakov V.F., Maksimov A.L. The Prins condensation between *i*-butene and formaldehyde over modified BEA and MFI zeolites in liquid phase // Catal. Commun. 2020. V. 138. I. 105965. <http://doi.org/10.1016/j.catcom.2020.105965>
18. Bedenko S.P., Dement'ev K.I., Tret'yakov V.F. Deactivation of zeolite catalysts in the Prins reaction between propene and formaldehyde in the liquid phase // Catalysts. 2021. V. 11. № 10. 1181. <http://doi.org/10.3390/catal11101181>
19. Беденко С.П., Дементьев К.И., Третьяков В.Ф. Кинетика жидкофазной конденсации пропилена с формальдегидом в присутствии цеолитов H-MFI и H-BEA // Нефтехимия. 2022. Т. 62. № 5. С. 678–690. <http://doi.org/10.31857/S0028242122050070> [Bedenko S.P., Dement'ev K.I., Tret'yakov V.F. Kinetics of liquid-phase condensation of propylene with formaldehyde over H-MFI and H-BEA zeolites // Petrol. Chemistry. 2022. V. 62. № 7. P. 768–778. <http://doi.org/10.1134/S0965544122050073>].
20. Eckert C.A., Knutson B.L., Debenedetti P.G. Supercritical fluids as solvents for chemical and materials processing // Nature. 1996. V. 383. № 6598. P. 313–318. <http://doi.org/10.1038/383313a0>
21. Bohács K., Kristály F., Mucsi G. The influence of mechanical activation on the nanostructure of zeolite // J. Mater. Sci. 2018. V. 53. № 19. P. 13779–13789. <http://doi.org/10.1007/s10853-018-2502-2>
22. Ivanova I.I., Knyazeva E.E. Micro-mesoporous materials obtained by zeolite recrystallization: Synthesis, characterization and catalytic applications // Chem. Soc. Rev. 2013. V. 42. № 9. P. 3671–3688. <http://doi.org/10.1039/c2cs35341e>

23. Кузнецов П.С., Дементьев К.И., Паланков Т.А., Калмыкова Д.С., Малявин В.В., Сагарадзе А.Д., Максимов А.Л. Синтез высокоактивных наноцеолитов с использованием методов механического размола, перекристаллизации и деалюминирования // Наногетерогенный катализ. 2021. Т. 6. № 1. С. 3–16. <http://doi.org/10.1134/S2414215821010068> [Kuznetsov P.S., Dementiev K.I., Palankov T.A., Kalmykova D.S., Malyavin V.V., Sagaradze A.D., Maximov A.L. Synthesis of highly active nanozeolites using methods of mechanical milling, recrystallization, and dealumination (A review) // Petrol. Chemistry. 2021. V. 61. № 6. P. 649–662. <http://doi.org/10.1134/S0965544121050182>].
24. Родионова Л.И., Князева Е.Е., Коннов С.В., Иванова И.И. Перспективы применения наноразмерных цеолитов в нефтехимии: синтез и каталитические свойства (Обзор) // Нефтехимия. 2019. Т. 59. № 3. С. 333–349. <http://doi.org/10.1134/S0028242119030134> [Rodionova L.I., Knyazeva E.E., Konnov S.V., Ivanova I.I. Application of nanosized zeolites in petroleum chemistry: synthesis and catalytic properties (Review) // Petrol. Chemistry. 2019. V. 59. № 4. P. 455–470. <http://doi.org/10.1134/S0965544119040133>].
25. Palčić A., Catizzone E. Application of nanosized zeolites in methanol conversion processes: A short review // Curr. Opin. Green Sustain. Chem. 2021. V. 27. P. 1–8. <http://doi.org/10.1016/j.cogsc.2020.100393>
26. Дементьев К.И., Паланков Т.А., Кузнецов П.С., Абрамова Д.С., Ромазанова Д.А., Махин Д.Ю., Максимов А.Л. Влияние размерного фактора на активность цеолитов в реакции жидкофазного крекинга углеводородов // Нефтехимия. 2020. Т. 60. № 1. С. 34–43. <http://doi.org/10.31857/S0028242120010062> [Dement'ev K.I., Palankov T.A., Kuznetsov P.S., Abramova D.S., Romazanova D.A., Makhin D.Yu., Maksimov A.L. Effect of size factor on the activity of zeolites in the liquid-phase cracking of hydrocarbons // Petrol. Chemistry. 2020. V. 60. № 1. P. 30–38. <http://doi.org/10.1134/S0965544120010065>].
27. Thommes M., Kaneko K., Neimark A.V., Olivier J.P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K.S.W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) // Pure Appl. Chem. 2015. V. 87. № 9–10. P. 1051–1069. <http://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
28. Akçay K., Sirkecioğlu A., Tatlier M., Savaşçı Ö.T., Erdem-Şenatalar A. Wet ball milling of zeolite HY // Powder Technol. 2004. V. 142. № 2–3. P. 121–128. <http://doi.org/10.1016/j.powtec.2004.03.012>
29. Wakihara T., Sato K., Inagaki S., Tatami J., Komeya K., Meguro T., Kubota Y. Fabrication of fine zeolite with improved catalytic properties by bead milling and alkali treatment // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2010. V. 2. № 10. P. 2715–2718. <http://doi.org/10.1021/am100642w>
30. Wakihara T., Ichikawa R., Tatami J., Endo A., Yoshida K., Sasaki Y., Komeya K., Meguro T. Bead-milling and postmilling recrystallization: An organic template-free methodology for the production of nano-zeolites // Cryst. Growth Des. 2011. V. 11. № 4. P. 955–958. <http://doi.org/10.1021/cg2001656>
31. Saepurahman H.R. Insight into ball milling for size reduction and nanoparticles production of H-Y zeolite // Mater. Chem. Phys. Elsevier, 2018. V. 220. № 7. P. 322–330. <http://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.08.080>
32. Groen J.C., Peffer L.A.A., Pérez-Ramírez J. Pore size determination in modified micro- and mesoporous materials. Pitfalls and limitations in gas adsorption data analysis // Microporous Mesoporous Mater. 2003. V. 60. № 1–3. P. 1–17. [http://doi.org/10.1016/S1387-1811\(03\)00339-1](http://doi.org/10.1016/S1387-1811(03)00339-1)
33. Groen J.C., Pérez-Ramírez J. Critical appraisal of mesopore characterization by adsorption analysis // Appl. Catal. A: Gen. 2004. Vol. 268. P. 121–125.
34. Smit B., Maesen T.L.M. Towards a molecular understanding of shape selectivity // Nature. 2008. V. 451. № 7179. P. 671–678. <http://doi.org/10.1038/nature06552>
35. Wojciechowski B.W. The Kinetic foundations and the practical application of the time on stream theory of catalyst decay // Catal. Rev. 1974. V. 9. № 1. P. 79–113.

КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ И МЕХАНИЗМ ГЕТЕРОГЕННОГО ГИДРИРОВАНИЯ НАПРЯЖЕННЫХ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ 5-ВИНИЛ-2-НОРБОРНЕНА

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

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

*E-mail: zamalyutin@mail.ru

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

Поступила в редакцию 17 ноября 2022 г.

После доработки 12 января 2023 г.

Принята к публикации 25 января 2023 г.

Исследованы основные маршруты протекания жидкофазного гидрирования 5-этилнорборнена [2.2.1]гепт-2-ена (5-винил-2-норборен, VNE) в присутствии палладиевого катализатора ПК-25 (Pd/γ-Al₂O₃, 0.25% Pd). Идентифицированы все продукты реакции, изучен материальный баланс. Подтвержден эффект доминирующей адсорбции норборненовой двойной связи на активном центре (АЦ) Pd. На основании совокупности экспериментальных и теоретических данных предложена параллельно-последовательная схема механизма процесса. Она учитывает последовательное гидрирование субстрата, а также существенную роль изомеризации винильной группы в этилиденную в промежуточных продуктах на АЦ в атмосфере водорода. Установлен нулевой кинетический порядок в широком интервале начальных концентраций VNE. На основе подхода Ленгмюра–Хиншелвуда и в представлении множественной адсорбции субстратов на одном АЦ разработана адекватная кинетическая модель процесса. Показано, что существенный вклад в скорость реакции вносят 5 стадий, в том числе – две параллельные. Оценены их константы скорости, а также адсорбционные константы комплексов АЦ с непредельными соединениями.

Ключевые слова: (эндо/экзо)-5-винил-2-норборен, (эндо/экзо)-2-винилнорборан, (E/Z)-2-этилиденнорборан, (эндо/экзо)-2-этилнорборан, кинетика, миграция двойной связи, параллельно-последовательный механизм, палладиевый катализатор, активный центр, множественная адсорбция, модель Ленгмюра–Хиншелвуда

DOI: 10.31857/S0028242123010045, **EDN:** TXBPYV

Норборнен (NE) и его производные обладают уникальной напряженной карбоциклической структурой, определяющей широкие синтетические возможности. Эти соединения находят применение при производстве синтетических каучуков СКЭПТ [1–3], газоразделительных мембран [4–6], эпоксидных смол [7–10], в качестве альтернативных источников энергии [11, 12], фармацевтических препаратов [13–16] и ароматизаторов [17].

Производные NE, в частности 5-винил-2-норборнен (VNE), являются чрезвычайно удобными

объектами при анализе механизмов реакций, связанных с изучением электронных и конформационных эффектов в молекулах с напряженной каркасной структурой. Промежуточный продукт гидрирования VNE – 2-винилнорборан – привлекательный субстрат для последующих синтезов. Наличие винильной группы открывает широкие возможности для различных химических процессов, таких как полимеризация, метатезис, различные направления циклоприсоединения и фотохимические превращения [18].

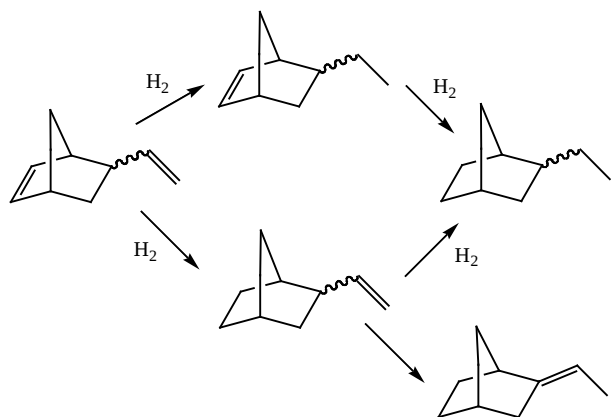


Схема 1. Ключевые стадии гидрирования VNE в присутствии родиевого катализатора, нанесенного на силикагель [27].

VNE и другие каркасные NE-соединения являются перспективными компонентами топлив с высокими удельными характеристиками [19]. Высокая энергетическая емкость NE-каркаса сопоставима с сильно напряженными циклопропановыми и циклобутановыми структурами. Наличие двух двойных связей с различной реакционной способностью позволяет легко модифицировать такие соединения в зависимости от конкретных задач.

Селективное получение насыщенных карбоциклических структур, сохраняющих напряженный углеродный каркас и ненасыщенные функциональные группы, является важнейшей фундаментальной и прикладной задачей. Проведение процесса гидрирования при повышенных температурах и давлениях может привести к деструкции норборнанового каркаса и, как следствие, потере дополнительного энергосодержания за счет снятия напряжения в циклической структуре. Для решения этой проблемы требуется разработка селективных катализаторов мягкого жидкофазного гидрирования NE-соединений на основе детальных кинетических исследований. Их анализ дает информацию о строении и функционировании активных центров гетерогенного катализатора [20–24], состоянии водорода и субстратов на его поверхности, а также создает предпосылки для разработки технологий производства напряженных карбоциклических соединений.

Исходный VNE представляет собой смесь *эндо*- и *экзо*-изомеров в соотношении близком к 70/30, которое определяется температурой диенового синтеза между 1,3-циклопентадиеном и 1,3-бутадиеном. Жидкофазное гидрирование VNE водородом ранее изучалось в ряде работ [18, 25–27]. В присутствии систем на основе Ru, Rh и Ir или их смесей, нанесенных на силикагель, смесь *эндо*- и *экзо*-изомеров VNE гидрируется одновременно по норборненовой и винильной связям [25]. Низкая селективность процесса в данных условиях приводит к одновременному образованию смесей *эндо*/*экзо*-изомеров 5-этил-2-норборнена и 2-винилнорборнана. Присутствие этих соединений в качестве основных промежуточных продуктов в реакционной смеси указывает на то, что наблюдается смешанная адсорбция π -комплексов на поверхности катализатора, причем обе двойные связи вовлекаются в процесс отдельно и независимо друг от друга [25, 26]. Наличие в реакционной смеси 2-этил- и 2-этилиденнорборнанов связывают с высокой каталитической активностью родия [27] (схема 1). Отсутствие 5-этилиденнорборнена в реакционной смеси свидетельствует, что 2-этилиденнорборнан образуется исключительно при изомеризации 2-винилнорборнана [25].

При проведении процесса на никеле Ренея, отравленном пиридином, в среде метанола было обнаружено, что *эндо*- и *экзо*-изомеры VNE подвергаются гидрированию с близкими скоростями [25]. Соотношение в реакционной смеси 70/30 *эндо*-/*экзо*-изомеров 2-винилнорборнана, образующихся в качестве промежуточных продуктов, сохраняется таким же, как и в исходном VNE. При гидрировании VNE в циклогексане в присутствии Pd, нанесенного на сульфат бария в течение 6 ч при 80°C и давлении водорода 0.2 МПа, обеспечивается высокий выход 2-винилнорборнана при полной конверсии субстрата. В среде метанола несмотря на полную конверсию VNE, селективность по 2-винилнорборнану не превышает 40% [26].

Кинетику гидрирования VNE в присутствии тонкодисперсного Pd/C, суспендированного в среде ароматических растворителей, изучали волюмометрически по объему поглощенного водорода [26, 27]. Выбор аренов связан с их способностью дифференцировать скорости гидрирования кратных связей диенов при их последовательном насыщении [26, 28] (схема 2).

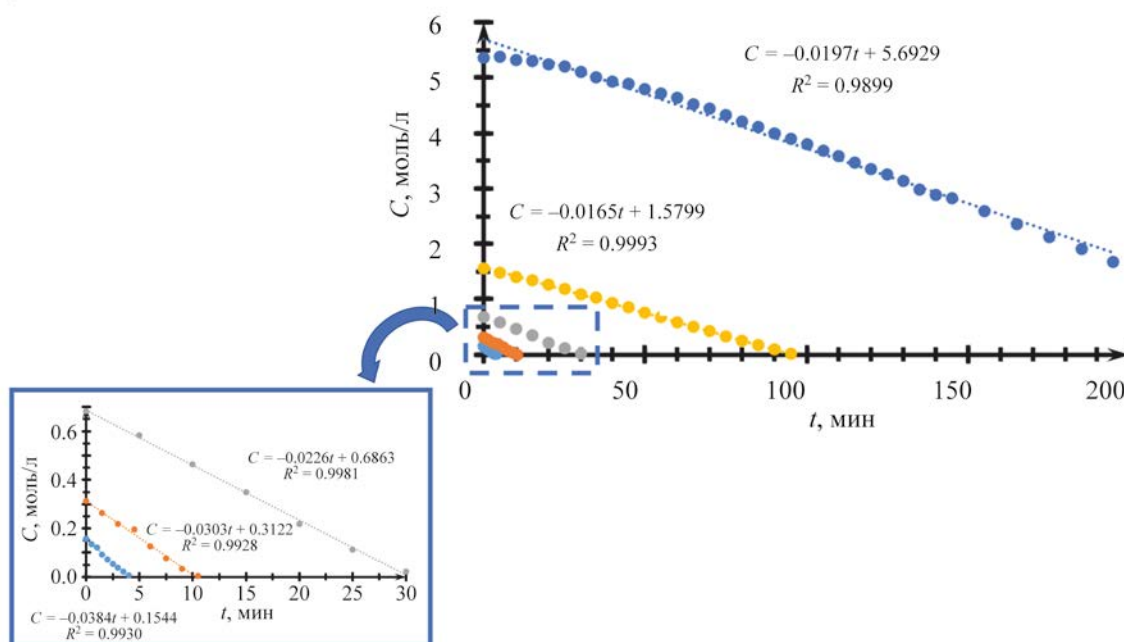


Рис. 1. Кинетические кривые расходования VNE при его различных начальных концентрациях (76°C, *n*-гептан).

ником в среде *n*-гептана при 76°C и атмосферном давлении водорода. Реактор закрепляли на вибростенде, интенсивность перемешивания составила 380 об/мин.

Для гидрирования VNE использовали палладиевый катализатор корочкового типа ПК-25 (ТУ 38.102178-96) (0.25% Pd/ γ -Al₂O₃, удельная поверхность 220 м²/г, размер частиц 0.1–0.2 мм) [29]. Методики активации катализатора и проведения кинетических экспериментов описаны в наших работах [20–24]. Кинетические эксперименты дублировались, для каждой отобранной из реактора пробы сводился материальный баланс.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Проведенные ранее исследования по гидрированию соединений норборненового ряда, в частности, норборнадиена (ND) и норборнена (NE), свидетельствуют, что во всех случаях в продуктах реакции полностью сохраняется карбоциклическая структура норборнанового каркаса, при этом побочные соединения не образуются [20–24]. Анализ состава реакционной смеси в течение всего эксперимента свидетельствует о присутствии в системе промежуточных продуктов (*эндо/экзо*)-2-винил-

норборнанов и (*E/Z*)-2-этилиденнорборнанов, а также конечных продуктов гидрирования диолефина – (*эндо/экзо*)-2-этилнорборнанов. Показано, что скорость расходования VNE мало зависит от его начальной концентрации в широком интервале значений (0.16–5.36 моль/л, рис. 1).

Этот результат согласуется с данными по гидрированию ND и NE [24]. Скорости расходования VNE, ND и NE практически совпадают в интервале начальных концентраций до 0.7 моль/л (рис. 2–5). При увеличении этого параметра процесс насыщения VNE водородом несколько замедляется в сравнении с ND и NE (рис. 2, 3).

Можно предположить, что при значительном увеличении концентрации VNE возникают торможения, связанные с усиливающимся пространственным влиянием винильной группы. Поэтому в дальнейшем кинетику процесса изучали в интервале начальных концентраций VNE от 0.16 до 0.7 моль/л. Типичные кривые расходования VNE и продуктов его гидрирования представлены на рис. 4. Для наглядности на графике показано число молей поглощенного водорода в расчете на единицу объема реакционной смеси.

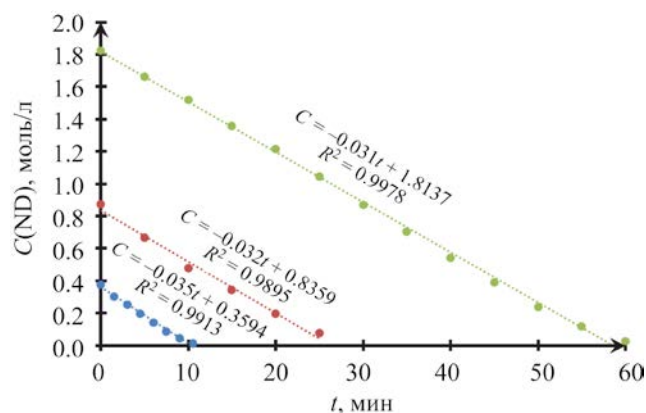


Рис. 2. Кинетические кривые расходования ND при его различных начальных концентрациях (76°C, *n*-гептан) [24].

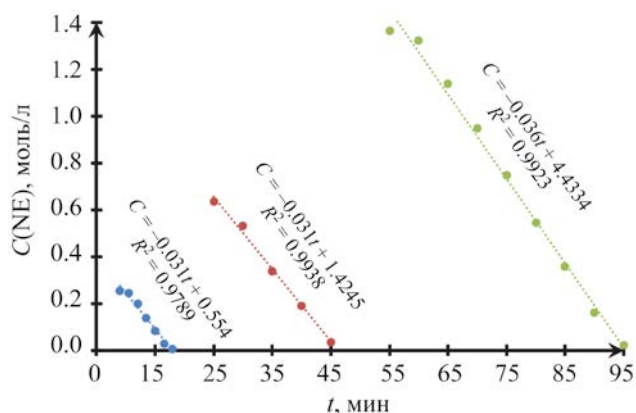


Рис. 3. Кинетические кривые расходования норборнена (NE) при его различных начальных концентрациях (76°C, *n*-гептан) [24].

Линейный характер убывания концентрации VNE свидетельствует о наблюдаемом нулевом кинетическом порядке по диолефину. Аналогичные закономерности характерны и для гидрирования ND и NE. Вид кинетической кривой поглощения водорода (верхняя кривая на рис. 4) свидетельствует о более сложном механизме гидрирования VNE, чем в случае с *NpD*. Формально ее можно разделить на три участка (I–III). Участок I прямолине-

ен и отражает максимальную скорость процесса, связанную с гидрированием NE-связи. Суммарный расход изомеров VNE и поглощение водорода совпадают, ход кинетических кривых симбатный. Соотношение концентраций изомеров VNE (по данным ЯМР) остается постоянным и равным соотношению изомеров VNA (по данным ГЖХ). Очевидно и степени превращения *экзо/эндо* изомеров VNE в соответствующие изомеры VNA совпадают

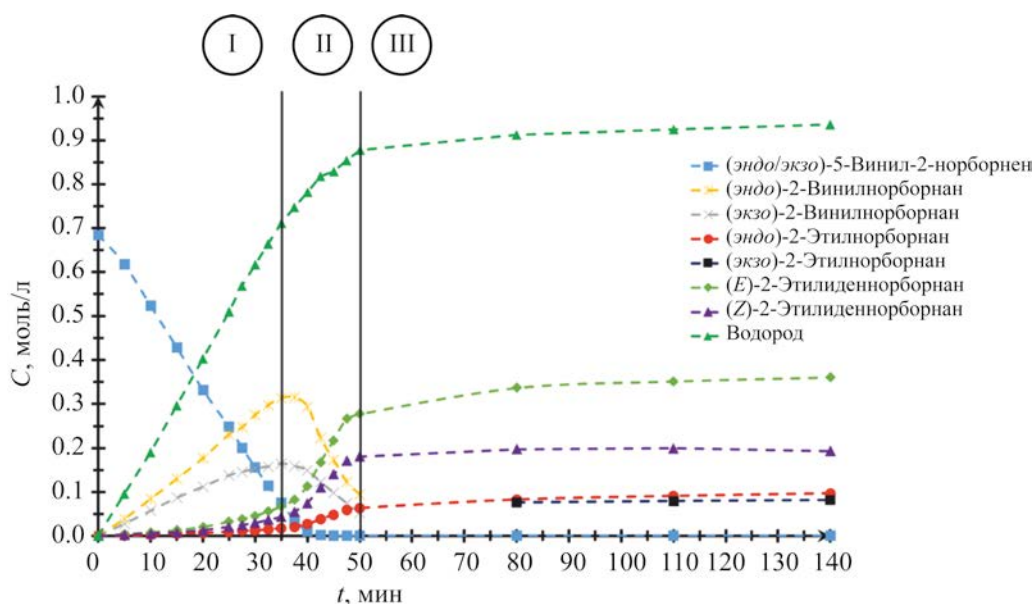


Рис. 4. Кинетические кривые VNE и продуктов его гидрирования при начальной концентрации субстрата 0.7 моль/л (76°C, *n*-гептан).

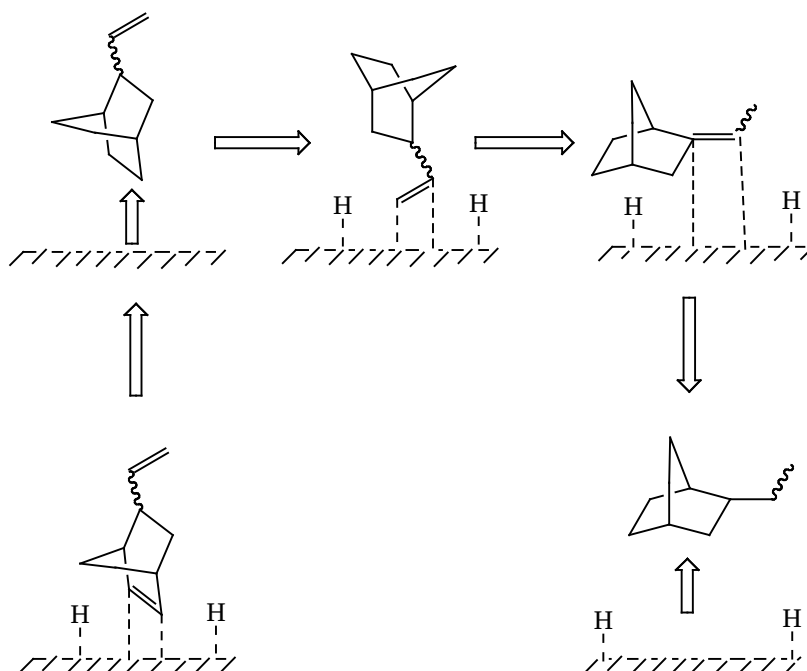


Схема 3. Координация VNE, продуктов его гидрирования и изомеризации на палладиевом катализаторе.

в пределах ошибки измерений. Это характерно для наблюдаемой кинетики реакции нулевого порядка, при которой соотношение скоростей распада адсорбционных комплексов субстратов с АЦ определяется соотношением их концентраций при практически полном отсутствии свободных АЦ.

На участке II поглощение водорода замедляется. На этом этапе наблюдается разветвление процесса. Преимущественно происходит изомеризация винильной группы в этилиденую в промежуточных продуктах – (*экзо/эндо*)-2-винилнорборнанах, и, в меньшей степени, ее гидрирование. Скорость процесса на участке III заметно снижается, происходит очень медленное гидрирование (*E/Z*)-2-этилиденнорборнана.

Таким образом механизм гидрирования VNE имеет последовательно-параллельный характер, осложненный стадией изомеризации интермедиата. Продуктами первой стадии гидрирования VNE являются (*экзо/эндо*)-изомеры 2-винилнорборнана. Закономерности убывания концентрации VNE (рис. 4) свидетельствуют об одинаковых скоростях гидрирования *экзо*- и *эндо*-изомеров.

Исходя из этого можно сделать вывод, что пространственное положение винильной группы не оказывает заметного влияния на закономерности гидрирования NE-кольца. VNE прочно связан с АЦ палладиевого катализатора, в его присутствии последующие реакции практически не протекают. Таким образом, при использовании ПК-25 в мягких условиях удастся достичь селективного гидрирования NE-связи с сохранением норборнанового каркаса при почти 100%-ной конверсии субстрата.

Для реализации стадии изомеризации винильной группы в этилиденую в (*эндо/экзо*)-2-винилнорборнанах необходима атмосфера водорода и присутствие катализатора гидрирования. Этот процесс представляет самостоятельный интерес. Согласно данным квантово-химических расчетов он протекает через интермедиат, имеющий аллильную природу [22]. В соответствии с кинетическими данными миграция двойной связи (*эндо/экзо*)-2-винилнорборнана приводит к образованию соответственно *E*- и *Z*-изомеров 2-этилиденнорборнана. Соотношение (*эндо/экзо*)-изомеров VNE, промежуточных продуктов – (*эндо/экзо*)-2-винилнорборнана и (*E/Z*)-2-этилиденнорборнана, а

также (*эндо/экзо*)-2-этилноборборнанов составляет 70/30 и практически не изменяется в ходе опыта. Стереохимическую природу процесса, в частности, стадии изомеризации еще предстоит выяснить.

Заключительный этап реакции связан с медленным насыщением водородом этилиденовых групп в (*E/Z*)-2-этилиденноборборнанах. Длительность этого процесса в условиях опыта может составлять нескольких часов. Очевидно, пространственная «закрытость» этилиденового фрагмента не позволяет осуществлять его гидрирование с соизмеримыми первой и второй стадиям процесса скоростями.

Согласно результатам кинетических опытов, на первой стадии процесса происходит моодентатная адсорбция VNE исключительно через напряженную двойную NE-связь. Очевидно, это связано с ее повышенной реакционной способностью по сравнению с двойными связями винильной и этилиденовой групп (схема 3).

ПОСТРОЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ

Многочисленные исследования кинетики гидрирования ацетиленовых и сопряженных диеновых углеводородов на палладиевых катализаторах однозначно свидетельствуют о практически полном разделении первой и второй стадий гидрирования субстрата во времени [30–34]. Если в системе даже в следовых количествах остается непрореагировавший ацетилен или диен, гидрирование накапливающегося олефина не протекает, поскольку степень связывания активных Pd-центров диолефином или ацетиленом очень велика. После их полного исчерпания гидрирование олефина резко ускоряется, поскольку он получает возможность взаимодействия с освободившимися активными центрами (АЦ). Термодинамическое объяснение этому факту основано на соотношении энергий адсорбции при связывании активным Pd-центром ацетилена (или диена) и олефина. Его учет часто позволяет значительно улучшить кинетическое описание. Однако, в некоторых случаях, не удается адекватно отобразить кинетику реакции в широком диапазоне концентраций и степеней превращения. Это приводит к неудовлетворительному описанию селективности реакции и препятствует применению кинетических моделей для проектирования промышленных реакторов очистки олефинов от диеновых приме-

сей. Для улучшения описания кинетики процесса гидрирования в работах [20–24, 34] было предложено отказаться от постулата Ленгмюра и внести допущение, что АЦ связывает более одной молекулы ненасыщенных соединений.

В рассматриваемой системе фигурируют три непересекающихся соединения, каждое из которых представлено двумя пространственными изомерами (*экзо* и *эндо*, либо *E* и *Z*), итого шесть – потенциально способных адсорбироваться на АЦ катализатора. При координационном числе АЦ катализатора 1 и 2 возможно образование трех адсорбционных комплексов с соотношением АЦ (схема 4): адсорбат 1 : 1 (1–3), трех однородных по адсорбату – с соотношением 1 : 2 (11–13), и трех смешанных – с тем же соотношением (21–23) – итого 9 комплексов различного состава. При образовании этих комплексов в схеме не учтены различные способы координации норборненовой, винильной и этилиденовой двойных связей на АЦ. Такие сведения предполагается получить в дальнейшем.

Крайне важными для понимания стереоселективности процессов с участием норборненовых производных представляются вопросы, связанные с природой координации двойных связей на АЦ. Проведенные нами ранее квантово-химические исследования показали, что *экзо*-координация норборненовой двойной связи на активном центре термодинамически несколько более выгодна, чем *эндо*-координация [4].

Координация VNE на АЦ двумя двойными связями представляется маловероятной исходя из следующих экспериментальных наблюдений. Во-первых, среди продуктов гидрирования VNE методами ГЖХ и хроматомасс-спектрометрии не обнаружены даже следовые количества этилноборборненов, которые могли бы образовываться по параллельному механизму в случае координации VNE также и по винильной группе. Во-вторых, кинетические закономерности последующих стадий для *экзо*- (где стерически возможна только моодентатная координация) и *эндо*-изомеров полностью совпадают.

Исходя из этого, для данного объекта (и исследуемой реакции) нет ни теоретических, ни экспериментальных оснований полагать, что *эндо*-изомер VNE координируется одновременно двумя связями.

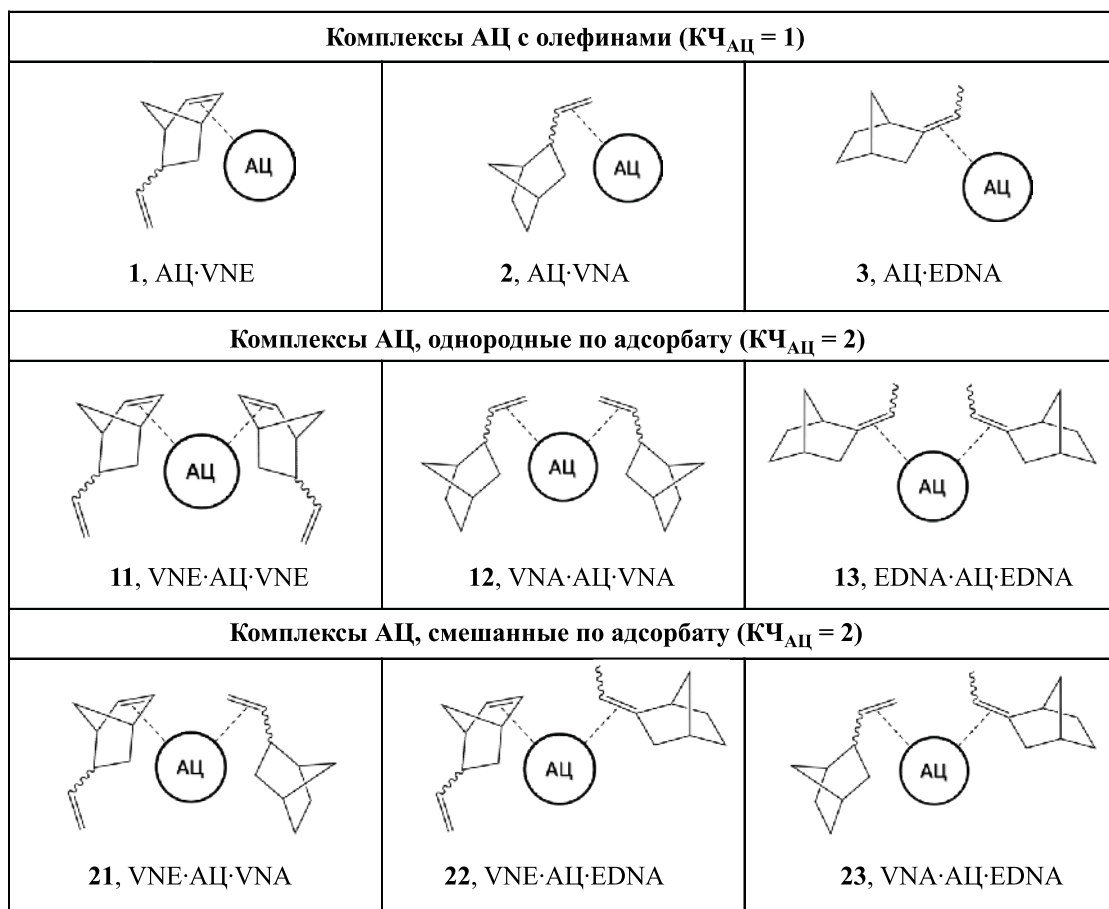


Схема 4. Адсорбционные комплексы (*эндо/экзо*)-VNE, продуктов его гидрирования и изомеризации на активных центрах палладиевого катализатора (VNA – (*экзо/эндо*)-2-винилнорборнан; EDNA – (*E/Z*)-2-этилиденнорборнан).

С учетом пространственных изомеров общее число возможных комплексов достигает 27, а стадий их превращения – 64. На первом этапе учитывались все возможные в рассматриваемой системе превращения. Построение модели осуществляли согласно подходу Ленгмюра–Хиншелвуда [34]. Общую концентрацию активных центров катализатора (свободных и связанных) для определенности принимали равной 1×10^{-6} М.

При последовательном решении обратной кинетической задачи было показано, что понижение координационного числа АЦ до 1 (шесть возможных адсорбционных комплексов) приводит к невозможности адекватного описания данных, полученных в кинетическом эксперименте. Поэтому от постулата Ленгмюра приходится отказаться.

Из общих соображений следует, что константы скорости стадий гидрирования и изомеризации могут различаться для всех 27 комплексов. Это обстоятельство способно существенно осложнить анализ решения и, что весьма вероятно, привести к его неоднозначности – локальной (бесконечное множество) или глобальной (два или более решения). Поэтому далее рассматривали гипотезу, в которой координационное число АЦ катализатора равно 2, а константы скорости стадий не зависят от пространственной изомерии адсорбатов. В результате получаем всего 20 различающихся констант скорости.

Полученная модель обеспечивает адекватное описание всех имеющихся данных кинетического эксперимента, выполненного в широком интервале величин начальной концентрации VNE (рис. 5, 6).

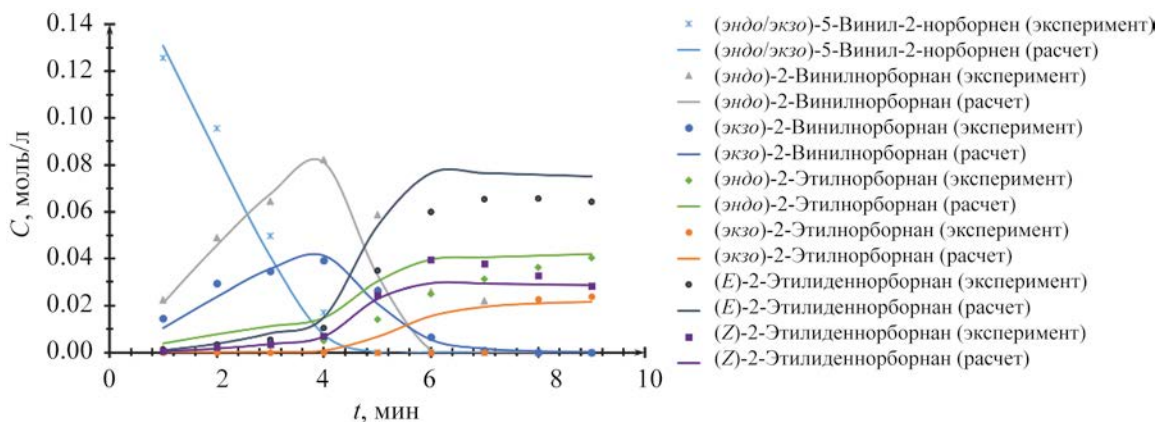


Рис. 5. Результаты моделирования кинетики гидрирования VNE при его начальной концентрации 0.16 моль/л.

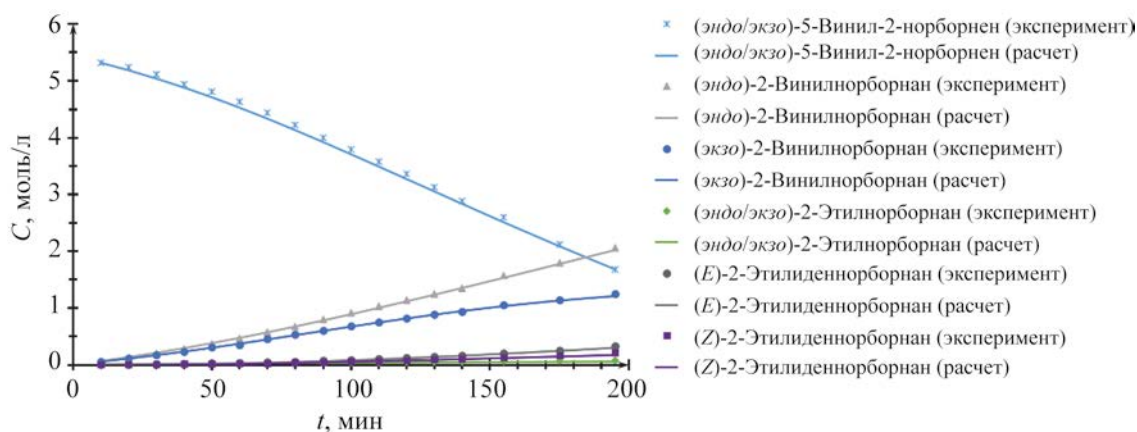


Рис. 6. Результаты моделирования кинетики гидрирования VNE при его начальной концентрации 5.36 моль/л.

Решение обратной кинетической задачи для полученной модели показывает, что из 20 возможных в ней превращений существенный вклад в скорость реакции вносят только 5 стадий (схема 5, табл. 1). Соответствующие кинетические уравнения представлены ниже.

Рассмотрим теперь оценки значений констант равновесия образования адсорбционных комплек-

сов неопредельных соединений с АЦ катализатора (табл. 2).

Можно отметить, что все 4 комплекса, включающие EDNA, являются непрочными, причем только для одного из них значение константы равновесия адсорбции значимо, да и то только потому, что этот комплекс является участником значимой стадии 5 гидрирования EDNA. Это может объясняться

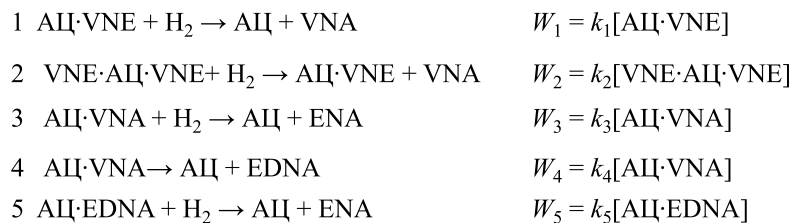
Таблица 1. Значения констант скорости стадий реакции

Номер стадии	1	2	3	4	5
Величина, мин^{-1}	4.71×10^4	2.53×10^4	1.69×10^9	4.31×10^9	1.48×10^7
Погрешность, %	5	15	^a	^a	^a

Примечание: нумерация согласно математической модели кинетики реакции;

^a идентифицируемость значений параметров модели рассмотрена ниже.

(a)



(б)

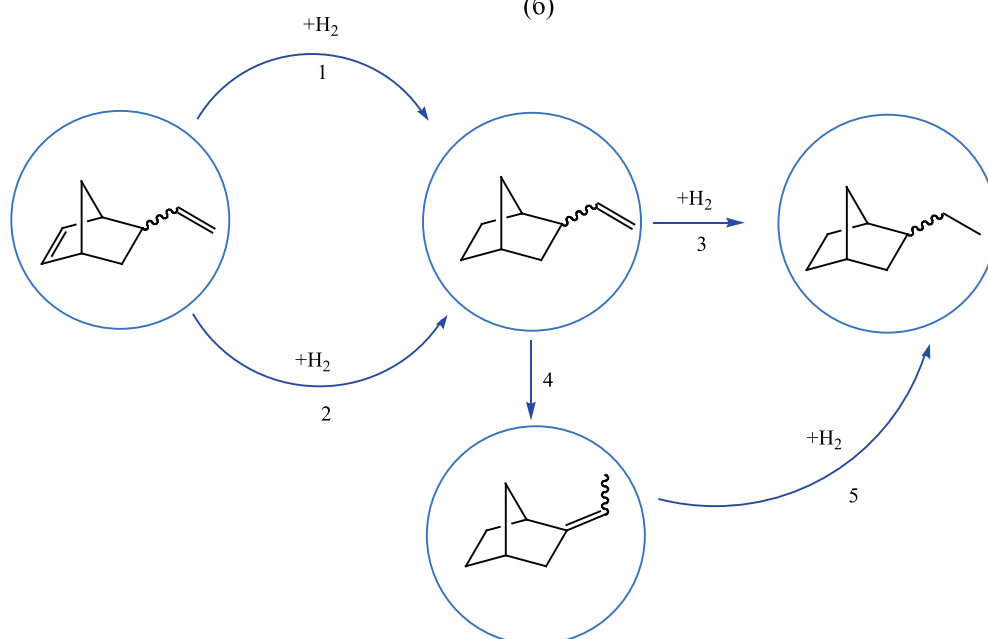


Схема 5. Кинетическая (а) и графическая (б) схемы гидрирования VNE. *Примечание:* в скоростях стадий гидрирования (все кроме 4) водород не фигурирует, поскольку его давление не варьировали.

Таблица 2. Значения констант устойчивости адсорбционных комплексов непредельных соединений с активными центрами катализатора

Номер	1	2	3
Комплекс	$\text{AЦ} \cdot \text{VNE}$	$\text{AЦ} \cdot \text{VNA}$	$\text{AЦ} \cdot \text{EDNA}$
Величина, л / моль	2.10×10^4	3.92×10^{-2}	6.8×10^{-4}
Номер	11	12	13
Комплекс	$\text{VNE} \cdot \text{AЦ} \cdot \text{VNE}$	$\text{VNA} \cdot \text{AЦ} \cdot \text{VNA}$	$\text{EDNA} \cdot \text{AЦ} \cdot \text{EDNA}$
Величина, л ² /моль ²	6.26×10^4	1.45×10^4	^a
Номер	21	22	23
Комплекс	$\text{VNE} \cdot \text{AЦ} \cdot \text{VNA}$	$\text{VNE} \cdot \text{AЦ} \cdot \text{EDNA}$	$\text{VNA} \cdot \text{AЦ} \cdot \text{EDNA}$
Величина, л ² /моль ²	8.26×10^4	^a	^a

Примечание: ^a константа равновесия адсорбции пренебрежимо мала.

Таблица 3. Нелинейные параметрические функции (НПФ) и погрешности их определения

НПФ	k_3/k_4	$K_{(2)}/K_{(1)} \times k_4$, мин ⁻¹	$K_{(3)} \times k_5$, л/(моль·мин)	$K_{(11)}/K_{(1)}$, л/моль	$K_{(12)}/K_{(1)}$, л/моль	$K_{(21)}/K_{(1)}$, л/моль
Величина	0.393	8093	10150	2.97	0.688	3.93
Погрешность, %	5	25	3	15	30	50

влиянием стерического фактора – сближение АЦ с двойной связью EDNA затруднено из-за ее экранирования.

Как видно из табл. 2, величины констант устойчивости адсорбционных комплексов сильно различаются. Несмотря на значительный экспериментальный материал, это приводит к важным последствиям для идентифицируемости оценок параметров модели. Только две константы скорости определяются однозначно. Остальные параметры входят в состав нелинейных параметрических функций (НПФ), представленных в табл. 3.

Форма выявленных численным анализом НПФ объясняется типичными для исследования кинетики причинами, а именно:

- конкуренцией гидрирования и изомеризации (стадии 3 и 4)
- низкими значениями констант адсорбции (адсорбционные комплексы 2 и 3)
- высокими значениями констант адсорбции для комплексов 1, 11, 12 и 21, определяющими практически полное заполнение имеющихся АЦ катализатора.

Первая из этих причин в дальнейшем может быть устранена варьированием давления водорода. Две остальные требуют дополнительной информации, предпочтительно экспериментальной, которая в настоящее время в литературе отсутствует. Для ее получения требуются дополнительные кинетические, а также квантово-химические исследования.

Таким образом, на основании проведенных экспериментальных и теоретических исследований предложена параллельно-последовательная схема механизма гидрирования VNE. Подтвержден эффект доминирующей адсорбции напряженной норборненовой двойной связи на АЦ палладиевого катализатора вследствие ее повышенной реакционной способности. Установлен нулевой кинетический порядок по субстрату в широком

интервале начальных концентраций VNE. Применение подхода Ленгмюра–Хиншелвуда с учетом множественной адсорбции субстратов на одном АЦ катализатора позволило разработать модель, адекватно описывающую кинетику жидкофазного гидрирования VNE. Показано, что существенный вклад в скорость реакции вносят пять стадий. В рамках модели оценены их константы скорости, а также адсорбционные константы комплексов АЦ с непредельными соединениями. Кинетическая модель учитывает особенности последовательного гидрирования VNE и существенную роль изомеризации винильной группы в этилиденую на АЦ катализатора в атмосфере водорода. Для различных NE-соединений скорости гидрирования на первой стадии имеют близкие значения. Согласно полученной кинетической модели, константы скорости стадий не зависят от пространственной изомерии адсорбатов, что объясняет полученное в кинетике равенство скорости гидрирования экзо- и эндо-, а также (E/Z)-изомеров.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования Российского технологического университета МИРЭА, получившего поддержку Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Соглашения от 01.09.2021 № 075-15-2021-689.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Замалютин Вячеслав Вадимович, старший преподаватель, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-9457-3912>

Кацман Евгений Александрович, д.х.н., проф.,
ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-3730-058X>

Флид Виталий Рафаилович, д.х.н., проф.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6559-5648>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cai Y., Zheng J., Hu Y., Wei J., Fan H. The preparation of polyolefin elastomer functionalized with polysiloxane and its effect in ethylene-propylene-diene monomer/silicon rubber blends // *Eur. Polym. J.* 2022. V. 177. P. 111468. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2022.111468>
2. Fein K., Bousfield D.W., Gramlich W.M. Thiol-norbornene reactions to improve natural rubber dispersion in cellulose nanofiber coatings // *Carbohydr. Polym.* 2020. V. 250. P. 117001. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.117001>
3. Ravishankar P.S. Treatise on EPDM // *Rubber Chem. Technol.* 2012. V. 85. P. 327–349. <https://doi.org/10.5254/rct.12.87993>
4. Флид В.Р., Грингольц М.Л., Шамсиев Р.С., Финкельштейн Е.Ш. Норборнен, норборнадиен и их производные – перспективные полупродукты для органического синтеза и получения полимерных материалов // *Усп. хим.* 2018. Т. 87. С. 1169–1205 <https://doi.org/10.1070/RCR4834> [Flid V.R., Gringolts M.L., Shamsiev R.S., Finkelshtein E.Sh. Norbornene, norbornadiene and their derivatives: promising semi-products for organic synthesis and production of polymeric materials // *Russ. Chem. Rev.* 2018. V. 87. P. 1169–1205. <https://doi.org/10.1070/RCR4834>].
5. Kong P., Drechsler S., Balog S., Schrettl S., Weder C., Kilbinger A.F.M. Synthesis and properties of poly(norbornene)s with lateral aramid groups // *Polym. Chem.* 2019. V. 10. P. 2057–2063. <https://doi.org/10.1039/C9PY00187E>
6. Roenko A.V., Nikiforov R.Y., Gringolts M.L., Belov N.A., Denisova Y.I., Shandryuk G.A., Bondarenko G.N., Kudryavtsev Y.V., Finkelshtein E.S. Olefin-metathesis-derived norbornene–ethylene–vinyl acetate/vinyl alcohol multiblock copolymers: impact of the copolymer structure on the gas permeation properties // *Polymers.* 2022. V. 14. P. 444. <https://doi.org/10.3390/polym14030444>
7. Thomas J., Bouscher R.F., Nwosu J., Soucek M.D. Sustainable thermosets and composites based on the epoxides of norbornylized seed oils and biomass fillers // *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2022. V. 10. P. 12342–12354. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.2c03434>
8. Belov N.A., Gringolts M.L., Morontsev A.A., Starannikova L.E., Yampolskii Yu.P., Finkelstein E.Sh. Gas-transport properties of epoxidated metathesis polynorbornenes // *Polym. Sci. Ser. B.* 2017. V. 59. P. 560–569. <https://doi.org/10.1134/S1560090417050025>
9. Vintila I.S., Iovu H., Alcea A., Cucuruz A., Mandoc A.C., Vasile B.S. The synthetization and analysis of dicyclopentadiene and ethylidene-norbornene microcapsule systems // *Polymers.* 2020. V. 12. P. 1052. <https://doi.org/10.3390/polym12051052>
10. Morontsev A.A., Denisova Yu.I., Gringolts M.L., Filatova M.P., Shandryuk G.A., Finkelshtein E.Sh., Kudryavtsev Ya.V. Epoxidation of multiblock copolymers of norbornene and cyclooctene // *Polym. Sci. Ser. B.* 2018. V. 60. P. 688–698. <https://doi.org/10.1134/S1560090418050111>
11. Li G., Shen R., Hu Sh., Wang B., Algadi H., Wang Ch. Norbornene-based acid–base blended polymer membranes with low ion exchange capacity for proton exchange membrane fuel cell // *Adv. Compos Hybrid Mater.* 2022. V. 5. P. 2131–2137. <https://doi.org/10.1007/s42114-022-00559-3>
12. Le D., Samart Ch., Lee J.-T., Nomura K., Kongparakul S., Kiatkamjornwong S. Norbornene-functionalized plant oils for biobased thermoset films and binders of silicon-graphite composite electrodes // *ACS Omega.* 2020. V. 5. P. 29678–29687. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c02645>
13. Sparaco R., Kędzierska E., Kaczor A.A., Bielenica A., Magli E., Severino B., Corvino A., Gibula-Tarłowska E., Kotlińska J.H., Andreozzi G., Luciano P., Perissutti E., Frecentese F., Casertano M., Leśniak A., Bujalska-Zadrożny M., Oziębło M., Capasso R., Santagada V., Caliendo G., Fiorino F. Synthesis, docking studies and pharmacological evaluation of serotonergic ligands containing a 5-norbornene-2-carboxamide nucleus // *Molecules.* 2022. V. 27. P. 6492. <https://doi.org/10.3390/molecules27196492>
14. Çapan İ., Servi S., Dalkılıç S., Dalkılıç L.K. Synthesis and anticancer evaluation of benzimidazole derivatives having norbornene/dibenzobarrelene skeletons and different functional groups // *ChemistrySelect.* 2020. V. 5. P. 14393–14398. <https://doi.org/10.1002/slct.202004034>
15. Fiorino F., Perissutti E., Severino B., Santagada V., Cirillo D., Terracciano S., Massarelli P., Bruni G., Collavoli E., Renner C., Caliendo G. New 5-hydroxytryptamine(1A) receptor ligands containing a norbornene nucleus: synthesis and in vitro pharmacological evaluation // *J. Med. Chem.* 2005. V. 48. № 17. P. 5495–5503. <https://doi.org/10.1021/jm050246k>
16. Rao V.N., Mane S.R., Abhinoy K., Sarma J.D., Shunmugam R. Norbornene derived doxorubicin copolymers as drug carriers with pH responsive hydrazone linker // *Biomacromolecules.* 2012. V. 13. № 1. P. 221–230. <https://doi.org/10.1021/bm201478k>

16. Ulla B. S., Binderup M.-L., Bolognesi C., Brimer L., Castle L., Di Domenico A., Engel K.-H., Franz R., Gontard N., Gürtler R., Husøy T., Jany K.-D., Kolf-Clauw M., Leclercq C., Lhuguenot J.-C., Mennes W., Milana M. R., Poças M. de F., Pratt I., Svensson K., Toldrá F., Wölflé D. Scientific opinion on the safety assessment of the substance, 5-norbornene-2,3-dicarboxylic anhydride, CAS No 826-62-0, for use in food contact materials // EFSA J. 2014. V. 12. № 6. P. 3714. <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2014.3714>
17. Shorunov S.V., Piskunova E.S., Petrov V.A., Bykov V.I., Bermeshev M.V. Selective hydrogenation of 5-vinyl-2-norbornene to 2-vinylnorbornane // Petrol. Chemistry. 2018. V. 58. P. 1056–1063. <https://doi.org/10.1134/S0965544118120125> [Шорунув С.В., Пискунова Е.С., Петров В.А., Быков В.И., Бермешев М.В. Селективное гидрирование 5-винил-2-норборнена до 2-винилнорборнана // Нефтехимия. 2018. Т. 58. С. 712–719. <https://doi.org/10.1134/S0028242118060126>].
18. Shorunov S.V., Zarezin D.P., Samoilov V.O., Rudakova M.A., Borisov R.S., Maximov A.L., Bermeshev M.V. Synthesis and properties of high-energy-density hydrocarbons based on 5-vinyl-2-norbornene // Fuel. 2021. V. 283. P. 118935. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118935>.
19. Zamalyutin V.V., Ryabov A.V., Nichugovskii A.I., Skryabina A.Yu., Tkachenko O.Yu., Flid V.R. Regularities of the heterogeneous catalytic hydrogenation of 5-vinyl-2-norbornene // Russ. Chem. Bull. 2022. V. 71. P. 70–75 [Замалютин В.В., Рябов А.В., Ничуговский А.И., Скрябина А.Ю., Ткаченко О.Ю., Флид В.Р. Особенности гетерогенно-каталитического гидрирования 5-винил-2-норборнена // Изв. АН. Сер. хим. 2022. С. 70–75. <https://doi.org/10.1007/s11172-022-3378-5>].
20. Zamalyutin V.V., Ryabov A.V., Solomakha E.A., Katsman E.A., Flid V.R., Tkachenko O.Yu., Shpinyova M.A. Liquid-phase heterogeneous hydrogenation of dicyclopentadiene // Russ. Chem. Bull. 2022. V. 71. P. 1204–1208 [Замалютин В.В., Рябов А.В., Соломаха Е.А., Кацман Е.А., Флид В.Р., Ткаченко О.Ю., Шпынева М.А. Жидкофазное гетерогенное гидрирование дициклопентадиена // Изв. АН. Сер. хим. 2022. Т. 71. С. 1204–1208. <https://doi.org/10.1007/s11172-022-3521-3>].
21. Zamalyutin V.V., Shamsiev R.S., Flid V.R. Mechanism of catalytic migration of the double bond in 2-vinylnorbornanes // Russ. Chem. Bull. 2022. P. 2142–2148 [Замалютин В.В., Шамсиев Р.С., Флид В.Р. Механизм каталитической миграции двойной связи в 2-винилнорборнанах // Изв. АН. Сер. хим. 2022. № 10. С. 2142–2148].
22. Zamalyutin V.V., Katsman E.A., Danyushevsky V.Y., Flid V.R., Podol'skii V.V., Ryabov A.V. Specific features of the catalytic hydrogenation of the norbornadiene-based carbocyclic compounds // Russ. J. Coord. Chem. 2021. V. 47. № 10. P. 695–701 [Замалютин В.В., Кацман Е.А., Данюшевский В.Я., Флид В.Р., Подольский В.В., Рябов А.В. Особенности каталитического гидрирования карбоциклических соединений на основе норборнадиена // Коорд. химия. 2021. Т. 47. С. 628–634. <https://doi.org/10.31857/S0132344X21100091>].
23. Zamalyutin V.V., Katsman E.A., Ryabov A.V., Skryabina A.Yu., Shpinyova M.A., Danyushevsky V.Y., Flid V.R. Kinetic model and mechanism of hydrogenation of unsaturated carbocyclic compounds based on norbornadiene // Kinet. Catal. 2022. V. 63. № 2. P. 234–242 [Замалютин В.В., Кацман Е.А., Рябов А.В., Скрябина А.Ю., Шпынева М.А., Данюшевский В.Я., Флид В.Р. Кинетическая модель и механизм гидрирования ненасыщенных карбоциклических соединений на основе норборнадиена // Кинетика и катализ. 2022. Т. 63. №2. С. 267–276. <https://doi.org/10.31857/S0453881122020150>].
24. Осокин Ю.Г., Михайлов В.А., Зубович И.А., Фельдблюм В.Ш. // Доклады АН СССР. 1975. Т. 220. № 4. С. 851–853.
25. Bermeshev M.V., Pozharskaya N.A., Antonova T.N., Shangareev D.R., Danilova A.S. Selective catalytic hydrogenation of alicyclic dienes with hydrogen in a liquid phase // Petrol. Chemistry. 2018. V. 58. № 10. P. 869–875. <https://doi.org/10.1134/S0028242118050039> [Бермешев М.В., Антонова Т.Н., Шангареев Д.Р., Данилова А.С., Пожарская Н.А. // Нефтехимия. 2018. Т. 58. С. 580–587].
26. Ushakov N.V. Selective hydrogenation of 5-vinylnorborn-2-ene and other methods for the synthesis of 2-vinylnorbornane // Russ. J. Appl. Chem. 2018. V. 91. P. 728–745. <https://doi.org/10.1134/S1070427218050026> [Ушаков Н.В. Селективное гидрирование 5-винилнорборн-2-ена и другие методы синтеза 2-винилнорборнана (обзор) // Журн. прикл. химии. 2018. Т. 91. №5. С. 631–650].
27. Vereshchagina N.V., Antonova T.N., Il'in A.A., Chirkova Z.V. Feature of dicyclopentene formation during hydrogenation of dicyclopentadiene // Petrol. Chemistry. 2016. V. 56. № 1. P. 38–43. <https://doi.org/10.1134/S0965544115080198> [Вережагина Н.В., Антонова Т.Н., Ильин А.А., Чиркова Ж.В. Закономерности образования дициклопентена в процессе гидрирования дициклопентадиена // Нефтехимия. 2016. Т. 56. № 1. С. 46–51. <https://doi.org/10.7868/S0028242115060192>].
28. Куттубаев С.Н., Рахимов М.Н., Павлов М.Л., Басимова Р.А., Кутенов Б.И. Исследование эффективности очистки этан-этиленовой фракции пиролиза от ацетиленовых соединений на различных катализаторах // Нефтегазовое дело. 2012. № 4. С. 165–178.

29. *Urmès C., Schweitzer J.-M., Cabiach A., Schuurman Y.* Kinetic study of the selective hydrogenation of acetylene over supported palladium under tail-end conditions // *Catalysts*. 2019. V. 9. P. 180. <https://doi.org/10.3390/catal9020180>.
30. *Molero H., Bartlett B.F., Tysoe W.T.* The hydrogenation of acetylene catalyzed by palladium: hydrogen pressure dependence // *J. Catal.* 1999. V. 181. P. 49–56.
31. *Borodzinski A., Bond G.C.* selective hydrogenation of ethyne in ethene-rich streams on palladium catalysts, Part 2: Steady-state kinetics and effects of palladium particle size, carbon monoxide, and promoters // *Catal. Rev.* 2008. V. 50. P. 379–469. <https://doi.org/10.1080/01614940802142102>
32. *Al-Wadhaf H.A., Karpov V.M., Katsman E.A.* Activity and selectivity of carbon supported palladium catalysts prepared from bis(η^3 -allyl)palladium complexes in phenylacetylene hydrogenation // *Catal. Commun.* 2018. V. 116. P. 67–71. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2018.08.010>.
33. *Berenblyum A.S., Katsman E.A., Al-Wadhaf H.A.* Supported palladium nanomaterials as catalysts for petroleum chemistry: 2. Kinetics and specific features of the mechanism of selective hydrogenation of phenylacetylene in the presence of carbon-supported palladium nanocatalysts // *Petrol. Chemistry*. 2015. V. 55. № 2. P. 118–126. <https://doi.org/10.1134/S0965544115020048> [*Беренблюм А.С., Аль-Вадхав Х.А., Кацман Е.А.* Нанесенные палладиевые наноматериалы как катализаторы для нефтехимии: 2. Кинетика и особенности механизма селективного гидрирования фенилацетилена в присутствии палладиевого нанокатализатора на угле // *Нефтехимия*. 2015. Т. 55. № 2. С. 125–133].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И КИНЕТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ГИДРОПРЕВРАЩЕНИЯ *n*-ГЕПТАНА НА МЕЗОПОРИСТОМ КАТАЛИЗАТОРЕ Pt/MSU. ВЛИЯНИЕ АКТИВНОСТИ ЦЕНТРОВ И ВРЕМЕНИ КОНТАКТА

© 2023 г. Mohammad Javad Asadinasab¹, Touba Hamoule^{2,*}

¹ Department of Chemical Engineering, Amirkabir University of Technology, Tehran, 15914 Iran

² Department of Basic Science, Petroleum University of technology, Ahvaz, 63431 Iran

*E-mail: t.hamoule@put.ac.ir

Поступила в редакцию 10 сентября 2021 г.

После доработки 18 марта 2022 г.

Принята к публикации 8 декабря 2022 г.

Синтезированы мезоструктурированные молекулярные сита на основе цеолита MSU с последующим описанием его свойств и характеристик, который был использован при приготовлении катализаторов на основе Pt (0.6 и 1.0 мас. %) для гидроконверсии *n*-гептана (условия опытов: температура 300–450°C, давление 760 мм рт. ст.). Характеристики проб были определены методами рентгеноструктурного анализа (XRD), построением изотермы адсорбции–десорбции N₂ и термопрограммированной десорбции аммиака (NH₃-TPD). Показано, что в данном гетерогенно-каталитическом процессе катализаторы обладают хорошей активностью и селективностью в отношении реакции изомеризации. Кроме того, с увеличением количества металлических центров катализатора повышается селективность реакции ароматизации. По результатам эксперимента была построена кинетическая модель этой реакции. На основании других публикаций и с учетом полученных характеристик была предложена схема реакции. Преимущество построенной модели реакции состоит в четком определении кинетических параметров источника изомеров, ароматических продуктов и продуктов крекинга в зависимости от числа активных центров катализатора и времени пребывания субстрата на его металло-кислотных центрах.

Ключевые слова: мезопора, селективность, кинетическое моделирование, изомеры

DOI: 10.31857/S0028242123010057, **EDN:** UBPVIF

Преобразование линейных алканов в разветвленные изомеры приводит к более высокому октановому числу бензина по сравнению с результатами использования бифункциональных катализаторов [1]. Этот процесс является одним из способов регулирования нормы расходования ископаемого топлива и уменьшения количества выбросов вредных соединений в окружающую среду. Среди процессов перегруппировки гидроконверсия известна как один из наиболее важных и экономичных каталитических процессов в нефтеперерабатывающей промышленности. В последние годы большое внимание уделяется использованию би- и триме-

таллических активных центров в гидроконверсии. Бифункциональные катализаторы содержат или благородные, или переходные металлы, нанесенные на кислотный носитель – цеолит; такие модифицированные носители – важные катализаторы процесса перегруппировки [2–11].

Использование цеолита в качестве носителя катализаторов гидроконверсии ограничено низкой селективностью изомеризации из-за малого размера пор микропористых цеолитов. Кроме того, открытие мезоструктурированных молекулярных сит с большой площадью поверхности, высокой проницаемостью и однородными гексагональными

структурами цилиндрических мезопор позволило получить катализаторы (или носители катализаторов) для перегруппировки объемных молекул [12]. Мезопористые молекулярные сита, полученные прямой сборкой нанокластерных прекурсоров цеолитного типа, обозначаются как MSU-S или MAS. Данные структуры, повышающие гидротермическую стабильность и кислотность мезопористого материала, улучшают характеристики этих материалов при их использовании в качестве носителя катализаторов гидроконверсии [13, 14]. Основные преимущества этих катализаторов – большая площадь поверхности, определенная по методу Брунауэра–Эммета–Теллера (BET), и высокая кислотность, что позволяет широко использовать их в качестве кислотного катализатора и носителя [15, 16]. Кинетическая модель реакции – важный фактор при разработке, оптимизации и управлении процессом перегруппировки. Была изучена кинетика процесса конверсии на катализаторах, нанесенных на цеолит, и получена новая информация о степени влияния различных параметров на активность и селективность катализаторов [17–20].

В данном исследовании впервые разрабатывается кинетическая модель гидроконверсии *n*-гептана на катализаторах, нанесенных на MSU, с использованием мезопористого материала на основе цеолита. Кинетика гидроконверсии включает реакции изомеризации, крекинга и ароматизации *n*-гептана в указанных условиях. В качестве преимуществ разработанного метода кинетического моделирования можно выделить четкую характеристику энергии активации всех продуктов, определить константы реакции по уравнению Аррениуса, конверсии и селективности всех продуктов, а также источник образования сходных продуктов крекинга из разных изомеров. Особое внимание в данной работе уделяется активности центров и времени контакта карбениевых ионов на кислотных и металлических центрах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление катализатора. Синтезируют мезоструктурированный (MSU) алюмосиликат с использованием затравок цеолита Beta по ранее описанной методике [21, 22]. Затравки цеолита Beta готовят с применением гидроксида тетраэтиламмония (ТЕАОН, Merck) в качестве регулятора

структуры BEA, а также тетраэтилортосиликата (TEOS, Merck) и изопропоксида алюминия (AIP, Merck) в качестве источников кремния и алюминия соответственно. Кроме того, используют бромид цетилтриметиламмония (СТАВ, Merck) в качестве поверхностно-активного вещества. Обычно синтез MSU состоит из смешивания трех растворов А, В и С по схеме: 0.408 г AIP + 20.41 г TEOS (А), 22.5 мл воды + 27.24 г ТЕАОН (В), 9.11 г СТАВ + 228.6 мл воды (С).

Раствор, полученный путем смешивания компонентов А и В, выдерживали при температуре окружающей среды в течение 2 ч. Затем его помещали в автоклав из нержавеющей стали с футеровкой из политетрафторэтилена объемом 200 мл при температуре 100°C на 3 ч. Кроме того, после гидротермической обработки добавляли раствор С и доводили pH конечного геля до 9 введением по каплям серной кислоты. Окончательный гидротермальный раствор выдерживали при 150°C в течение 48 ч. Катализатор несколько раз промывали деионизированной водой, сушили при 110°C в течение ночи и прокаливали при 600°C в течение 4 ч со скоростью изменения температуры 1°C/мин.

Методом пропитки готовили катализаторы с одним металлом, содержащие 0.6 и 1.0 мас. % Pt на носителе MSU при соответствующей концентрации раствора $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, используемого в качестве источника платины Pt. После выпаривания растворителя и сушки при 80°C в течение 24 ч прокаливали катализатор Pt–MSU при температуре 300°C в течение 24 ч.

Каталитическую конверсию *n*-гептана в присутствии водорода проводили в интервале температур 300–450°C, $\text{WHSV} = 1 \text{ ч}^{-1}$, $P = 1 \text{ атм.}$ в микрореакторе непрерывного действия с неподвижным слоем, в который было загружено 0.5 г катализатора. После обработки катализаторов в потоке H_2 (60 мл/мин) в реактор подавали *n*-гептан. Для получения наилучшей селективности по конкретным продуктам и предотвращения образования кокса вводили водород в оптимизированном количестве ($\text{H}_2/\text{HC} = 10$). Рабочие характеристики катализатора проверяли после 30 мин его работы в потоке (TOS) при температурах, указанных для каждого эксперимента. Продукты анализировали с помощью встроенного газового хроматографа (YL6100), оснащенного пламенно-ионизационным детектором (FID).

Таблица 1. Анализ синтезированных катализаторов

Образец катализатора	Характеристика катализатора			NH ₃ -TPD	
	площадь поверхности BET, м ² /г _{кат}	объем пор, см ³ /г _{кат}	диаметр пор, Å	температура десорбции, °C	десорбированный NH ₃ , ммоль/г _{кат}
MSU	917	0.87	28.5	215	0.25

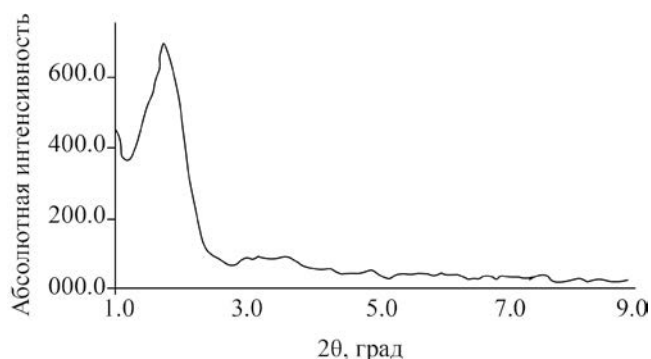
Результаты определения характеристик и проверки активности. Для определения характеристик мезопористых материалов использовали прибор рентгеноструктурного анализа (XRD), оснащенный дифрактометром STOE. На рис. 1 представлена рентгенограмма XRD синтезированного катализатора. Интенсивный пик MSU при $2\theta = 1^\circ\text{--}1.85^\circ$ отражает плоскость (100) и свидетельствует о гексагональной мезопористой структуре, описанной в работе Kostas и др. [22]. Для определения площади поверхности и объема пор применяли изотермы адсорбции-десорбции N₂ при 77 К, полученные с помощью прибора ASAP-2010 Micrometrics USA (табл. 1). Большая площадь поверхности катализатора MSU хорошо согласуется с предыдущими исследованиями [22, 23]. Для оценки прочности и накопления кислотных центров использовали метод термопрограммированной десорбции аммиака (NH₃-TPD) с помощью микрометрического анализатора TPD/TPR Analyzer 2900 (см. табл. 1).

На рис. 2 представлена схема процесса гидроконверсии. После обработки катализатора в потоке водорода 60 мл/мин в реактор подают *n*-гептан. Кроме того, в реактор вводят водород в оптимизированном количестве (H₂/HC = 10) для получения наилучшей селективности по конкретным продуктам. Следовательно, время работы катализаторов (TOS), составляющее 0.5 ч⁻¹, при заданной температуре характеризует их эффективность в каждом эксперименте. Для анализа продуктов реакции применяли газовую хроматографию с пламенно-ионизационным детектором FID 6100 в реальном времени.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты эксперимента. В табл. 1 представлены количество центров и кислотность синтези-

рованной мезопористой структуры, полученные методом NH₃-TPD. Температура десорбции является показателем силы кислоты катализатора; количество десорбированного аммиака характеризует величину кислотности, которую оценивают по площади под каждым из профилей десорбции. Результат показывает, что максимальная температура составляет 215°C, это связано с кислотным центром умеренной силы. В табл. 2 приведены общая конверсия *n*-гептана и селективность по различным продуктам. Основными продуктами являются моноразветвленные изомеры (MOB), многоразветвленные изомеры (MUB), продукты крекинга и ароматизации. Как правило, повышение температуры увеличивает общую конверсию, селективность крекинга и отношение количества многоразветвленных изомеров к количеству моноразветвленных изомеров, но уменьшает общую селективность изомеризации. Селективность катализатора по продуктам изомеризации снижалась с повышением температуры и из-за термодинамических ограничений [24]. Здесь 2-метилгексан (2MC₆), 3-метилгексан (3MC₆) являются монораз-

**Рис. 1.** Рентгенограмма рентгено-структурного анализа катализатора MSU.

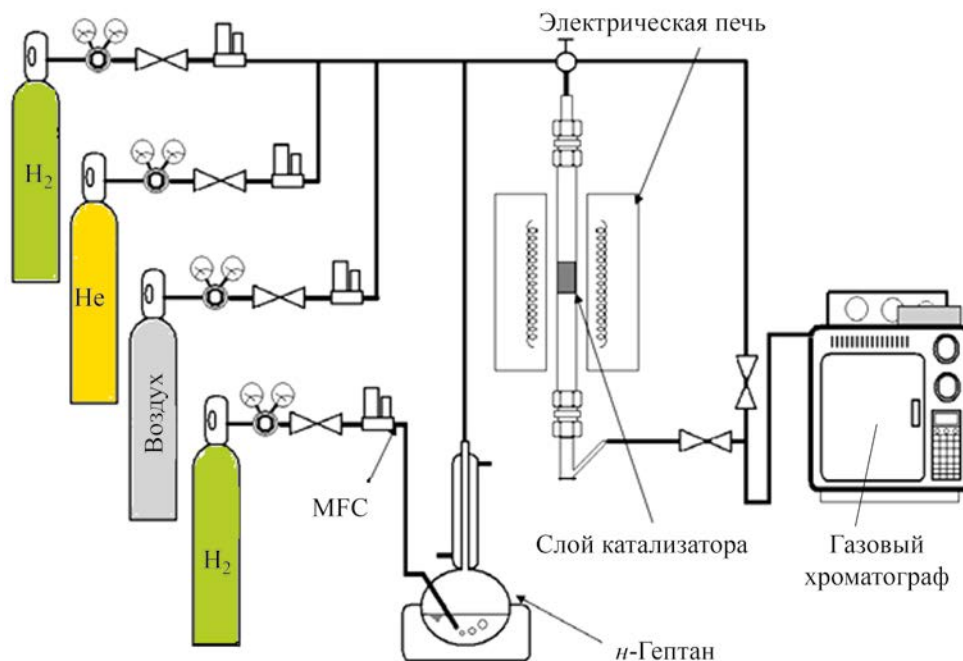


Рис. 2. Схематическое изображение процесса гидроконверсии.

ветвленными продуктами, а 2,3-диметилпентан (2,3DMC₅), 2,4-диметилпентан (2,4DMC₅) и 2,2-диметилпентан (2,2DMC₅) – многоветвленными. Результаты показывают, что селективность моноветвленных изомеров 2MC₆ и 3MC₆ снижается с повышением температуры и конверсии на двух каталитических системах. Согласно Vazquez и др. [25], при перегруппировке алкилкарбений-иона образование 2- и 3-метилгексанов происходит только по протонированному циклопропановому механиз-

му (PCP) с соотношением 2MC₆/3MC₆, равным 0.5. Таким образом, отношение 2MC₆/3MC₆ близко к термодинамическому значению 0.81 при температуре 350°C. Падение селективности изомера 3MC₆ больше, чем у изомера 2MC₆. По результатам исследования, в этих катализаторах температура подавляет более быстрый 1,2-алкилгидридный сдвиг, который обычно приводит к конверсии изомера 2MC₆ в изомер 3MC₆.

Таблица 2. Селективность катализатора и конверсия *n*-гептпана на катализаторе Pt/MSU

Температура, °C	Селективность по реакциям, мас. %			Всего, %	Конверсия, мас. %
	изомеризации	крекинга	ароматизации		
0.6% Pt					
300	69.9	14.6	15.5	100.0	3.3
350	68.2	16.2	15.6	100.0	15.3
400	49.9	29.2	20.9	100.0	47.9
450	31.6	36.9	31.5	100.0	65.2
1.0% Pt					
300	55.9	11.0	33.1	100.0	43.0
350	7.3	36.3	56.4	100.0	93.0
400	4.4	35.5	60.1	100.0	74.0
450	0.0	32.1	67.9	100.0	88.0

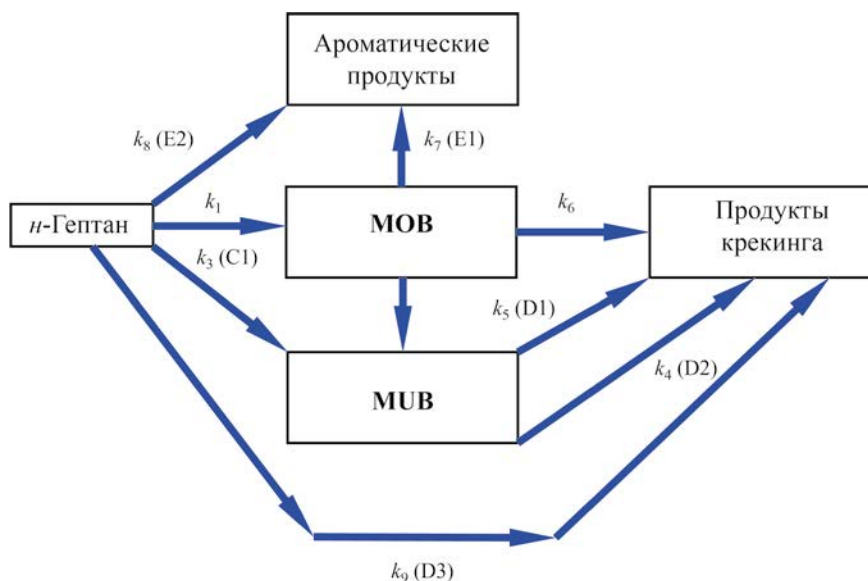


Рис. 3. Предлагаемая кинетическая схема реакции гидроконверсии *n*-гептана.

Среди многоразветвленных изомеров селективность изомера 2,3DMC₅ оказывается выше, чем у других многоразветвленных изомеров. Увеличение образования многоразветвленных изомеров с повышением температуры и конверсии указывает на то, что они являются вторичными продуктами, образующимися из первичных моноразветвленных изомеров благодаря формированию промежуточного соединения протонированного циклопропана [26].

Результаты показывают, что продукты крекинга при низких температурах почти родственны семействам C₃ и C₄. С повышением температуры селективность семейств C₁ и C₂ увеличивается, вероятно, за счет вторичного крекинга при высоких температурах и подходящих условиях для гидрогенолиза.

Ароматические углеводороды образуются из дигидроформирующего кольца парафина. В этом двухфакторном механизме реакции гидрирования–дегидрирования (HDH) на металлических центрах протекают быстрее, чем реакции изомеризации на кислотных центрах, так что эта стадия регулирует скорость реакции. Благодаря подходящей кислотности синтезированных катализаторов в данном исследовании они имели благоприятную селективность в процессе ароматизации. Кроме того, счи-

тается, что реакции крекинга при высоких температурах происходят на кислотных центрах. В этом процессе протонирование алканов на кислотных центрах Брэнстеда является стадией, определяющей скорость реакции для всех алканов. Таким образом, ароматизация и крекинг – конкурирующие реакции [27].

Кинетика. Кинетика реакций гидроконверсии была рассмотрена путем определения модели в соответствии с характеристиками катализатора и экспериментальными результатами. Все реакции считали реакциями первого порядка, а термической конверсией пренебрегали [28, 29]. На рис. 3 показана предлагаемая схема кинетической реакции для гидроконверсии *n*-гептана, который превращается в изомеры MOB, MUB, ароматические углеводороды и продукты крекинга. MOB производит толуол, а MUB в основном 2,3DMC₅ или продукты крекинга. Кинетические параметры определяются с помощью компьютерной программы в пакете MATLAB, использующей метод Рунге–Кутты четвертого порядка с фиксированным размером интервала.

Определение алгоритма. Путем определения алгоритма, приведенного на рис. 4, были рассчитаны константа скорости реакции, энергия активации, предэкспоненциальный множитель процесса перегруппировки, конверсия и селективность с ис-

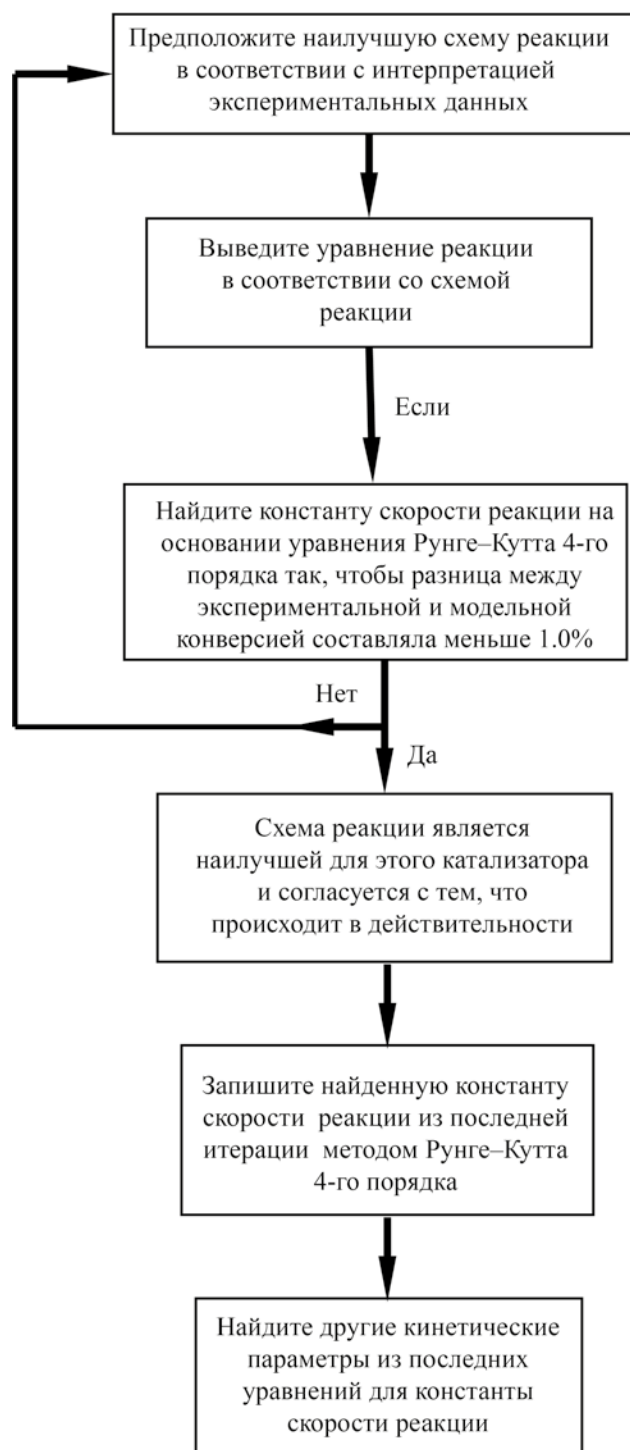


Рис. 4. Схематический алгоритм процесса перегруппировки *n*-гептана.

пользованием метода Рунге–Кутты четвертого порядка с фиксированным размером интервала. Как показано на рис. 4, сначала в соответствии с описанием эксперимента предполагается схема реакции, подобная той, что представлена на рис. 3. Все уравнения скорости реакции, а также уравнения (1)–(9) были получены в соответствии с последним определением указанной схемы:

$$C_a = \exp(t(k_1 + k_3 + k_8 + k_9)), \quad (1)$$

где C_a – концентрация непрореагировавшего сырья;

$$C_b = (k_1/(k_1 + k_3 + k_8 + k_9 - (k_2 + k_6 + k_7))) \cdot (\exp - t(k_2 + k_6 + k_7) - \exp - t(k_1 + k_3 + k_8 + k_9)), \quad (2)$$

где C_b – концентрация моноразветвленного продукта;

$$C_{C1} = (k_3/(k_5 - (k_1 + k_3 + k_8 + k_9))) \cdot (\exp - t(k_1 + k_3 + k_8 + k_9) - \exp - t(k_5)), \quad (3)$$

где C_{C1} – концентрация 2,2-диметилпентана;

$$C_{C2} = (k_1 \cdot k_2 / ((k_1 + k_3 + k_8 + k_9 - (k_2 + k_6 + k_7)) \cdot (k_4 - (k_2 + k_6 + k_7))) \cdot (\exp t(k_2 + k_6 + k_7) - \exp t(k_4)) + (k_1 \cdot k_2 / (k_2 + k_6 + k_7 \cdot (k_1 + k_3 + k_8 + k_9))) \cdot (k_1 + k_3 + k_8 + k_9 - k_4) \cdot (\exp - t(k_1 + k_3 + k_8 + k_9) - \exp - t(k_4))), \quad (4)$$

где C_{C2} – концентрация 2,2- и 2,4-диметилпентана;

$$C_{D1} = (k_3 \cdot k_5 / (k_5 - (k_1 + k_3 + k_8 + k_9))) \cdot (((1 - \exp t(k_1 + k_3 + k_8 + k_9)) / (k_1 + k_3 + k_8 + k_9)) - ((1 - \exp - t \cdot k_5) / k_5)) + (k_1 \cdot k_6 / (k_1 + k_3 + k_8 + k_9 - (k_2 + k_6 + k_7))) \cdot (((1 - \exp - t(k_2 + k_6 + k_7)) / (k_2 + k_6 + k_7)) - (1 - \exp - t(k_1 + k_3 + k_8 + k_9)) / (k_1 + k_3 + k_8 + k_9)), \quad (5)$$

где C_{D1} – концентрация пропана и *n*-бутана;

$$C_{D2} = (k_1 \cdot k_2 \cdot k_4 / ((k_1 + k_3 + k_8 + k_9 - (k_2 + k_6 + k_7)) \cdot (k_4(k_2 + k_6 + k_7))) \cdot (((1 - \exp - t(k_2 + k_6 + k_7)) / (k_2 + k_6 + k_7)) - ((1 - \exp t(k_4)) / k_4)) + (k_1 \cdot k_2 \cdot k_4 / (k_2 + k_6 + k_7 - (k_1 + k_3 + k_8 + k_9))) \cdot (k_1 + k_3 + k_8 + k_9 - k_4) \cdot (((1 - \exp - t(k_1 + k_3 + k_8 + k_9)) / (k_1 + k_3 + k_8 + k_9)) - ((1 - \exp - t(k_4)) / k_4))), \quad (6)$$

где C_{D2} – концентрация пропана и изобутана;

$$C_{D3} = (k_9 / (k_1 + k_3 + k_8 + k_9)) - (1 - \exp - t(k_1 + k_3 + k_8 + k_9)), \quad (7)$$

где C_{D3} – концентрация метана, этана и циклобутана;

Таблица 3. Кинетические параметры гидроконверсии *n*-гептана на катализаторе 0.6% Pt/MSU

Параметры	Номер реакции								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Тип реакции	гидроизомеризация			крекинг			ароматизация		крекинг
E_a , ккал/моль	34.45	27.38	26.95	40.7	37.95	38.34	20.24	26.1	39.14
K_0	49.2	30.6	26.9	13.9	14.45	15.25	37.6	35.15	14.42

Таблица 4. Кинетические параметры гидроконверсии *n*-гептана на катализаторе 1.0% Pt/MSU

Параметры	Номер реакции								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Тип реакции	гидроизомеризация			крекинг			ароматизация		крекинг
E_a , ккал/моль	34.45	27.38	26.95	40.70	37.95	38.34	20.24	26.10	39.14
K_0	49.21	30.60	26.90	13.92	14.45	15.25	37.6	35.15	14.42

$$C_{E1} = (k_1 \cdot k_7 / (k_1 + k_3 + k_8 + k_9 - (k_2 + k_6 + k_7)) \cdot ((1 - \exp - t(k_2 + k_6 + k_7)) / (k_2 + k_6 + k_7)) - ((1 - \exp - t(k_1 + k_3 + k_8 + k_9)) / (k_1 + k_3 + k_8 + k_9))) + (k_8 / (k_1 + k_3 + k_8 + k_9)) \cdot (1 - \exp - t(k_1 + k_3 + k_8 + k_9)), \quad (8)$$

где C_{E1} – концентрация толуола;

$$C_{E2} = (k_8 / (k_1 + k_3 + k_8 + k_9)) (1 - \exp - t(k_1 + k_3 + k_8 + k_9)), \quad (9)$$

где C_{E2} – концентрация бензола, ксилола и циклопентана.

В соответствии с этой моделью четко рассчитываются указанные параметры. Если селективность и конверсия, полученные на основе расчетных параметров, подтверждаются экспериментальными результатами, значит эта схема хорошо согласуется с экспериментом; в противном случае надо менять предварительную оценку схемы.

Чтобы найти константу скорости реакции, соответствующую реакции на схеме, алгоритм необходимо преобразовать в код MATLAB с использованием метода Рунге–Кутты четвертого порядка. Если рассчитанный параметр согласуется с экспериментальными данными, вычисляются другие кинетические параметры. В табл. 3 и 4 представлены кинетические параметры, полученные в результате этого моделирования.

На рис. 5–10 представлено сравнение экспериментальной и модельной конверсии для раз-

личных продуктов. Результаты моделирования и эксперимента совпадают друг с другом и наилучшим образом согласуются с тем, что происходит в действительности, поэтому данная схема идеально подходит для этой кинетической конверсии.

Как показано на рис. 5, значение модельной конверсии изомеров МОВ при температуре 300°C ниже значения конверсии экспериментальной. Соответственно, незначительная разница при постоянной массовой объемной скорости (WHSV) обусловлена высоким потенциалом кислотного центра для образования изомера МОВ при низких температурах. По мере повышения температуры экспериментальные результаты изомеров МОВ становятся выше, чем результаты моделирования, в то время как экспериментальные результаты МОВ становятся ниже, чем результаты моделирования. Это явление происходит из-за двух факторов. Было предположено, что зависимость между температурой и активностью центра является линейной, однако экспериментальные результаты показывают, что эта зависимость не является линейной. При повышении температуры вторичная перегруппировка изомеров МОВ находится в хорошем равновесии между металлическими и кислотными центрами. При этом образование изомеров МОВ ускоряется и создает незначительную разницу с результатами моделирования [29].

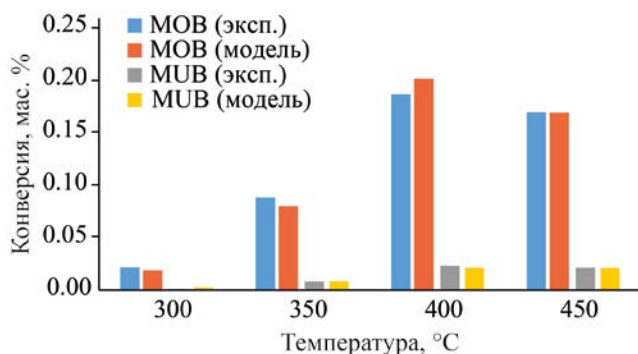


Рис. 5. Конверсия сырья в изомер (0.6% Pt/MSU).

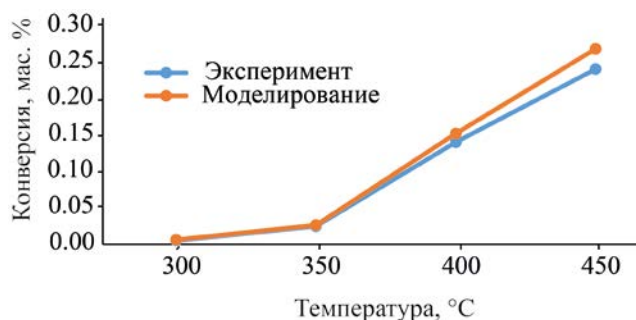


Рис. 6. Конверсия сырья в продукт крекинга (0.6% Pt/MSU).

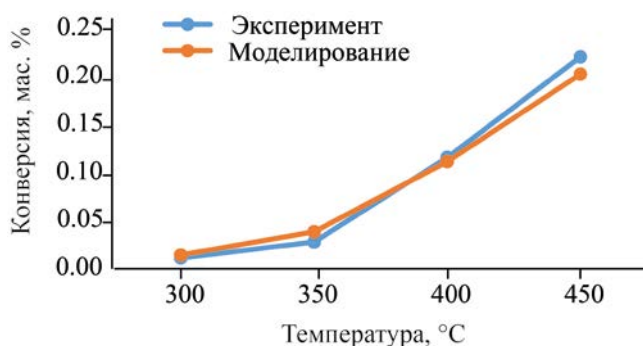


Рис. 7. Конверсия сырья в ароматические продукты (0.6% Pt/MSU).

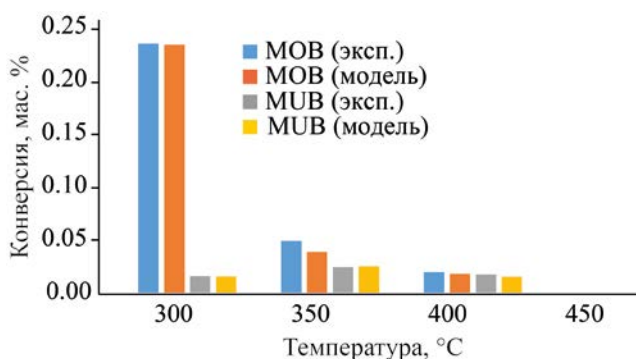


Рис. 8. Конверсия сырья в изомер (1.0% Pt/MSU).

На рис. 6 показано сравнение экспериментальных результатов и результатов моделирования по получению продуктов крекинга. Причина расхождения между ними (экспериментальные данные ниже, чем модельные) объясняется следующим образом.

Обычно пропан получают из изомеров MUB. Поэтому было высказано предположение, что вклад изомера 2,3DMC₅ в производство C₃ составляет 40%, а изомеров 2,2- и 2,4DMC₅ – 60%. Однако результаты эксперимента показывают, что это соотношение было неправильным. Решение данной проблемы было достигнуто благодаря тому, что разница между этими двумя факторами стала незначительной за счет изменения указанного соотношения до оптимального значения.

На рис. 7 показано сравнение экспериментальных результатов и результатов моделирования для ароматических продуктов. Благодаря хорошему равновесию между кислотными и металлическими

центрами разница между этими двумя наборами результатов была незначительной, что свидетельствует о надежности предложенной модели.

Экспериментальные результаты и результаты моделирования для продуктов MOB и MUB (рис. 8) хорошо совпадают, что и в этом случае подтверждает надежность предложенной модели.

Как видно, для катализатора с 0.6% Pt равновесие кислотных и металлических центров является приемлемым, и существует лишь незначительная разница между результатами, полученными для продуктов крекинга и ароматических углеводородов. Однако с увеличением количества металлических центров это равновесие исчезает, и синтез ароматических углеводородов превалирует над синтезом продуктов крекинга.

По мере повышения температуры структура бифункциональных участков катализатора (и каналов между ними) становится более плотной. В результате этого явления пористость катализатора

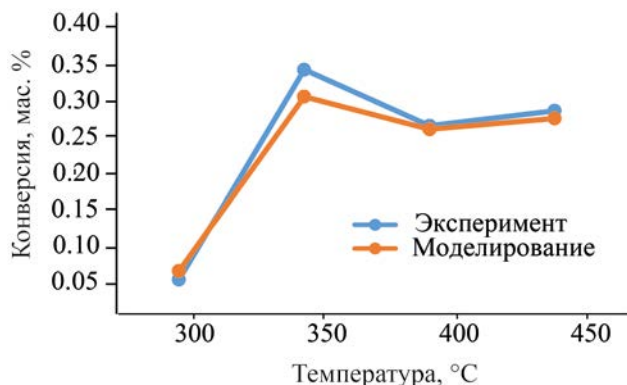


Рис. 9. Конверсия сырья в продукт крекинга (1.0% Pt/MSU).

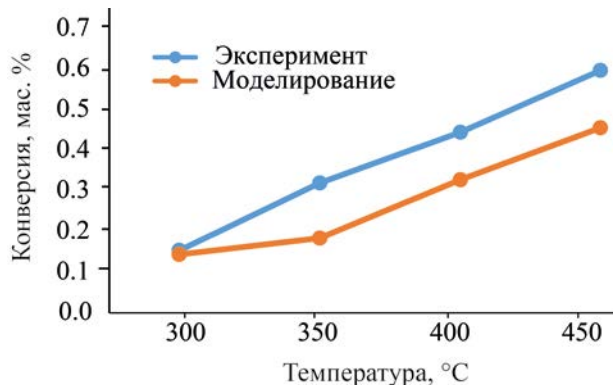


Рис. 10. Конверсия сырья в ароматический продукт (1.0% Pt/MSU).

стремится к минимальному значению, так что количество эффективных путей между металлом и кислотным центром уменьшается.

Как показано на рис. 9, разница в конверсии между экспериментальными результатами и результатами моделирования по продуктам крекинга незначительна. Следовательно, можно предположить, что пористость структуры катализатора 1% Pt/VSU с увеличением температуры не меняется, т.е. катализатор остается стабильным при высоких температурах.

На рис. 10 представлено сравнение экспериментальных результатов и результатов моделирования для ароматических продуктов. Увеличение количества металлических центров до 1% Pt вызывает ускорение реакции гидрирования–дегидрирования. На основании обзора литературы влияние доступности и дисперсности металлических центров играет важную роль в отклонении пути реакции из-за уменьшения времени контакта субстрата на катализаторе для взаимодействия с другой частью центров [30–32]. Таким образом, при постоянной дисперсности кислотных центров не хватало времени для изомеризации на этих центрах. Кинетические параметры показывают, что энергия активации реакции ароматизации ниже, чем у реакции изомеризации, а энергия активации реакции изомеризации ниже, чем у реакции крекинга. Следовательно, на кислотных центрах происходит реакция циклизации, затем реакция изомеризации и, наконец, реакция крекинга. Таким образом, при увеличении дисперсности металлических центров

ускоряется реакция гидрирования–дегидрирования, поэтому при высоких температурах не хватает времени для протекания реакции изомеризации. Увеличение дисперсности металлических центров связано с уменьшением времени контакта на надкислотных центрах. Результаты показывают, что с увеличением скорости реакции гидрирования–дегидрирования выход изомеров при высоких температурах падает до нуля, а выход ароматических соединений увеличивается. Следовательно, повышение количества металлических центров ограничивает вторичную реакцию изомеризации.

ВЫВОДЫ

Сравнение результатов эксперимента и моделирования показывает, что модель, представленная в данной работе, хорошо согласуется с процессом перегруппировки, происходящим при эксперименте.

Энергия активации реакции получения изомеров MOB и MUD из MOB для катализатора с 1.0% Pt выше, чем у катализатора, содержащего 0.6% Pt. Увеличение дисперсности металлических центров уменьшает время пребывания субстрата на каталитических надкислотных центрах. Это, в конечном счете, связано с ускорением реакции гидрирования–дегидрирования, что ограничивает реакцию вторичной изомеризации.

При высоких температурах создается конкуренция между реакциями крекинга и ароматизации. Результаты моделирования процесса для катализаторов с более высоким содержанием металли-

ческих центров показали, что ароматизация преобладает над крекингом; это связано с увеличением активности реакции гидрирования–дегидрирования на высокопрочном катализаторе. Согласно обзору литературы, одной из основных проблем, связанных с отклонением селективности катализатора, является прочность структуры. Это означает, что любое изменение селективности катализатора обусловлено балансом центров и их активностью. Мы приходим к выводу, что структура нашего катализатора отличается прочностью и не изменяется при повышении температуры.

Кинетические параметры конверсии *n*-гептана в толуол показывают, что катализатор с большим количеством металлических центров оказывается эффективнее, что связано с увеличением скорости протекания реакции гидрирования–дегидрирования и уменьшением времени контакта субстрата на активных кислотных центрах. Согласно исследованию реакции гидроконверсии, селективность изомера может быть оптимизирована за счет увеличения числа кислотных центров.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Mohammad Javad Asadinasab, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0666-8285>

Touba Hamoule, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1738-6785>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. van de Runstraat A., Kamp J.A., Stobbelaar P.J., van Grondelle J., Krijnen S., van Santen R.A. Kinetics of hydro-isomerization of *n*-hexane over platinum containing zeolites // *J. Catal.* 1997. V. 171. № 1. P. 77–84. <https://doi.org/10.1006/jcat.1997.1779>
2. Zhang A., Nakamura I., Aimoto K., Fujimoto K. Isomerization of *n*-pentane and other light hydrocarbons on hybrid catalyst. Effect of hydrogen spillover // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1995. V. 34. P. 1074–1080. <https://doi.org/10.1021/ie00043a008>
3. Mishra G.S., Machado K., Kumar A. Highly selective *n*-alkanes oxidation to ketones with molecular oxygen catalyzed by SBA-15 supported rhenium catalysts // *J. Ind. Eng. Chem.* 2014. V. 20. P. 2228–2235. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.09.055>
4. Hajimirzaee S., Mehr A.S., Ghavipour M., Vatankeh M., Behbahani R.M. Effect of metal loading on catalytic activity and selectivity of ZSM-5 zeolite catalyst in conversion of methanol to olefins and aromatics // *Petrol. Sci. Technol.* 2017. V. 35. № 3. P. 279–286. <https://doi.org/10.1080/10916466.2016.1258413>
5. Klusdahl H.E. Reforming a sulfur-free naphtha with a platinum-rhenium catalyst. Patent US3415737A, 1968.
6. Zhu L., DePristo A.E. Microstructures of bimetallic clusters: Bond order metal simulator for disordered alloys // *J. Catal.* 1969. V. 49. P. 400–407. <https://doi.org/10.1006/jcat.1997.1586>
7. Qi W., Ran J., Zhang Z., Niu J., Zhang P., Fu L., Hu B., Li Q. Methane combustion reactivity during the metal→metallic oxide transformation of Pd-Pt catalysts: Effect of oxygen pressure // *Appl. Surf. Sci.* 2018. V. 435. P. 776–785. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.11.178>
8. Liu H., Lei G.D., Sachtler W.M.H. Pentane and butane isomerization over platinum promoted sulfated zirconia catalysts // *Appl. Catal. A: Gen.* 1998. V. 146. P. 165–180. [https://doi.org/10.1016/0926-860X\(96\)00031-2](https://doi.org/10.1016/0926-860X(96)00031-2)
9. Balakrishnan J.H., Schwank J. A chemisorption and XPS study of bimetallic Pt-Sn/Al₂O₃ catalysts // *J. Catal.* 1991. V. 127. P. 287–306. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(91\)90227-U](https://doi.org/10.1016/0021-9517(91)90227-U)
10. Ponc V., Bond G.C. Reactions of alkanes and reforming of naphtha // *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1995. V. 95. № C. P. 583–677.
11. Barbiera J., Marécot P., Del Angel G., Bosch P., Boitiaux J.P., Didillon B., Dominguez J.M., Schiftef I., Espmosa G. Preparation of platinum-gold bimetallic catalysts by redox reactions // *Appl. Catal. A: Gen.* 1994. V. 116. № 1–2. P. 179–186. [https://doi.org/10.1016/0926-860X\(94\)80288-2](https://doi.org/10.1016/0926-860X(94)80288-2)
12. Siegmund Greulich-Weber H.M. Ordered Porous Nanostructures and Applications, ed. by R. Wehrspohn. – New York: Kluwer Academic Plenum, 2005. P. 350–351.
13. Zhao D., Feng J., Huo Q., Melosh N., Fredrickson G.H., Chmelka B.F., Stucky G.D. Triblock copolymer synthesis of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores // *Science*. 1998. V. 279. № 5350. P. 548–552. <https://doi.org/10.1126/science.279.5350.548>
14. Sachtler W.M.H., Liu H., Lei G.D. Selectivity and rate of activity decline of bimetallic catalysts. The viscosity of concentrated suspensions and solutions // *Appl. Catal. A: Gen.* 1976. V. 14. P. 1–12.
15. Bagshaw S.A., Kemmitt T., Milestone N.B. Mesoporous [M]-MSU-*x* metallo-silicate catalysts by non-ionic polyethylene oxide surfactant templating1: Acid [N0(N+)-I+] and base (N0M+I-) catalysed pathways //

- Microporous Mesoporous Mater. 1998. V. 22. P. 419–433. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(98\)00108-5](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(98)00108-5)
16. Liu L., Li H., Zhang Y. Effect of synthesis parameters on the chromium content and catalytic activities of mesoporous Cr-MSU-x prepared under acidic conditions // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. P. 15478–15485. <https://doi.org/10.1021/jp061875o>
 17. von Aretin T., Hinrichsen O. Single-event kinetic model for cracking and isomerization of 1-hexene on ZSM-5 // Ind. Eng. Chem. Res. 2014. V. 53. № 50. P. 19460–19470. <https://doi.org/10.1021/ie503628p>
 18. von Artein T., Schallmoser S., Standle S., Tonigold M., Lercher J.A., Hinrichsen O. Single event kinetic model for 1-pentane cracking on ZSM-5 // Ind. Eng. Chem. Res. 2015. V. 54. № 47. P. 11792–11803. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b02629>
 19. Ying L., Zhu J., Cheng Y., Wang L., Li, X. Kinetic modeling of C₂–C₇ olefins interconversion over ZSM-5 catalyst // J. Ind. Eng. Chem. 2016. V. 33. P. 80–90. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2015.09.021>
 20. Huang X., Aihemaitijiang D., Xiao W.D. Reaction pathway and kinetics of C₃–C₇ olefin transformation over high-silicon HZSM-5 zeolite at 400–490°C // Chem. Eng. J. 2015. V. 280. P. 222–232. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.05.124>
 21. Liu Y., Zhang W., Pinnavaia T.J. Steam-stable aluminosilicate mesostructures assembled from zeolite type Y seeds // J. Am. Chem. Soc. 2000. V. 122. № 36. P. 8791–8792. <https://doi.org/10.1021/ja001615z>
 22. Triantafyllidis K.S., Iliopoulou E.F., Antonakou E.V., Lappas A.A., Wang H., Pinnavaia T.J. Hydrothermally stable mesoporous aluminosilicates (MSU-S) assembled from zeolite seeds as catalysts for biomass pyrolysis // Microporous Mesoporous Mater. 2007. V. 2007. P. 132–139. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2006.09.019>
 23. Gagea B.C., Lorgouilloux Y., Altintas Y., Jacobs P.A., Martens J.A. Bifunctional conversion of *n*-decane over HPW heteropoly acid incorporated into SBA-15 during synthesis // J. Catal. 2009. V. 265. P. 99–108. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2009.04.017>
 24. Maxwell I.E. Zeolites catalysis in hydroprocessing technology // Catal. Today. 1987. V. 1. № 4. P. 385–413. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(87\)80006-8](https://doi.org/10.1016/0920-5861(87)80006-8)
 25. Vazquez M.I., Escardino A., Corma A. Activity and selectivity of nickel-molybdenum/HY ultrastable zeolites for hydroisomerization and hydrocracking of alkanes // Ind. Eng. Chem. Res. 1987. V. 26. № 8. P. 1495–1500. <https://doi.org/10.1021/ie00068a001>
 26. Patrigeon A., Benazzi E., Travers Ch., Bernhard J.Y. Influence of the zeolite structure and acidity on the hydroisomerization of *n*-heptane // Catal. Today. 2001. V. 65. № 2. P. 149–155. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(00\)00558-7](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(00)00558-7)
 27. Mokaya R., Jones W., Moreno S., Poncelet G. *n*-heptane hydroconversion over aluminosilicate mesoporous molecular sieves // Catal. Letters. 1997. V. 49. P. 87–94. <https://doi.org/10.1023/A:1019084617120>
 28. Wang Z., Guo Y., Lin R. Effect of triethylamine on the cracking of heptane under a supercritical condition and the kinetic study on the cracking of heptane // Energ. Convers. Manage. 2008. V. 49. № 8. P. 2095–2099. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2008.02.018>
 29. Maloney M.L., Maschmeyer T., Jansen J.C. Technical and economical evaluation of zeolite membrane based heptane hydroisomerization process // Chem. Eng. J. 2005. V. 106. № 3. P. 187–195. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2004.11.011>
 30. Kadiev K.M., Maximov A.L., Kadieva M.K. The effect of MoS₂ active site dispersion on suppression of polycondensation reactions during heavy oil hydroconversion // Catalysts. 2021. V. 11. № 6. P. 676. <https://doi.org/10.3390/catal11060676>
 31. van der Wal L.I., Oenema J., Smulders L.C.J., Samplonius N.J., Nandpersad K.R., Zečević J., de Jong K.P. Control and impact of metal loading heterogeneities at the nanoscale on the performance of Pt/zeolite Y catalysts for alkane hydroconversion // ACS Catal. 2021. V. 11. P. 3842–3855. <https://doi.org/10.1021/acscatal.1c00211>
 32. Gutierrez-Acebo E., Leroux C., Chizallet C., Schuurman Y., Bouchy C. Metal/acid bifunctional catalysis and intimacy criterion for ethylcyclohexane hydroconversion: When proximity does not matter // ACS Catal. 2018. V. 8. P. 6035–6046. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b00633>

ПРОМЫШЛЕННАЯ КОМПЬЮТЕРНАЯ МОДЕЛЬ СНИЖЕНИЯ ПОТЕРЬ ОКТАНОВОГО ЧИСЛА ОЧИЩЕННОГО БЕНЗИНА В ПРОЦЕССЕ S ZORB

© 2023 г. Bo Chen¹, Jie Wang¹, Song Liu², Fusheng Ouyang^{1,*}, Da Xiong¹, Mingyang Zhao²

¹ International Joint Research Center of Green Energy Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai, 200237, China

² SINOPEC Shanghai Gaoqiao Petrochemical Co., Ltd, Shanghai 200129, China

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

Поступила в редакцию 20 марта 2022 г.

После доработки 19 мая 2022 г.

Принята к публикации 2 января 2023 г.

Метод реактивной адсорбционной десульфуризации S Zorb – одна из основных технологий удаления серы из бензина в процессе жидкостного каталитического крекинга (FCC) на установках Китая, сопряженная, однако, с некоторым снижением октанового числа получаемого бензина (ОЧИ, RON). Для оптимизации рабочих переменных и уменьшения потерь прогнозируемого октанового числа бензина (г-RON) были созданы три компьютерно-управляемые модели нейронной сети: с обратной передачей ошибки обучения (BPNN); с радиальной базисной функцией (RBFNN); с обобщенной регрессией (GRNN). Показано, что наилучшим является эффект модели с алгоритмом оптимизации роя частиц PSO-BPNN, обеспечивающей наибольшее снижение потерь г-RON на 48.55%. Методы исследования, использованные для создания компьютерно-управляемой модели снижения потерь г-RON, заслуживают применения на других блоках установки S Zorb.

Ключевые слова: бензин жидкостного каталитического крекинга FCC, потери ОЧИ (RON), компьютерно-управляемая модель, нейронная сеть, алгоритм оптимизации

DOI: 10.31857/S0028242123010069, **EDN:** UHEEPH

В целях защиты окружающей среды мировое сообщество выдвигает строгие требования к выбросам серы. Действующий VI национальный стандарт Китая для автомобильного бензина предусматривает, что содержание серы в нем должно быть менее 10 мкг/г. Также стоит отметить, что в Китае около 70% бензина получают в процессе жидкостного каталитического крекинга (FCC), продукты которого одновременно являются основным источником серы. Технологический процесс S Zorb [1] – запатентованная технология адсорбционной десульфуризации бензина, разработанная компанией ConocoPhillips. Она была выкуплена компанией Sinopec в 2007 г. и впоследствии, усовершенствована инженерной корпорацией Sinopec с целью разработки технологии S Zorb нового поколения. Сегодня она широко используется для глубокой

десульфуризации бензина FCC. Применение этой технологии, однако, приводит к снижению исследовательского октанового числа (RON), наиболее важного показателя при измерении эффективности сгорания автомобильного бензина. Поиск подходящего метода снижения потерь октанового числа очищенного бензина (г-RON) в процессе десульфуризации бензина FCC с помощью технологии S Zorb значительно повысит доходы нефтехимических предприятий.

Благодаря развитию и популяризации технологий сбора и непрерывного накопления данных, различные отрасли химической промышленности широко используют компьютерно-управляемые модели, созданные с помощью методологии интеллектуального анализа данных [2]. Для оптимизации условий прогнозирования распределения

продукта в соответствии с большим количеством промышленных данных из установки FCC с максимально возможным выходом изопарафинов (MIP), Ouyang и др. [3] построили модель нейронной сети с обучением по методу обратного распространения ошибки (BPNN). Выход бензина был значительно улучшен при помощи объединения модели BPNN с генетическим алгоритмом (GA). Sadighi и др. [4] объединили гибридную искусственную нейронную сеть и алгоритм GA для прогнозирования г-RON, что повысило устойчивость и точность модели прогнозирования. Zhu и др. [5] для визуализации процесса связывания нескольких рабочих переменных в распределенной системе управления (DCS) в режиме реального времени предложили параметризованный метод нелинейного снижения размерности и визуализации многомерных переменных (t-SNE). В исследовании Chang и др. [6] для решения проблемы недостаточности работы с негауссовскими характеристиками в процессе очистки сточных вод представлена эффективная глубокая рекуррентная сеть со статистической информацией высокого порядка.

Средняя потеря г-RON на китайской установке S Zorb производительностью 1.20 млн т/год, за последние три года составляет 1.38 ед. Это намного выше, чем лучший показатель (0.6 ед.) аналогичной установки, что серьезно влияет на доходы нефтехимического предприятия. Операторы на установке S Zorb часто эксплуатируют ее в соответствии со своим опытом, поскольку приоритетом для них является обеспечение соответствия содержания серы в очищенном бензине требованиям действующих стандартов, а не снижение потерь г-RON. В настоящем исследовании, основанном на большом количестве данных с установки S Zorb, предложены различные модели нейронных сетей для прогнозирования г-RON и использованы интеллектуальные алгоритмы для оптимизации рабочих переменных установки с целью эффективного снижения потерь г-RON.

МОДЕЛИРОВАНИЕ НА ОСНОВЕ УПРАВЛЕНИЯ ДАННЫМИ И ОПТИМИЗАЦИЯ ДЛЯ СНИЖЕНИЯ ПОТЕРЬ г-RON

Используя технологии интеллектуального анализа, можно получить информацию с неизвестной

актуальностью и потенциальной ценностью из большого количества ошибочных, отсутствующих и нерегулярных данных. Моделирование и анализ полученных эффективных выборок данных с помощью алгоритмов машинного обучения в сочетании с интеллектуальными алгоритмами оптимизации позволяют оптимизировать рабочие переменные для уменьшения потерь г-RON.

Выбор переменных моделирования. Из системы управления лабораторной информацией и DCS установки S Zorb были собраны данные за последние три года, в том числе свойства сырья, адсорбента, очищенного бензина и рабочие переменные. В соответствии с требованиями компьютерно-управляемого моделирования, эти данные были предварительно обработаны на этапах обзора, очистки, преобразования и сокращения объема [7]. Этапы предварительной обработки представлены следующим образом:

1) на основании данных г-RON были отсеяны данные о свойствах сырья и адсорбента в соответствующий момент времени. В связи с наличием определенного времени реакции, в качестве данных для моделирования были взяты средние значения рабочих переменных в пределах 2 ч до и после соответствующего момента времени отбора значения г-RON;

2) во время фактической работы установки S Zorb сравнивали данные с верхним и нижним пределами рабочих условий и удаляли значения, выходящие за эти пределы. Затем было использовано правило 3σ [8] для удаления аномальных значений в наборе данных;

3) для исключения влияния разницы в размерах и стандартизации данных в диапазоне $[0, 1]$ был использован безразмерный метод [9];

4) для оценки степени корреляции между переменными и г-RON использовали закон корреляции Грея [10], при этом отбирали переменные со степенью корреляции более 0.7 [11]. Затем, для определения переменных моделирования, провели двумерный корреляционный анализ между выбранными переменными.

Путем предварительной обработки собранных данных в соответствии с вышеуказанными этапами были выбраны 22 переменные моделирования, включая 21 входную переменную и 1 выходную

Таблица 1. Результаты выбора переменных моделирования

Тип переменной	Количество переменных	Название переменной
Входные переменные:		
Свойства сырья	3	RON сырья, содержание серы в сырье, объемная доля олефинов
Свойства адсорбента	2	Содержание серы в отработанном адсорбенте, содержание серы в регенерированном адсорбенте
Свойство продукта	1	Содержание серы в очищенном бензине
Рабочие переменные	15	Соотношение водорода и нефти, объемная скорость потока, температура в нижней части реактора, температура регенератора, давление в верхней части реактора, перепад давления между верхней и нижней частями реактора, расход псевдооживленного водорода в редукторе, расход регенерационного потока, расход потока азота в регенераторе, расход сухого газа на выходе, расход сырья на входе, расход смешанного водорода, расход очищенного бензина на выходе, расход нефти на входе, расход легких углеводородов на выходе
Выходная переменная:		
Свойство продукта	1	г-RON

(табл. 1). При этом было отобрано 422 образца в соответствии с требованиями моделирования на основе управления данными.

Моделирование искусственных нейронных сетей. Поскольку между различными рабочими переменными существует сложная нелинейная зависимость, ее необходимо учитывать при моделировании. Нейронные сети, такие как BPNN, сеть с радиальной базисной функцией RBFNN и сеть с обобщенной регрессией GRNN [12], могут быть связаны с процессом нелинейной аппроксимации. 422 образца были разделены согласно коэффициенту деления 4:1 на обучающую (337 образцов) и тестовую (85 образцов) последовательности, после чего были созданы модели прогнозирования г-RON на основе BPNN, RBFNN и GRNN.

Модель BPNN состоит из трех слоев: входного, скрытого и выходного. В качестве функции активации скрытого слоя была выбрана сигмоидальная функция [13]:

$$f(x) = \frac{1}{1 + e^{-x}}. \quad (1)$$

Количество нейронов в скрытом слое H определяется по уравнению (2):

$$H = \sqrt{m + n} + Z \quad (1 \leq Z \leq 10), \quad (2)$$

где m – количество нейронов во входном слое; n – количество нейронов в выходном слое; Z – регулируемая константа из диапазона [1, 10]. В этой модели $m = 21$, $n = 1$, а $m < H < n$ [5, 14]. Были настроены 10 моделей нейронных сетей с разным количеством нейронов скрытого слоя и сравнен их прогнозирующий эффект по среднеквадратичной ошибке (MSE). Результаты показывают, что когда H равно 11, MSE модели является наименьшей. Таким образом, сетевая структура модели BPNN имеет вид 21-11-1.

Скорость обучения модели BPNN была рассчитана с помощью динамической функции скорости обучения η , предложенной в работе Liu [14]:

$$\eta = Ae^{-\epsilon s}, \quad (3)$$

где A – переменная константа из диапазона [1, 50]; ϵ – переменная константа из диапазона [0.0001, 0.001]; s – количество итераций. Наилучший эффект обучения модели достигается при $A = 10$ и $\epsilon = 0.001$. Этот метод может эффективно сократить периоды и время обучения.

Таблица 2. Результаты оптимизации значения σ

Номер К-перекрестной проверки	Коэффициент сглаживания (σ)	MSE
1	0.1	1.352
2	0.2	0.986
3	0.3	0.547
4	0.4	0.294
5	0.5	0.212
6	0.6	0.198
7	0.7	0.205
8	0.8	0.217
9	0.9	0.231
10	1.0	0.243

Модель RBFNN представляет собой взаимосвязанную иерархическую сетевую структуру с входным, скрытым и выходным слоями. В данном исследовании количество нейронов во входном слое, регулируемом размером входных данных, равно 21. Данные входного слоя отображаются в скрытый слой с помощью радиальной базисной функции, значение функции определяется расстоянием между данными выборки и центральной точкой. Как правило, используется радиальная базисная функция Гаусса [15]:

$$k(\|x_p - c_i\|) = \exp\left(-\frac{1}{2\sigma^2}\|x_p - c_i\|^2\right), \quad (4)$$

где $k(\|x_p - c_i\|)$ – евклидово расстояние; x_p – данные выборки; c_i – центральная точка; σ – параметр ширины.

Количество нейронов в скрытом слое зависит от количества центральных точек. Для определения центральных точек выборочных данных использовали алгоритм кластеризации К-средних [16]. В исследовании было установлено, что количество нейронов в скрытом слое равно 30, поэтому модель имела структуру 21-30-1. Данные скрытого слоя были оценены и выведены в выходной слой с помощью линейной функции. С выбором центральной точки RBFNN определяется функция, характеризующая взаимосвязь между входным и скрытым слоями. Соответствующая взаимосвязь между входным и скрытым слоями представляет собой взвешенную линейную зависимость, а вес является

регулируемым параметром, который можно получить путем решения линейных уравнений.

Модель GRNN. Самым большим преимуществом модели GRNN является удобная функция настройки сетевых параметров. Производительность всей сети можно настроить, только установив коэффициент сглаживания в функции ядра GRNN. Коэффициент сглаживания σ в сети GRNN представляет собой параметр ширины в радиальной базисной функции Гаусса из уравнения (4). От его размера зависит реакция сети на данные и эффективность прогнозирования GRNN. σ – единственный параметр в модели GRNN, регулируемый вручную. В этом исследовании для нахождения наиболее подходящего значения σ использовали метод К-перекрестной проверки на достоверность [17]. 422 образца были разделены на 10 групп ($k=10$), проверка каждой из которых повторялась 10 раз. Значение σ увеличили от 0 до 1 с шагом 0.1. В качестве оценочного показателя для оптимизации σ были взяты значения MSE проверочного множества. Чем меньше MSE, тем лучше эффект модели. Результаты оптимизации σ приведены в табл. 2. MSE стремится сохранять стабильность в начале шестой проверки, что указывает на наилучшую способность модели к прогнозированию при $\sigma = 0.6$.

Сравнение трех моделей прогнозирования r-RON. На основе промышленных данных, с использованием нейронных сетей и трех моделей прогнозирования r-RON BPNN, RBFNN и GRNN провели сравнение прогнозируемых и фактических значений r-RON в обучающей и тестовой последовательностях, что приведено на рис. 1 и 2 соответственно. Видно, что значения r-RON, предсказанные моделью BPNN, наиболее близки к фактическим, следовательно, эта модель лучше прогнозирует и аппроксимирует данные, чем модели RBFNN и GRNN.

Кроме того, для этих моделей в табл. 3 приведены такие показатели оценки эффективности, как средняя погрешность (MAE), среднеквадратичная погрешность (MSE) и коэффициент детерминации (R^2). Согласно табл. 3, значения MAE и MSE обучающих и тестовых последовательностей для модели BPNN самые низкие, поэтому эффект прогнозирования модели BPNN является лучшим. Значение R^2 у этой модели также самое высокое из трех, что указывает на наилучшие характеристики аппроксимации.

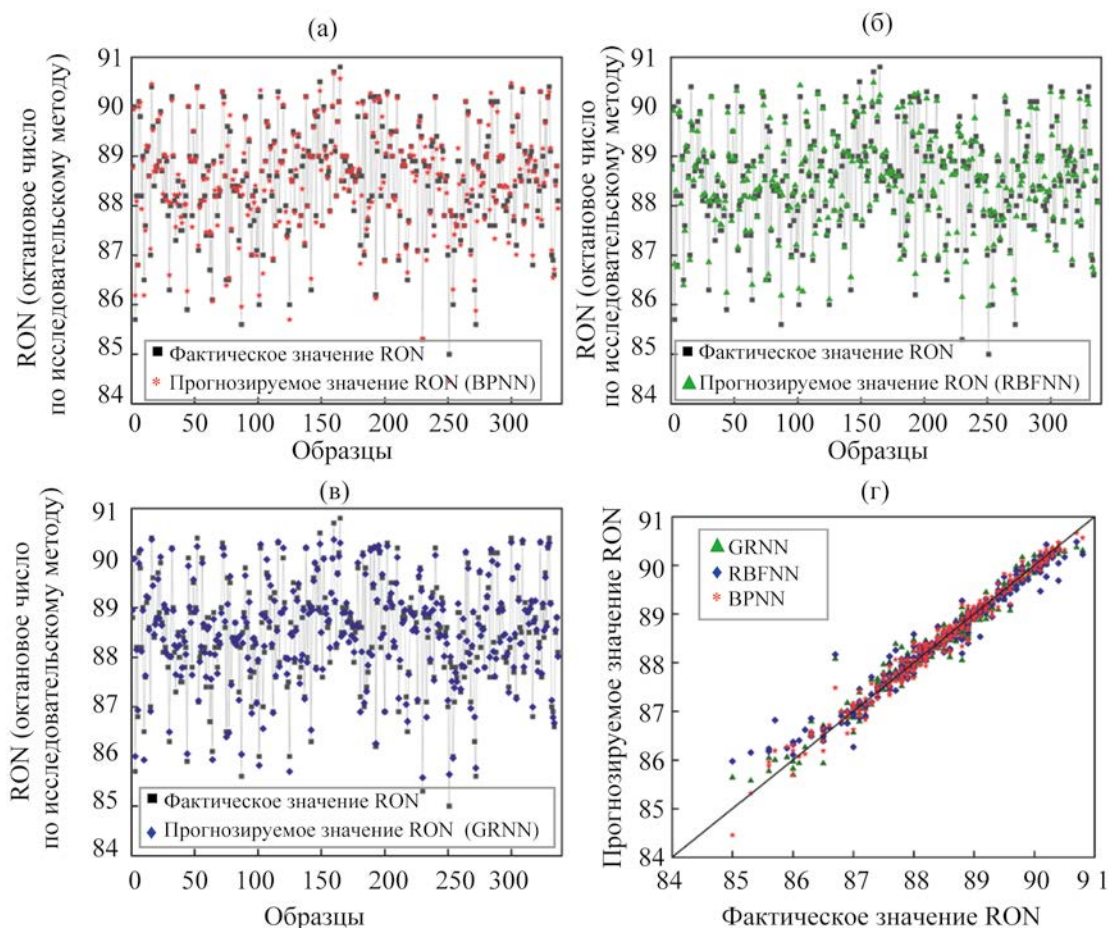


Рис. 1. Сравнение моделей фактических и прогнозируемых значений γ -RON обучающих последовательностей.

В этом исследовании периодичность отбора проб для анализа свойств исходного сырья, абсорбента и бензина в установке S Zorb составляет 2–3 раза в неделю. Предварительно обработанные образцы моделирования являются независимыми и сильно нелинейными. Модель BPNN обладает хорошей способностью аппроксимировать такие

нелинейные зависимости, что делает ее особенно подходящей для решения задач со сложным внутренним механизмом и случайной корреляцией. Хотя алгоритм модели будет ограничивать ее эффективность, правильная настройка параметров может значительно повысить точность модели. Структура сети и схема алгоритма модели RBFNN

Таблица 3. Показатели оценки моделей BPNN, RBFNN и GRNN

Тип образца	MAE			MSE			R^2		
	BPNN	RBFNN	GRNN	BPNN	RBFNN	GRNN	BPNN	RBFNN	GRNN
Обучающая последовательность	0.11	0.14	0.14	0.03	0.05	0.04	0.98	0.97	0.96
Тестовая последовательность	0.16	0.24	0.20	0.04	0.11	0.07	0.96	0.89	0.93

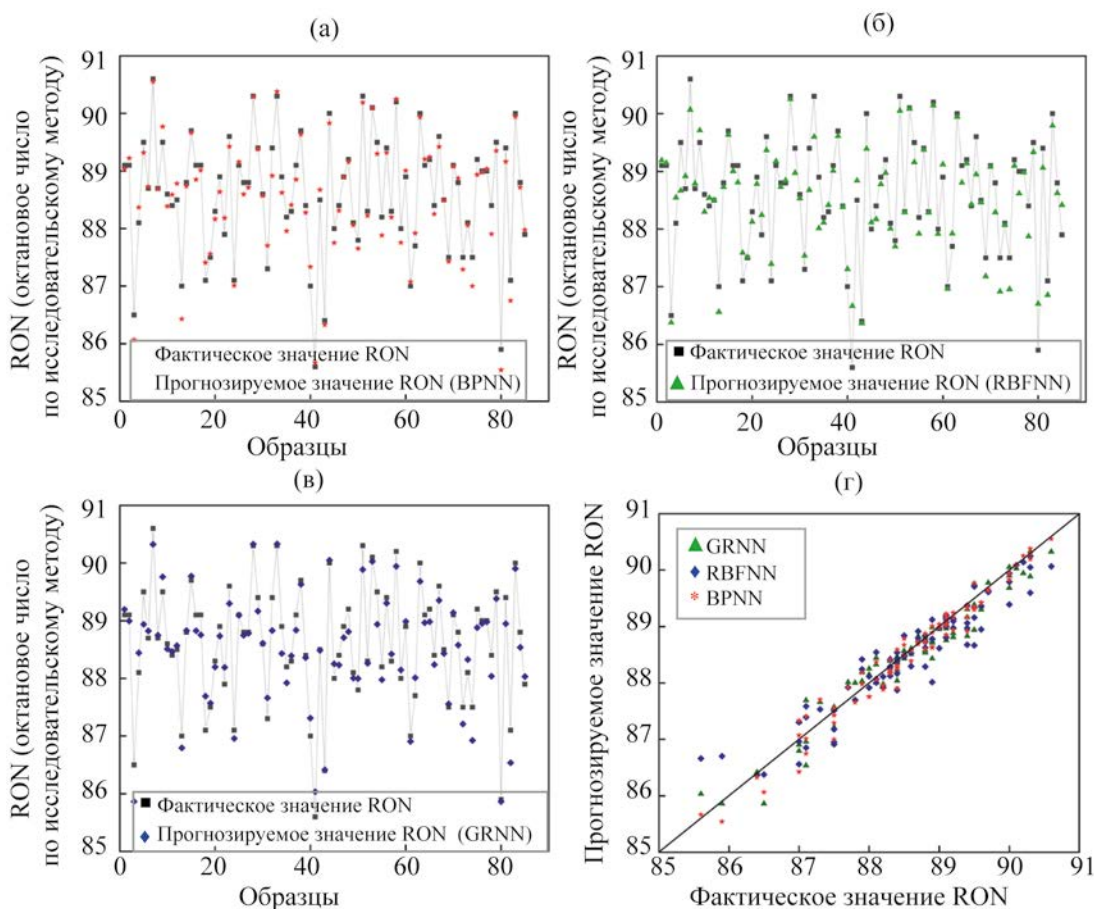


Рис. 2. Сравнение моделей фактических и прогнозируемых значений γ -RON тестовых последовательностей.

такие же, как у модели BPNN, но определение ее центральных точек и нейронов более сложное, что приводит к низкой точности прогноза. Преимущество модели GRNN заключается в том, что она имеет хороший эффект прогнозирования для группы образцов с небольшими по объему и нестабильными данными, но общая точность снижается, поскольку сеть легко сходится к оптимальной регрессии при большом размере выборки. Подводя итоги, можно отметить, что модель BPNN была выбрана в качестве основы для представленных ниже алгоритмов оптимизации γ -RON.

Оптимизация числа γ -RON. В огромном и сложном пространстве поиска многие задачи инженерной оптимизации часто нуждаются в оптимальном решении. Описанная выше модель BPNN эффективно прогнозирует число γ -RON, но не может

управлять реальным промышленным производством без оптимизации рабочих переменных. Для оптимизации 15 переменных и получения самого высокого значения γ -RON, на основе этой модели, с учетом свойств сырья, адсорбента и предпосылок обеспечения эффекта десульфуризации, были использованы три интеллектуальных алгоритма оптимизации: генетический алгоритм (GA), алгоритм оптимизации роя частиц (PSO) и алгоритм моделирования отжига (SA) (см. табл. 1).

Оптимизация методом GA. Ядрами GA [18] являются генетические операторы выбора, скрещивания и мутации, которые определяют порядок отбора алгоритмом GA индивидов с высокой адаптивностью и правила генерации новой популяции. В качестве оператора выбора использовали метод рулетки, включающий следующие шаги:

1) расчет общей приспособленности популяции F :

$$F = \sum_{i=1}^N f_i,$$

где N – численность популяции;

2) вычисление вероятности p_i появления индивида в следующем поколении:

$$p_i = \frac{f_i}{F}$$

3) расчет кумулятивной вероятности q_i отдельных индивидов:

$$q_i = \sum_{j=1}^i p_j$$

4) генерирование случайного числа в диапазоне $[0, 1]$. Если случайное число меньше q_i и больше q_{i-1} , индивид i попадает в следующее поколение;

5) шаг 4 повторяют до тех пор, пока численность популяции следующего поколения не будет соответствовать требованиям.

В данном исследовании используется схема кодирования действительных чисел, поэтому выбран оператор арифметического скрещивания, означающий, что гены потомства генерируются посредством линейной комбинации генов родителя. Гены потомства приведены в уравнении (5):

$$\begin{cases} \hat{x}_1 = \lambda x_1 + (1-\lambda)x_2 \\ \hat{x}_2 = \lambda x_2 + (1-\lambda)x_1 \end{cases}, \quad (5)$$

где $\hat{x}_1$ и $\hat{x}_2$ – дочерние индивиды; x_1 и x_2 – отцовские индивиды; λ – случайная константа из диапазона $[0, 1]$.

Для исследования принят равномерный оператор мутации. Конкретный метод показан в уравнении (6):

$$\begin{cases} X_k = U_{\min}^k, \text{ random}(0,1) = 0 \\ X_k = U_{\max}^k, \text{ random}(0,1) = 1 \end{cases}, \quad (6)$$

где X_k – новое значение гена; $\text{random}(0, 1)$ с равной вероятностью принимает значение 0 или 1; $U_{\min}^k$ и

$U_{\max}^k$ – нижний и верхний пределы значения в точке вариации.

Оптимизация методом PSO. Метод PSO [13] рассматривает индивидуумов в группе как частицы без веса и объема в D -мерном пространстве поиска. Для того чтобы реализовать эволюцию решений, нужно учитывать следующее: каждая частица движется в пространстве с определенной скоростью и собирается как в собственной наилучшей позиции, так и в исторически наилучшей позиции окрестности. Ядром метода является непрерывная регулировка скорости и направления индивида в соответствии с информацией о его местоположении. Общий метод обновления скорости представлен уравнением (7):

$$V_{id} = \omega V_{id} + C_1 \text{random}(0,1)(P_{id} - X_{id}) + C_2 \text{random}(0,1)(P_{gd} - X_{id}), \quad (7)$$

где V_{id} – D -мерная скорость i -й частицы; ω – коэффициент инерции; C_1 и C_2 – константы ускорения в диапазоне $[0, 4]$; $\text{random}(0, 1)$ – случайное число в диапазоне $[0, 1]$; P_{id} – D -размерность индивидуального оптимального решения для i -й частицы; P_{gd} – D -размерность глобального оптимального решения; X_{id} – D -размерность i -й частицы.

При $\omega = 0.7$, $C_1 = C_2 = 1.4$ алгоритм обладает наибольшей оптимизационной способностью. Начальная численность популяции и количество итераций очень важны для оптимизации алгоритма. Наилучший результат оптимизированного r -RON в этом исследовании достигается, когда численность популяции составляет 25, а количество итераций равно 10.

Оптимизация методом SA. Метод SA [19] позволяет преодолеть тот недостаток, что процесс оптимизации традиционных алгоритмов легко попадает в локальный экстремум и зависимость от начальных значений. К основным параметрам алгоритма SA относятся начальная температура, температура охлаждения, длина цепи Маркова (L), вероятность принятия нового решения и выбор функции генерации состояний. Функция падения температуры представлена уравнением

$$T_i = \alpha T_{i-1}, \quad (8)$$

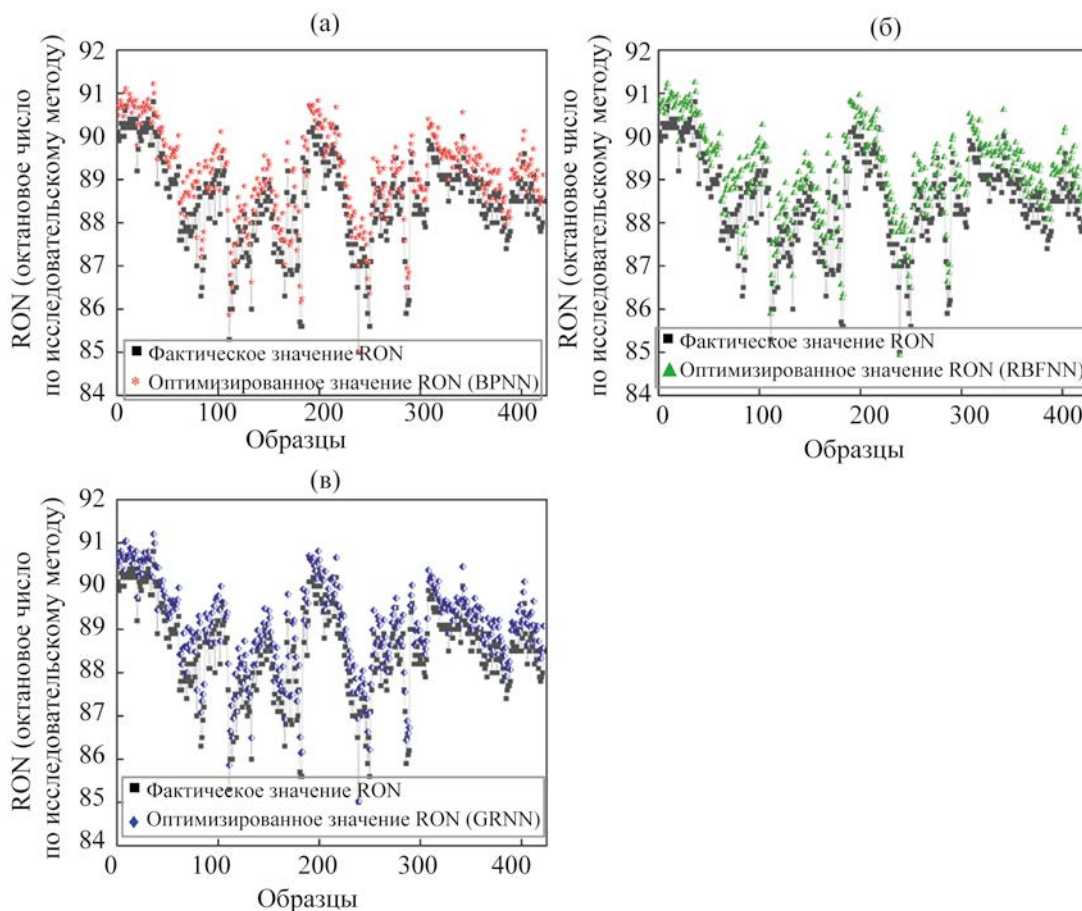


Рис. 3. Сравнение оптимизированных и фактических значений γ -RON.

где T_i – температура; a – скорость падения температуры. В настоящем исследовании начальная температура T_0 равна 100°C , а a равна 0.98.

Принцип выбора значения L зависит от сложности задачи оптимизации. После определения коэффициента охлаждения, значение L должно приблизить спад температуры к равновесному состоянию. В данном исследовании имеется много факторов со сложной взаимосвязью установки S Zorb, поэтому, после сравнения значение L было принято равным 200. Расчет заканчивается по выполнению условия завершения: $T_{\min} = 0.01$ или количество итераций равно 200.

Функция генерации состояния представляет собой алгоритм нового решения. В этом исследовании для получения новых решений между верхним и нижним пределами переменных использовали метод интерполяции:

$$A_i = A_{\min}^i + (A_{\max}^i - A_{\min}^i)\delta, \quad (9)$$

где A_i – значение i -й переменной нового решения; $A_{\min}^i$ и $A_{\max}^i$ – нижний и верхний пределы i -й переменной; δ – случайная константа из диапазона $[0, 1]$.

Для принятия плохого нового состояния с определенной вероятностью введен критерий мегаполиса [20], что позволяет эффективно избежать попадания SA в локальное оптимальное решение. Критерий мегаполиса генерирует вероятность P в соответствии с текущим параметром температуры t и функцией энергии E двух состояний, а затем случайным образом генерирует значение в диапазоне $[0, 1]$. Если случайное значение меньше P , новое состояние будет принято, в противном случае оно будет отклонено. В этом исследовании функция энергии E представляет собой разность между зна-

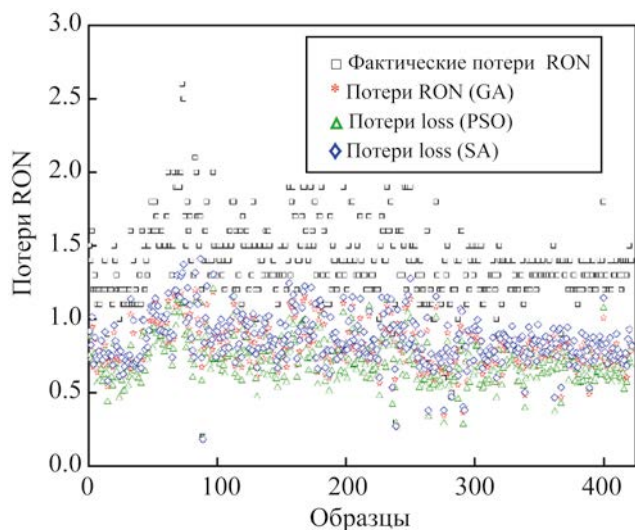


Рис. 4. Сравнение оптимизированных и фактических потерь г-RON.

чениями RON двух решений. Генерирующая функция P показана в уравнении (10):

$$P = \exp\left(-\frac{E}{t}\right). \quad (10)$$

Результаты оптимизации значения г-RON. Согласно сравнительному анализу, приведенному в подразделе «Сравнение трех моделей прогнозирования значения г-RON», характеристики модели BPNN являются лучшими. Основываясь на этой модели, при помощи алгоритмов GA, PSO и SA были определены оптимальные рабочие переменные для минимальных потерь г-RON. Чем выше значение г-RON, тем лучше эффект оптимизации. Результаты сравнения оптимизированного и факти-

ческого г-RON показаны на рис. 3. Видно, что используемые алгоритмы дают хорошие результаты, при этом оптимизированное значение г-RON улучшается в разной степени.

На рис. 4 показано сравнение фактических и оптимизированных значений потерь г-RON по моделям GA-BPNN, PSO-BPNN и SA-BPNN. Эти алгоритмы позволяют уменьшить потери г-RON, а алгоритм PSO является лучшим, поскольку дает наименьшее значение потерь г-RON.

В табл. 4 показаны оптимизированные значения г-RON, полученные для 422 образцов с помощью алгоритмов GA, PSO и SA. Средняя потеря г-RON у 422 образцов составляет 1.38 ед. После оптимизации методами GA, PSO и SA средние значения потерь г-RON снизились до 0.8, 0.71 и 0.86 ед., т. е. на 42.03, 48.55 и 37.68% соответственно.

В целом, для 422 образцов оптимизационные эффекты алгоритмов GA и PSO значительно лучше, чем SA. Среди них лучший эффект оптимизации имеет модель PSO-BPNN.

Результаты оптимизации рабочих переменных. Основываясь на шести свойствах сырья, отработанных и регенерированных абсорбентов и очищенного бензина (табл. 1), соответствующих каждому из 422 образцов, с помощью модели PSO-BPNN для снижения потерь г-RON были оптимизированы 15 рабочих переменных каждого образца. Диапазон оптимизации этих переменных показан в табл. 5.

Учитывая стабильную работу установки S Zorb, были оптимизированы только 10 из 15 рабочих переменных, указанных в табл. 5. Три результата, приведенные в табл. 6, показывают, что с помощью модели PSO-BPNN потери г-RON для каждого образца можно уменьшить путем оптимизации его рабочих переменных.

Таблица 4. Результаты оптимизации для 422 образцов

Параметр	Фактическое значение	Оптимизированное значение		
		GA	PSO	SA
Среднее значение г-RON, ед.	88.53	89.10	89.19	89.05
Средние потери г-RON, ед.	1.38	0.80	0.71	0.86
Падение средних потерь г-RON, %	—	42.03	48.55	37.68

Таблица 5. Диапазон оптимизации рабочих переменных

Рабочая переменная	Нижний предел	Верхний предел
Соотношение водорода и нефти, м ³ /м ³	0.22	0.30
Среднечасовая скорость подачи сырья, ч ⁻¹	3.00	4.50
Температура в нижней части реактора, °C	415	425
Температура регенератора, °C	480	515
Давление в верхней части реактора, МПа	2.40	2.55
Перепад давления между верхней и нижней частями реактора, кПа	90	100
Расход псевдоожигенного водорода в установке для химического восстановления, м ³ /ч	600	1000
Расход регенерационного потока, м ³ /ч	150	550
Расход лифтового азота в регенераторе, м ³ /ч	60	95
Расход смешанного водорода, м ³ /ч	6000	8500
Расход сухого газа на выходе, т/ч	550	1300
Расход сырья на входе, т/ч	125	140
Расход очищенного бензина на выходе, т/ч	110	140
Расход нефти на входе, кг/ч	4000	12000
Расход легких углеводородов, кг/ч	0	2500

Согласно данным, представленным в табл. 6, оптимизированное отношение водорода к нефти распределено вблизи нижнего предела интервала оптимизации, среднечасовая скорость подачи сырья – вблизи ее верхнего предела, расход смешанного водорода – вблизи его нижнего предела, расход регенерационного потока – вблизи его верхнего предела, т. е. соответствующее снижение отношения водорода к нефти и расхода смешанного водорода, увеличение объемно-массовой скорости реактора и расхода регенерационного потока полезно для увеличения значения г-RON в оптимизированном диапазоне. Более высокое отношение водорода к нефти и расход смешанного водорода будут интенсифицировать реакции насыщения водородом олефинов в бензине, что приведет к увеличению потерь г-RON. Расход регенерационного потока влияет на скорость циркуляции адсорбента. Чем быстрее скорость циркуляции, тем меньше время пребывания адсорбента в регенераторе и тем хуже эффект регенерации адсорбента, т. е. активность адсорбента становится ниже, интенсивность протекания реакций насыщения олефинов водородом в бензине также уменьшается. В соответствии с технологическим процессом S Zorb, в реакциях участвует небольшое количество водорода, что приводит к насыщению олефинов в бензине FCC путем гидрирования и снижению значения г-RON.

Чем больше объемно-массовая скорость реактора, тем короче время пребывания, меньше реакция насыщения олефинов водородом и меньше потери г-RON. За исключением вышеупомянутых четырех переменных, очевидного смещения (уменьшения или увеличения) других рабочих переменных после оптимизации не наблюдается, что вызвано взаимосвязью между ними, а также различными свойствами сырья и скоростью десульфуризации.

Кроме того, на десульфуризацию и потери г-RON влияют такие факторы, как температура и давление. Модель PSO-BPNN позволяет эффективно анализировать некоторые внутренние связи различных переменных и разумно комбинировать их значения для выполнения оптимизации (увеличения значения г-RON), что невозможно представить непосредственно в табл. 6.

Промышленная верификация модели. Выполнены два этапа промышленных испытаний модели PSO-BPNN на установке S Zorb. Благодаря сбору и анализу необходимых входных переменных с применением этой модели рабочие переменные оптимизированы и реализованы. Результаты показывают, что среднее снижение потерь г-RON при использовании модели на первом этапе в течение 36 дней составляет 35.21%, а на втором этапе в течение 12 дней – 10.75%, при этом содержание серы

Таблица 6. Оптимизация рабочих переменных для трех образцов (частей)

Рабочая переменная	Образец 1		Образец 2		Образец 3	
	фактическое значение	оптимизированное значение	фактическое значение	оптимизированное значение	фактическое значение	оптимизированное значение
Объемное отношение водорода к нефти	0.27	0.23	0.30	0.23	0.29	0.23
Среднечасовая скорость подачи сырья, ч ⁻¹	3.68	4.42	4.04	4.11	4.63	4.42
Температура в нижней части реактора, °C	419.89	415.03	418.89	415.15	421.87	419.13
Температура регенератора, °C	506.57	506.46	503.84	510.12	510.55	507.21
Давление в верхней части реактора, МПа	2.43	2.54	2.36	2.46	2.39	2.51
Перепад давления между верхней и нижней частями реактора, кПа	98.90	99.38	90.10	98.30	75.55	95.24
Расход псевдоожигенного водорода в установке для химического восстановления, м ³ /ч	649.73	629.52	645.94	648.18	640.44	700.77
Расход регенерационного потока, м ³ /ч	318.95	531.20	239.46	157.69	310.13	166.25
Расход лифтового азота в регенераторе, м ³ /ч	70.04	88.25	70.59	87.73	73.79	93.80
Расход смешанного водорода, м ³ /ч	7689.62	6005.33	8487.64	6056.51	7353.67	6049.79
Расход нефти на входе, кг/ч	4725.71	4306.28	6249.05	4234.79	2653.67	4592.31
Расход сырья на входе, т/ч	135.14	–	134.98	–	129.69	–
Расход сухого газа на выходе, т/ч	1064.68	–	760.93	–	968.26	–
Расход очищенного бензина на выходе, т/ч	124.13	–	123.69	–	119.82	–
Расход легких углеводородов, кг/ч	0.00	–	1536.67	–	0.00	–
г-RON сырья, ед.	88.40	–	87.20	–	87.50	–
г-RON, ед.	87.20	87.81	85.60	86.34	85.60	96.50
Потери г-RON, ед.	1.20	0.59	1.60	0.86	1.90	1.00
Снижение потерь г-RON, %	–	50.83	–	46.25	–	47.37

в очищенном бензине составляет менее 5 мкг/г. За счет непрерывной оптимизации потери г-RON установки S Zorb могут быть уменьшены до значения менее 1 ед., что указывает на надежность и эффективность модели PSO-BPNN.

ВЫВОДЫ

1. На основе промышленных данных, полученных от китайского подразделения S Zorb, в ходе предварительной обработки были отобраны 22 моделируемые переменные и 422 образца.

2. Для прогнозирования значения г-RON были созданы три модели: BPNN, RBFNN и GRNN. Показано, что модель BPNN имеет самую высокую точность прогнозирования значения г-RON и самую высокую способность к обобщению.

3. Модель BPNN объединила алгоритмы PSO, GA и SA для оптимизации рабочих переменных с целью уменьшения потерь г-RON. Установлено, что наилучший эффект оптимизации наблюдается для модели PSO-BPNN, поскольку снижение потерь г-RON на 48.55%, является наибольшим.

4. Достоверность модели PSO-BPNN проверена на установке S Zorb. Методы исследования, использованные для создания компьютерно-управляемой модели снижения потерь г-RON, также заслуживают распространения на другие блоки установки S Zorb.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии каких-либо коммерческих или ассоциативных интересов, ко-

торые представляют собой конфликт интересов в связи с представленной работой.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Bo Chen, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-3997-1184>

Jie Wang, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-5150-9961>

Song Liu, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-5048-2445>

Fusheng Ouyang, ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-7523-6673>

Da Xiong, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-3055-0500>

Mingyang Zhao, ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-3952-7160>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Qiu L.M., Xiang Y.J., Xin M.D., Zou K., Zheng A.G., Xu G.T. Structural verification of nickel sulfide on spent S Zorb adsorbent as studied by HRTEM and XPS // *J. Mol. Struct.* 2020. V. 1202. P. 127215–127215. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.127215>
2. Ribeiro E Sousa L.R., Miranda T., e Sousa R.L., Tinoco J. The use of data mining techniques in rockburst risk assessment // *Engineering*. 2017. V. 3. P. 552–558. <https://doi.org/10.1016/J.ENG.2017.04.002>
3. Ouyang F.S., Zhang J.H., Fang W.G. Optimizing product distribution in the heavy oil catalytic cracking (MIP) process // *Petrol. Sci. Technol.* 2017. V. 35. P. 1315–1320. <https://doi.org/10.1080/10916466.2017.1297826>
4. Sadighi S., Mohaddecy R.S., Norouzi A. Optimizing an industrial scale naphtha catalytic reforming plant using a hybrid artificial neural network and genetic algorithm technique // *Bull. Chem. React. Eng. Catal.* 2015. V. 10. P. 210–220. <https://doi.org/10.9767/brec.10.2.7171.210-220>
5. Zhu W.B., Webb Z.T., Mao K., Romagnoli J. A deep learning approach for process data visualization using t-distributed stochastic neighbor embedding // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2019. V. 58. P. 9564–9575. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b00975>
6. Chang P., Li Z.Y., Wang G.M., Wang P. An effective deep recurrent network with high-order statistic information for fault monitoring in wastewater treatment process // *Expert Syst. Appl.* 2020. V. 167. P. 114141. <https://doi.org/10.1016/j.eswa.2020.114141>
7. Martínez-Martínez J.M., Escandell-Montero P., Soria-Olivas E., Martín-Guerrero J.D., Serrano-López A.J. A new visualization tool for data mining techniques // *Prog. Artif. Intell.* 2016. V. 5. P. 137–154. <https://doi.org/10.1007/s13748-015-0079-4>
8. Chang Z.H., Zhang Y., Chen W.B. Electricity price prediction based on hybrid model of adam optimized LSTM neural network and wavelet transform // *Energy*. 2019. V. 187. P. 115804. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.07.134>
9. Luor D.C. A comparative assessment of data standardization on support vector machine for classification problems // *Intell. Data Anal.* 2015. V. 19. P. 529–546. <https://doi.org/10.3233/IDA-150730>
10. Duan H.M., Pang X.Y. A multivariate grey prediction model based on energy logistic equation and its application in energy prediction in China // *Energy*. 2021. V. 229. P. 120716. <https://doi.org/10.1016/J.ENERGY.2021.120716>
11. Fang S.E., Chen S. Model-free damage localization of structures using wavelet based grey relational analysis // *Smart Mater. Struct.* 2020. V. 29. № 8. P. 085046. <https://doi.org/10.1088/1361-665X/ab99da>
12. Cai Y.G., Xi M.C., Xue Q.H. Study on the applications of neural networks for processing deformation monitoring data // *Appl. Mech. Mater.* 2014. V. 501–504. P. 2149–2153. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.501-504.2149>
13. Zhang E.L., Hou L., Shen C., Shi Y.L., Zhang Y.X. Sound quality prediction of vehicle interior noise and mathematical modeling using a back propagation neural network (BPNN) based on particle swarm optimization (PSO) // *Meas. Sci. Technol.* 2016. V. 27. P. 015801. <https://doi.org/10.1088/0957-0233/27/1/015801>
14. Liu X.m., Liu J.c., Xu Y.r. Motion control of underwater vehicle based on least disturbance BP algorithm // *J. Marine. Sci. Appl.* 2002. V. 1. P. 16–20. <https://doi.org/10.1007/BF02921411>
15. Potts M.A.S., Broomhead D.S. Time series prediction with a radial basis function neural network // *Proc. SPIE*. 1991. V. 1565. P. 255–266. <https://doi.org/10.1117/12.49782>
16. Zhao Y.P., Zhou X.L. K-means clustering algorithm and its improvement research // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2021. V. 1873. P. 012074. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1873/1/012074>
17. Yousef W.A. Estimating the standard error of cross-validation-based estimators of classifier performance // *Pattern Recognit. Lett.* 2021. V. 146. P. 115–125. <https://doi.org/10.1016/J.PATREC.2021.02.022>

18. *Liang F., Gao J., Xu L.* Thermal performance investigation of the miniature revolving heat pipes using artificial neural networks and genetic algorithms // *Int. J. Heat Mass Transf.* 2020. V. 151. P. 119394. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2020.119394>
19. *Ying J.L., Xiao J.C.* Simulated annealing algorithm improved BP learning algorithm // *Appl. Mech. Mater.* 2014. V. 513–517. P. 734–737. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.513-517.734>
20. *Wang H.L., Hu Z.B., Sun Y.Q., Su Q.H., Xia X.W.* Modified backtracking search optimization algorithm inspired by simulated annealing for constrained engineering optimization problems // *Comput. Intell. Neurosci.* 2018. V. 2018. article ID 9167414. 27 pp. <https://doi.org/10.1155/2018/9167414>

ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЕ V_2O_5/Al_2O_3 -КАТАЛИЗАТОРЫ СЕЛЕКТИВНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ NO_x С ПОНИЖЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ВАНАДИЯ: I. КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

© 2023 г. Д. А. Бокарев¹, Г. Н. Баева¹, А. В. Казаков¹, А. И. Мыгарева¹, А. Ю. Стахеев^{1,*}

¹ Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, 119991 Россия

*E-mail: st@ioc.ac.ru

Поступила в редакцию 14 декабря 2022 г.

После доработки 28 декабря 2022 г.

Принята к публикации 25 января 2023 г.

Изучена возможность промотирования катализаторов V_2O_5/Al_2O_3 процесса селективного каталитического восстановления оксидов азота аммиаком (NH_3 -селективное каталитическое восстановление, NH_3 -СКВ). Установлено, что активность катализаторов с низким содержанием V_2O_5 (2–4 мас. %) может быть значительно (в 3–4 раза) повышена путем их промотирования оксидом вольфрама. Показано, что промотированный $V-W/Al_2O_3$ -катализатор, содержащий 4 мас. % V_2O_5 обеспечивает эффективность удаления NO_x более 90% в температурном диапазоне 360–500°C при объемной скорости более 100000 ч⁻¹.

Ключевые слова: защита окружающей среды, ванадийнанесенные катализаторы, оксиды азота, СКВ.

DOI: 10.31857/S0028242123010070, **EDN:** UKIEWE

Сокращения и обозначения:

СКВ – селективное каталитическое восстановление;

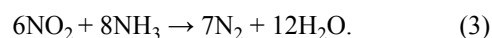
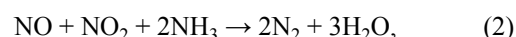
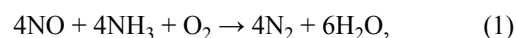
РФА – рентгенофазовый анализ;

ОКР – область когерентного рассеяния.

На сегодняшний день, техногенные выбросы оксидов азота (NO_x), представляют одну из наиболее серьезных экологических угроз, вызванную их негативным влиянием как на окружающую среду, так и на организм человека. Основные источники NO_x – автомобильный транспорт, тепловые электростанции, установки химической и нефтеперерабатывающей промышленности. Так, например, значительное количество NO_x образуется на установках каталитического крекинга при регенерации дезактивированных катализаторов. Этот факт обуславливает большой интерес к разработке новых и совершенствованию использующихся катализаторов нейтрализации NO_x .

Основной технологией удаления промышленных выбросов NO_x является селективное каталитическое восстановление (СКВ) аммиаком, при

котором оксиды азота восстанавливаются NH_3 до молекулярного азота и H_2O (уравнения (1)–(3)):



Наибольшее распространение для удаления оксидов азота в области температур 290–450°C получили ванадиевые катализаторы на основе оксидных носителей [1], благодаря их высокой активности, стабильности [2] и устойчивости к действию SO_2 [3].

В настоящее время в промышленности широко используются высокоактивные каталитические системы $V_2O_5-WO_3(MoO_3)/TiO_2$ [4, 5] с содержанием ванадия 3–5 мас. % (США, Япония, страны ЕС, Россия, Китай) или менее активные, но более дешевые катализаторы V_2O_5/Al_2O_3 с высоким (10–15 мас. %) содержанием ванадия (Россия, страны СНГ, Китай).

Один из главных недостатков катализаторов V_2O_5/Al_2O_3 – летучесть оксидов ванадия и их токсичность [6–7]. В случае использования ката-

лизаторов $V_2O_5-WO_3(MoO_3)/TiO_2$ с небольшим содержанием V_2O_5 (2–5 мас. %) выбросы ванадия в атмосферу не превышают установленных норм [8–10]. Однако для непромотированных V_2O_5/Al_2O_3 -каталитических систем эмиссия ванадия значительно выше вследствие его более высокого содержания. К сожалению, на территории СНГ в данный момент полный переход на катализаторы $V_2O_5-WO_3(MoO_3)/TiO_2$ невозможен, в связи с их более высокой себестоимостью, отсутствием производства TiO_2 с достаточно высокой удельной поверхностью (70–120 м²/г) и значительными торгово-экономическими ограничениями с рядом стран-производителей TiO_2 .

Решением проблемы эмиссии соединений ванадия может стать промотирование V_2O_5/Al_2O_3 -катализаторов для снижения содержания ванадия с сохранением активности в области рабочих температур или увеличения активности в низкотемпературной области. Так в работах [11–13] в качестве промоторов V_2O_5/Al_2O_3 предлагалось использовать лантаноиды (La, Ce, Sm) в количестве 10 мас. %; показано, что добавление Ce значительно увеличивает активность ванадиевых образцов, содержащих 1–5 мас. % V_2O_5 , за счет увеличения количества кислотных центров на поверхности катализатора.

Использование в качестве промотирующей добавки MoO_3 также приводит к росту активности V_2O_5/Al_2O_3 -катализаторов в температурном интервале 300–400°C [14]. Так, введение 6 мас. % MoO_3 в катализатор 9% V_2O_5/Al_2O_3 приводит к повышению конверсии NO_x с 75 до 95%, а в случае образцов 12% V_2O_5/Al_2O_3 активность возрастает с 85 до 100%.

Ванг и др. [15] предложили также использовать биметаллический катализатор (22%Cu–2.2%V) для увеличения активности СКВ NO_x в области низких температур. Этот катализатор позволил в конверсии оксидов азота добиться значений 85–90% при 150–200°C. Однако, такие высокие значения конверсии авторами получены только при низкой объемной скорости (3600 ч^{–1}), что не позволяет рассматривать данную каталитическую систему как перспективную для использования в промышленной очистке газов от NO_x .

Перспективными промоторами могут также служить соединения вольфрама, так как известно [4], что WO_3 в количестве 6–10 мас. % позволяет

стабилизировать частицы V_2O_5 и повысить количество кислотных центров при использовании TiO_2 в качестве носителя. К сожалению, результаты детального исследования влияния добавки вольфрама к ванадиевым катализаторам на основе Al_2O_3 на настоящий момент в открытых литературных источниках отсутствуют.

Цель работы – изучение возможности промотирования катализаторов V_2O_5/Al_2O_3 оксидом вольфрама WO_3 в реакции СКВ- NO_x с целью снижения содержания ванадия без потери каталитической активности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление катализаторов

Катализаторы готовили методом пропитки по влагеомкости. В качестве носителя использовали оксид алюминия («Нижегородские сорбенты», Россия, $S_{БЭТ} = 190$ м²/г), предварительно прокаленный в токе воздуха при 550°C. Для пропитки носителя брали раствор оксалата ванадила, полученный при взаимодействии метаванадата аммония (NH_4VO_3 , >99%, Aldrich) с щавелевой кислотой ($C_2H_2O_4$, безводная, Fluka). В качестве прекурсора вольфрама использовали метавольфрамат аммония $((NH_4)_6W_{12}O_{39} \cdot xH_2O)$, Aldrich. При приготовлении VW-катализаторов рассчитанное количество исходных солей растворяли в необходимом объеме воды и использовали этот раствор для совместной пропитки. После нанесения активного компонента образцы сушили при комнатной температуре в течение суток, а затем прокаливали в токе воздуха (300 мл/мин) в течение 3 ч при 500°C. После прокаливания катализаторы растирали, прессовали, дробили и отбирали фракцию 0.2–0.4 мм. Содержание V_2O_5 в приготовленных образцах составляло 2, 4, 8 и 15 мас. %, WO_3 – 2, 4, 8, 12 и 18 мас. %.

Методики проведения каталитических и физико-химических исследований

Рентгенофазовый анализ. Фазовый состав синтезированных катализаторов исследовали методом РФА. Дифрактограммы катализаторов и исходных носителей получены на дифрактометре ДРОН-4 (НПП «Буревестник»,

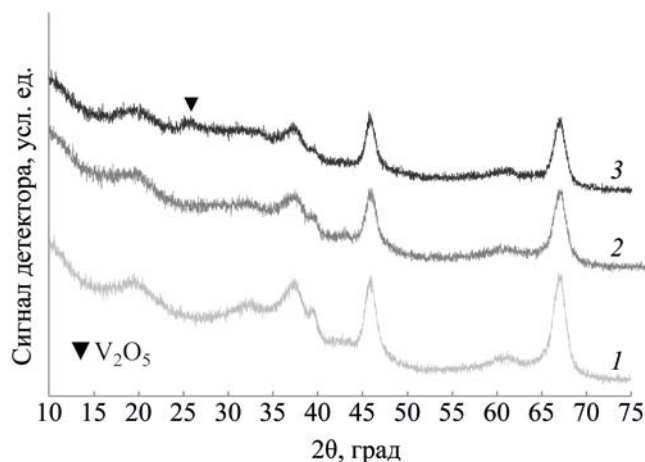


Рис. 1. РФА-спектры: 1 – Al_2O_3 ; 2 – 15% $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$; 3 – 15% V_2O_5 –8% $\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Россия) с использованием излучения CuK_α (Ni-фильтр, длина волны $\lambda = 1.54059$ нм). Съемку вели в диапазоне углов 15° – 75° (2θ) с шагом 0.02° (2θ) и выдержкой в точке 3 с.

Средний размер кристаллитов V_2O_5 рассчитывали по формуле Шеррера:

где 0.9 – коэффициент формы (константа Шеррера),

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta},$$

λ – длина волны рентгеновского излучения, β – ширина дифракционного рефлекса на полувысоте, θ – угол дифракции.

Температурно-программируемая десорбция аммиака. Температурно-программируемую десорбцию (ТПД- NH_3) проводили на установке проточного типа. Навеску катализатора (100 мг) предварительно нагревали в токе азота при 500°C в течение 1 ч, далее охлаждали до 100°C и насыщали аммиаком 1 ч. После насыщения образец продували азотом (200 мл/мин) в течение часа для удаления физически адсорбированного NH_3 . ТПД проводили при температуре от 100 до 600°C со скоростью нагрева $5^\circ\text{C}/\text{мин}$ в токе азота с расходом 200 мл/мин. Количество десорбированного NH_3 в ходе опыта регистрировали с помощью Фурье-ИК-спектрометра Gasmet DX4000 («Temet Instruments Oy», Финляндия).

Оценка каталитической активности. Каталитическую активность носителя (Al_2O_3) и катализаторов $\text{V}_2\text{O}_5(\text{WO}_3)/\text{Al}_2\text{O}_3$ исследовали на установке проточного типа, оснащенной трубчатым кварцевым реактором (внутренний диаметр – 3 мм) с неподвижным слоем катализатора (0.04 г; фракция 0.2–0.4 мм).

Состав газовой смеси 500 ppm NO, 600 ppm NH_3 , 5% O_2 , 5% H_2O , баланс N_2 ; общий поток газовой смеси составлял 300 мл/мин. Объемная скорость GHSV – 270000 ч^{-1} ; для отдельных экспериментов по изучению влияния объемной скорости на конверсию оксидов азота GHSV варьировали от 108000 до 270000 ч^{-1} . В качестве источника монооксида азота (NO) использовали смесь 0.507% NO/N_2 («Линде Газ Рус», Россия), источник аммиака – смесь 0.500% NH_3/N_2 («Линде Газ Рус», Россия). Тесты осуществляли при атмосферном давлении в режиме снижения температуры от 500 до 100°C , со скоростью $2^\circ\text{C}/\text{мин}$. Для определения концентрации NO, NO_2 , N_2O и NH_3 использовали Фурье-ИК-спектрометр Gasmet DX4000 («Temet Instruments Oy», Финляндия).

Активность катализаторов оценивали по значениям конверсии $X(\text{NO}_x)$, рассчитанным по формуле:

$$X(\text{NO}_x) = \frac{[\text{NO}_x]_{\text{вх}} - [\text{NO}_x]_{\text{вых}}}{[\text{NO}_x]_{\text{вх}}},$$

где $[\text{NO}_x]_{\text{вх}}$ и $[\text{NO}_x]_{\text{вых}}$ — концентрации оксидов азота на входе и выходе из реактора соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Физико-химическое исследование образцов

Рентгенофазовый анализ. Для определения фазового состава образцы исследованы методом РФА. На дифрактограммах (рис. 1) наблюдаются широкие пики около 37° , 46° и 67° , характерные для высокодисперсной фазы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (PDF-ICDD 10-0425). Для V-содержащих образцов, за исключением 15% V_2O_5 –8% $\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, отсутствуют характеристические пики V_2O_5 (PDF-ICDD 60767), что может указывать на хорошую дисперсность

Таблица 1. Кислотные свойства катализаторов по данным ТПД- NH_3

Образец	Сумма адсорбированного NH_3 , мкмоль $NH_3/\Gamma_{кат}$	Пик 1		Пик 2		Пик 3	
		$T_{макс}, ^\circ C$	C_1	$T_{макс}, ^\circ C$	C_2	$T_{макс}, ^\circ C$	C_3
Al_2O_3	198.3	164	44.4	217	86.2	279	67.6
2% V_2O_5/Al_2O_3	164.1	159	23.3	205	37.6	285	103.2
4% V_2O_5/Al_2O_3	188.3	167	33.1	219	53.9	307	101.3
8% V_2O_5/Al_2O_3	214.4	171	36.2	216	71.0	294	107.2
15% V_2O_5/Al_2O_3	262.6	165	50.4	198	67.0	248	145.2
8% WO_3/Al_2O_3	191.1	165	32.3	215	53.1	298	105.7
2% V_2O_5 –8% WO_3/Al_2O_3	201.1	169	38.6	220	63.2	307	99.4
4% V_2O_5 –8% WO_3/Al_2O_3	213.5	169	40.8	216	70.0	296	102.7
8% V_2O_5 –8% WO_3/Al_2O_3	233.2	168	45.9	208	74.8	266	112.4
15% V_2O_5 –8% WO_3/Al_2O_3	257.6	165	51.5	193	65.2	236	140.9

Примечание: C_1 , C_2 и C_3 – концентрация слабых, средних и сильных кислотных центров, соответственно, в мкмоль $NH_3/\Gamma_{кат}$

оксида ванадия или на то, что он имеет аморфную структуру.

Для образца 15% V_2O_5 –8% WO_3/Al_2O_3 наблюдается слабый сигнал в области 26° , обусловленный фазой V_2O_5 с размерами частиц, оцененными по формуле Шеррера, менее 5 нм. Это хорошо согласуется с результатами ряда исследований [14, 16], в которых показано, что носители, в том числе и оксид алюминия, могут препятствовать образованию кристаллического V_2O_5 .

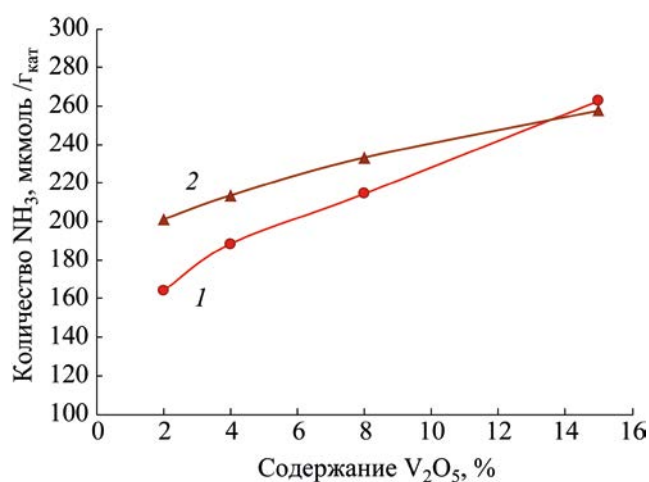


Рис. 2. Зависимость количества десорбированного NH_3 от содержания V_2O_5 : 1 – для V_2O_5/Al_2O_3 ; 2 – для V_2O_5 –8% WO_3/Al_2O_3 .

Температурно-программируемая десорбция аммиака (ТПД- NH_3). Наличие кислотных центров на поверхности катализаторов (кислотность) играет ключевую роль в селективном каталитическом восстановлении оксидов азота аммиаком. Полученные десорбционные кривые для исследуемых каталитических систем на основе Al_2O_3 являются результатом наложения трех пиков, характеризующих десорбцию аммиака в интервале температур 100 – $500^\circ C$ и соответствующих слабым, средним и сильным кислотным центрам [17] (табл. 1).

Анализ полученных данных (рис. 2) показывает, что увеличение содержания ванадия в образцах V_2O_5/Al_2O_3 приводит к увеличению кислотности, выраженному в увеличении количества десорбированного аммиака – от 164.1 до 262.6 мкмоль $NH_3/\Gamma_{кат}$ для образцов, содержащих 2 и 15 мас. % V_2O_5 , соответственно.

Для образцов, содержащих 8 мас. % WO_3 эта зависимость сохраняется, однако кислотность у них выше, чем для непротированных образцов V_2O_5/Al_2O_3 практически во всем исследуемом диапазоне концентраций. Стоит отметить, что увеличение кислотности наиболее выражено для катализаторов с низким (2–4 мас. %) содержанием V_2O_5 . С увеличением содержания ванадия, положительный эффект от введения WO_3 снижается. Так, введение 8 мас. % WO_3 повышает кислотность на 22%

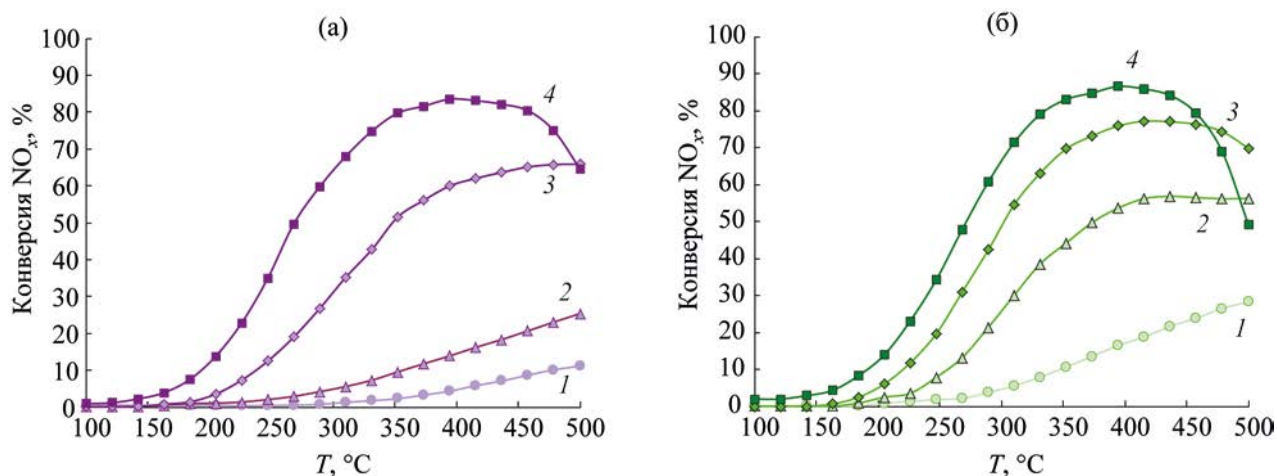


Рис. 3. Температурная зависимость конверсии NO_x от содержания ванадия в процессе СКВ оксидов азота: а – для V₂O₅/Al₂O₃; б – для V₂O₅-8%WO₃/Al₂O₃. Содержание V: 1 – 2%V₂O₅; 2 – 4%V₂O₅; 3 – 8%V₂O₅; 4 – 15%V₂O₅.

для образца содержащего 2 мас. % V₂O₅, на 13% – для образца 4 мас. % V₂O₅ и на 9% – для образца с 8 мас. % V₂O₅. Для образца 15 мас. % V₂O₅ введение WO₃ приводит к незначительному снижению общей кислотности – с 262.6 до 257.6 мкмоль NH₃/г_{кат} соответственно.

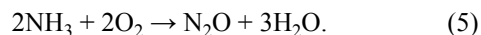
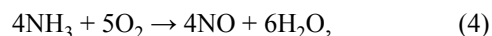
Влияние WO₃-промотирования на активность V₂O₅/Al₂O₃ в процессе СКВ оксидов азота

Температурные зависимости конверсии NO_x от содержания ванадия в процессе СКВ оксидов азота приведены на рис. 3а, б.

Следует отметить, что во всем исследуемом интервале температур активность Al₂O₃ в процессе СКВ оксидов азота не превышала 5%. Введение V₂O₅ в количестве 2 и 4 мас. % приводит к незначительному увеличению конверсии NO_x до 10 и 25% соответственно при 500°C. Дальнейшее повышение концентрации V₂O₅ до 8 мас. % сопровождается резким ростом конверсии оксидов азота, которая достигает максимального значения 66% при 500°C (рис. 3а).

Для образца 15%V₂O₅/Al₂O₃ максимальное значение конверсии возрастает до 82% в области более низких температур (350–450°C) по сравнению с катализаторами, содержащими меньшее количество активного компонента. Однако при дальнейшем увеличении температуры до 450–500°C наблюдает-

ся снижение конверсии NO_x с 82 до 64% (рис. 3а), что свидетельствует об увеличивающемся вкладе реакции окисления аммиака с образованием оксидов азота (реакции (4), (5)) [1]:



Для изучения влияния вольфрама на активность V₂O₅/Al₂O₃ была выбрана концентрация 8 мас. % WO₃, так как ранее было отмечено, что его добавка в качестве промотирующего агента для катализаторов на основе TiO₂ составляет 6–10% [5].

Образец 8%WO₃/Al₂O₃ так же, как и сам носитель не активен в процессе СКВ оксидов азота. Увеличение содержания ванадия в образцах V₂O₅-8%WO₃/Al₂O₃ приводит к росту максимального значения конверсии, как и в случае не промотированных вольфрамом образцов (рис. 3б). Стоит отметить, что снижение конверсии в области высоких температур (450–500°C) за счет протекания реакции окисления аммиака (уравнения (4), (5)) наблюдается уже для образца, содержащего 8 мас. % V₂O₅.

В связи с тем, что рабочая температура катализаторов процесса СКВ-NO_x на промышленных предприятиях, в зависимости от состава отходящих газов, достигает 320–455°C [18, 19], то в качестве сравнительной характеристики была выбрана кон-

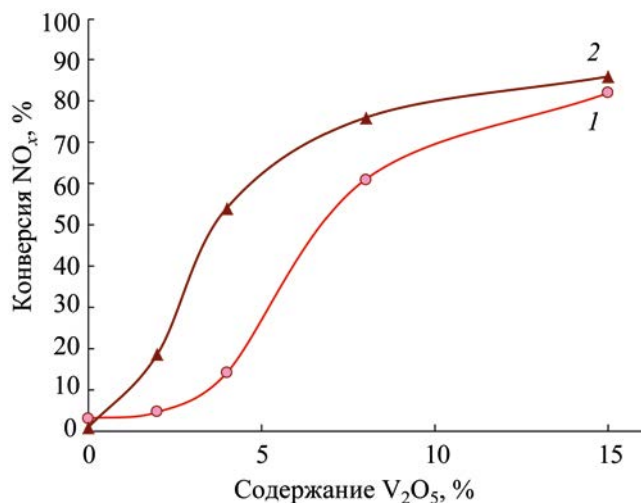


Рис. 4. Зависимость конверсии NO_x в процессе СКВ оксидов азота при $400^\circ C$ от содержания V_2O_5 : 1 – для V_2O_5/Al_2O_3 (красная кривая); 2 – для $V_2O_5-8\%WO_3/Al_2O_3$.

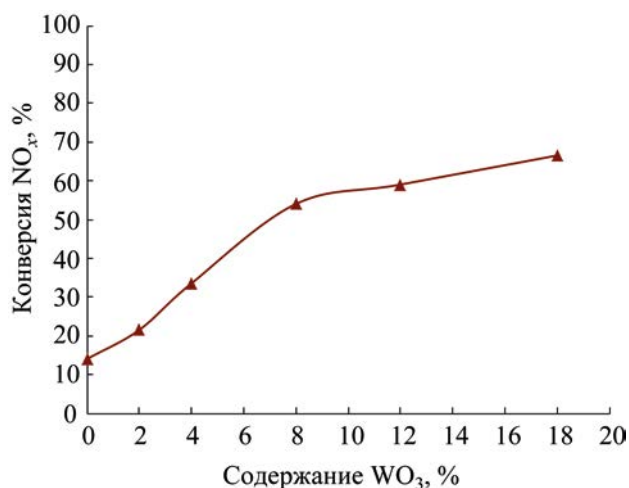


Рис. 5. Зависимость конверсии NO_x при $400^\circ C$ от содержания WO_3 для $4\%V_2O_5-(WO_3)/Al_2O_3$ в процессе СКВ оксидов азота.

версия NO_x при температуре $400^\circ C$. Сопоставление значений конверсии оксидов азота для V-содержащих образцов без WO_3 и с добавлением 8 мас. % при $400^\circ C$ (рис. 4) показывает, что введение вольфрама значительно увеличивает активность V_2O_5/Al_2O_3 практически во всем диапазоне концентраций. Это объясняется увеличением количества кислотных центров на поверхности катализатора [5].

При этом наибольший рост активности наблюдается для образцов с содержанием 2–4 мас. % V_2O_5 , что хорошо коррелирует с данными ТПД- NH_3 (рис. 2). Так, для образца, содержащего 2% V_2O_5 , значение конверсии при $400^\circ C$ возрастает в 4 раза (с 4.5 до 18.5%), для образца 4% V_2O_5 – в 3.8 раза (с 14 до 54%), для образца 8% V_2O_5 – в 1.2 раза (с 61 до 76%) (рис. 4). Эффект промотирования для образца, содержащего 15% V_2O_5 , выражен слабо, увеличение значения конверсии составило менее 4%.

Зависимость активности катализатора $4\%V_2O_5(WO_3)/Al_2O_3$ от содержания вольфрама в процессе СКВ оксидов азота

Поскольку наиболее выраженный эффект от промотирования наблюдается для $4\%V_2O_5-8\%WO_3/Al_2O_3$, нами было рассмотрено влияние количества добавляемого WO_3 на ак-

тивность этого катализатора. Зависимость конверсии NO_x в процессе СКВ оксидов азота при $400^\circ C$ от содержания WO_3 для катализаторов $4\%V_2O_5-WO_3/Al_2O_3$ представлена на рис. 5.

Без добавления вольфрама образец $4\%V_2O_5/Al_2O_3$ обладает низкой активностью в исследуемом процессе, конверсия NO_x при $400^\circ C$ составляет 14%. Введение 2 мас. % WO_3 приводит к повышению активности образца; при этом значение конверсии возрастает до 22%. Дальнейшее поэтапное увеличение содержания вольфрама до 18% приводит к росту конверсии NO_x до 67%.

Следует отметить, что скорость роста значений конверсии при увеличении концентрации WO_3 более 8 мас. % заметно снижается, что, по-видимому, связано с образованием большего числа изолированных от ванадия частиц WO_3 , которые сами по себе обладают низкой активностью в процессе СКВ оксидов азота.

Влияние объемной скорости на активность $4\%V_2O_5-8\%WO_3/Al_2O_3$ в процессе СКВ оксидов азота

Промотирование вольфрамом позволяет снизить концентрацию ванадия в катализаторе V_2O_5/Al_2O_3 примерно в 3 раза с 10–15 до 4 мас. %;

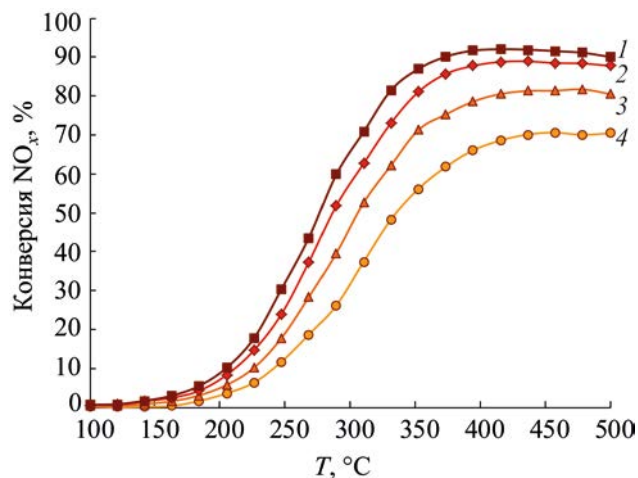


Рис. 6. Температурная зависимость конверсии NO_x при различных объемных скоростях подачи сырья для катализатора $4\%\text{V}_2\text{O}_5-18\%\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ в процессе СКВ оксидов азота: 1 – 108000 ч^{-1} ; 2 – 135000 ч^{-1} ; 3 – 180000 ч^{-1} ; 4 – 270000 ч^{-1} .

однако степень очистки (67%) в исследуемых условиях для промышленного процесса недостаточна. Стоит учитывать, что при проведении исследований, объемная скорость подачи сырья (270000 ч^{-1}) была значительно выше, чем на производстве. Так, в промышленности при очистке отходящих газов от NO_x объемная скорость составляет $2000-5000\text{ ч}^{-1}$ для катализаторов, нанесенных на монолитные блоки [19–22], что с учетом объемной плотности самого катализатора $150-250\text{ г/л}$ (в пересчете на порошкообразный) колеблется от 10000 до 30000 ч^{-1} . Вследствие этого были проведены исследования активности катализатора $4\%\text{V}_2\text{O}_5-18\%\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ при различных объемных скоростях (рис. 6).

Показано, что постепенное снижение объемной скорости с 270000 до 108000 ч^{-1} приводит к росту значений конверсии NO_x во всем исследованном температурном интервале. Так, при 180000 ч^{-1} максимальная конверсия составляет $80-82\%$, а при снижении объемной скорости до 135000 ч^{-1} наблюдается увеличение значений конверсии до $85-89\%$. При 108000 ч^{-1} конверсия NO_x превышает 90% в температурном интервале $360-500^\circ\text{C}$.

Таким образом, полученные данные показывают, что предложенный катализатор позволяет удалять оксиды азота с достаточной эффективностью даже при высоких объемных скоростях, а сниже-

ние концентрации ванадия, за счет его промотирования вольфрамом, позволяет снизить выбросы V_2O_5 в атмосферу.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные в работе данные убедительно свидетельствуют о том, что активность катализаторов $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ в реакции СКВ– NH_3 может быть существенно увеличена путем их промотирования WO_3 . Наиболее выраженный эффект наблюдается для образцов с низким содержанием V_2O_5 (2–4 мас. %), активность которых может быть увеличена в 3–4 раза. Для катализаторов с более высоким содержанием V_2O_5 эффект промотирования выражен в меньшей степени. Полученные данные указывают на возможность создания высокоэффективного ванадиевого катализатора, нанесенного на Al_2O_3 , с низким содержанием ванадия. Установлено, что катализатор $4\%\text{V}_2\text{O}_5-18\%\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ обеспечивает эффективность удаления NO_x более 90% в температурном диапазоне $360-500^\circ\text{C}$ при объемной скорости 108000 ч^{-1} .

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Бокарев Дмитрий Алексеевич, науч. сотр., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9453-3323>

Баева Галина Николаевна, науч. сотр., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7841-835X>

Казаков Александр Вениаминович, науч. сотр., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2405-5404>

Мытарева Алина Игоревна, науч. сотр., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9012-4546>

Стахеев Александр Юрьевич, гл. науч. сотр., проф., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7405-9601>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lietti L., Nova I., Forzatti P. Selective catalytic reduction (SCR) of NO by NH_3 over TiO_2 -supported $\text{V}_2\text{O}_5-\text{WO}_3$ and $\text{V}_2\text{O}_5-\text{MoO}_3$ catalysts // Top. Catal. 2000. V. 11. P. 111–122. <https://doi.org/10.1023/A:1027217612947>
2. Sobalik Z., Markvart M., Lapina O.B. Long-term stability of the $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst for the selective reduction

- of nitrogen oxides // *Catal. Lett.* 1994. V. 28. P. 25–31. <https://doi.org/10.1007/bf00812466>
3. *Soh B.-W., Nam I.-S., Lee J.-B.* Morphological impact of V_2O_5/Al_2O_3 catalyst on the deactivation by SO_2 for the reduction of NO with NH_3 // *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1999. V. 126. P. 389–396. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(99\)80490-X](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(99)80490-X)
4. *Lai J.-K., Wachs I.E.* A perspective on the selective catalytic reduction (SCR) of NO with NH_3 by supported $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ catalysts // *ASC Catal.* 2018. V. 8. P. 6537–6551. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b01357>
5. *Forzatti P.* Present status and perspectives in de- NO_x SCR catalysis // *Appl. Catal. A: Gen.* 2001. V. 222. P. 221–236. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(01\)00832-8](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(01)00832-8)
6. IARC Monograph on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. Lyon, France, 2006. V. 86.
7. *Chapman D.M.* Behavior of titania-supported vanadia and tungsta SCR catalysts at high temperatures in reactant streams: tungsten and vanadium oxide and hydroxide vapor pressure reduction by surficial stabilization // *Appl. Catal. A: Gen.* 2011. V. 392. P. 143–150. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.11.005>
8. *Schildhauer T.J., Elsener M., Moser J., Begsteiger I., Chatterjee D., Rusch K., Krocher O.* Measurement of vanadium emissions from SCR catalysts by ICP-OES: method development and first results // *Emiss. Control Sci. Technol.* 2015. V. 1. P. 292–297. <https://doi.org/10.1007/s40825-015-0023-x>
9. Санитарные Правила и Нормы РФ. 1.2.3685-21.
10. Directive 2010/75/EU of the European Parliament and of the Council of 24 November 2010 on industrial emissions (integrated pollution prevention and control).
11. *Centeno M.A., Carrizosa I., Odriozola J.A.* In situ DRIFTS study of the SCR reaction of NO with NH_3 in the presence of O_2 over lanthanide doped V_2O_5/Al_2O_3 catalysts // *Appl. Catal. B: Environ.* 1998. V. 19. P. 67–73. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(98\)00059-9](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(98)00059-9)
12. *Centeno M.A., Malet P., Carrizosa I., Odriozola J.A.* Lanthanide doped V_2O_5/Al_2O_3 catalysts: Structure-activity relationship in the SCR of NO_x // *J. Phys. Chem. B.* 2000. V. 104. P. 3310–3319. <https://doi.org/10.1021/jp993084a>
13. *Centero M.A., Carrizosa I., Odriozola J.A.* NH_3 adsorption over lanthanide doped V_2O_5/Al_2O_3 catalysts // *J. Alloys Compd.* 2001. V. 323–324. P. 597–600. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(01\)01186-0](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(01)01186-0)
14. *Koh H.-L., Park H.-K.* Characterization of $MoO_3-V_2O_5/Al_2O_3$ catalysts for selective catalytic reduction of NO by NH_3 // *J. Ind. Eng. Chem.* 2013. V. 19. № 1. P. 73–79. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2012.07.003>
15. *Wang C., Zuo Y., Yang C.-I.* Selective catalytic reduction of NO by NH_3 in flue gases over a $Cu-V/Al_2O_3$ catalyst at low temperature // *Env. Eng. Sci.* 2009. V. 26. № 9. P. 1429–1434. <https://doi.org/10.1089/ees.2009.0056>
16. *Guo F., Yu J., Chu M., Xu G.* Interaction between support and V_2O_5 in the selective catalytic reduction of NO by NH_3 // *Catal. Sci. Technol.* 2014. V. 4. P. 2147–2155. <https://doi.org/10.1039/c4cy00098f>
17. *Popova N.M., Sokolova L.A., Marchenko E.A., Bobrova L.N.* TPD study of NH_3 adsorption/desorption on the surface of V/Ti, V/Al based catalysts for selective catalytic reduction of NO_x by ammonia 1. TPD test of $\gamma-Al_2O_3$, TiO_2 (anatase) and alumina-supported vanadia catalysts // *React. Kinet. Catal. Lett.* 1998. V. 65. № 2. P. 363–370. <https://doi.org/10.1007/BF02475277>
18. *Muzio L.J., Quartucy G.K., Cichanowicz J.E.* Overview and status of post-combustion NO_x control: SNCR, SCR and hybrid technologies // *Int. J. Environ Pollut.* 2002. V. 17. № 1–2. P. 4–30. <https://doi.org/10.1504/IJEP.2002.000655>
19. *Xie X., Peng J., Zhao S., Wang L., Ge R., Wu S., May Y., Zeng K., Sun Z.* De NO_x characteristics of commercial SCR catalyst regenerated *online* by dry ice blasting in a coal-fired power plant // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2022. V. 61. P. 14382–14392. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.2c02422>
20. *Guo L., Lu J., Zhao Y., Wang C., Zhang C., Tang C., Dong L., Kong W., Li Q., Cao P.* Pilot test of environment-friendly catalysts for the De NO_x of low-temperature flue gas from a coal-fired plant // *Catal. Sci. Technol.* 2021. V. 11. P. 3164–3175. <https://doi.org/10.1039/d0cy02142c>
21. *Heck R.M., Farrauto R.J., Gulati S.T.* Catalytic air pollution control: commercial technology. 3rd ed. Hoboken, New Jersey, USA: John Wiley & Sons, 2009. 544 p.
22. *Ertl G., Knözinger H., Schüth F., Weitkamp J.* Handbook of heterogeneous catalysis. 2nd ed. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008. 4270 p.

КОБАЛЬТ-САМАРИЕВЫЙ ОКСИДНЫЙ КОМПОЗИТ – НОВЫЙ ЭФФЕКТИВНЫЙ КАТАЛИЗАТОР КИСЛОРОДНОЙ И УГЛЕКИСЛОТНОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА В СИНТЕЗ-ГАЗ

© 2023 г. А. С. Локтев^{1,2*}, В. А. Архипова², М. А. Быков³, А. А. Садовников¹, А. Г. Дедов^{1,2}

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

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

³ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, 119991 Россия
*E-mail: al57@rambler.ru; genchem@gubkin.ru

Поступила в редакцию 7 октября 2022 г.

После доработки 15 декабря 2022 г.

Принята к публикации 25 января 2023 г.

Разработан новый эффективный и устойчивый к зауглероживанию катализатор кислородной (ККМ) и углекислотной (УКМ) конверсии метана в синтез-газ на основе кобальтита самария, диспергированного в матрице оксида самария. В отличие от известных катализаторов на основе кобальтата самария, разработанный катализатор устойчив к зауглероживанию и содержит активные центры, более производительные по синтез-газу.

Ключевые слова: синтез-газ, кислородная конверсия метана, углекислотная конверсия метана, кобальтит самария, оксид самария

DOI: 10.31857/S0028242123010082, **EDN:** UKRZFE

Синтез-газ (смесь $\text{CO} + \text{H}_2$) – важнейший полу-продукт переработки метана в водород и ценные продукты нефтехимии [1–5]. Затратность стадии получения синтез-газа делает актуальной задачей ее усовершенствование.

Энергозатратный промышленный процесс получения синтез-газа паровой конверсией метана (ПКМ) используется для получения продукта с высоким содержанием водорода.

Процесс кислородной конверсии метана (ККМ) – экзотермичен, а состав получаемого синтез-газа пригоден для последующей переработки в ценные продукты нефтехимии.

Получение синтез-газа углекислотной конверсией метана (УКМ) рассматривается как эффективный подход к утилизации двух основных парниковых газов – CO_2 и CH_4 [4–8].

Также известны подходы к получению синтез-газа с одновременным использованием нескольких окислителей – H_2O , O_2 и CO_2 [9, 10].

Термодинамические расчеты показывают, что во всех упомянутых процессах высокие значения конверсии CH_4 и селективности по CO и H_2 (более 90%) достижимы при температурах выше 800°C [4, 6, 7, 11, 12], а при 900°C достигают 100%.

Общий недостаток катализаторов получения синтез-газа – снижение их эффективности, вызванное образованием углерода на поверхности, поэтому создание новых устойчивых к зауглероживанию катализаторов по-прежнему сохраняет актуальность.

К числу эффективных катализаторов ККМ и УКМ относятся сложнокислотные никелевые и кобальтовые катализаторы, получаемые на основе перовскитов и перовскитоподобных материалов различного состава [4–7, 11–29]. Показано, что их эффективность во многом определяется формированием высокодисперсной металлической фазы никеля или кобальта, стабилизированной оксидами редкоземельных и ряда других элементов. Эти ок-

сиды, наряду с металлическим компонентом, также способны участвовать в каталитических превращениях субстратов.

Ранее нами было показано [23, 24], что формирование катализаторов ККМ и УКМ возможно и без предварительного получения полностью однофазного исходного материала. Можно получать катализаторы выпариванием водного раствора нитратов кобальта или никеля и редкоземельных элементов с последующим непродолжительным (2–3 ч) прокаливанием.

Согласно литературным данным, однофазный перовскит SmCoO_3 , синтезируемый цитратным методом или методом Печини, испытывался в реакциях ККМ [18, 19] и УКМ [25–28], но его эффективность была сравнительно невысокой. Ранее синтезированный нами выпариванием нитратных растворов и непродолжительным отжигом материал состава SmCoO_3 , содержащий наряду с перовскитом оксиды самария и кобальта [24], показал в реакции ККМ выходы синтез-газа – 65–67% (750°C) и 95–96% (900°C); в реакции УКМ выходы синтез-газа 48–51% (700°C) и 98–100% (900°C). После использования в ККМ и УКМ катализатор представлял собой композит, содержащий 23 мас. % Co, диспергированного в оксиде самария.

Недостаток этого и описанных в литературе аналогичных по составу катализаторов – существенное зауглероживание, которое при длительной эксплуатации способно привести к закупорке реактора. Согласно многочисленным литературным данным [3–7, 11–21], уменьшение размеров металлических частиц в катализаторах ККМ и УКМ может способствовать меньшему зауглероживанию катализатора. Одним из подходов к уменьшению размеров металлических частиц может служить уменьшение количества кобальта, равномерно распределенного в матрице катализатора.

Цель работы – синтез и исследование в реакциях ККМ и УКМ более устойчивого к зауглероживанию катализатора, содержащего 2 мас. % кобальта, диспергированного в матрице оксида самария.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза катализатора использовали реагенты фирмы Sigma-Aldrich: самарий(III) нитрат гексагидрат CAS 13759-83-6; кобальт(II) нитрат гексагидрат, CAS 10026-22-9.

Навески $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ растворяли в минимальном количестве дистиллированной воды. Раствор высушивали и прокачивали 1.3 ч при 500°C и 2 ч при 700°C. Количества реагентов соответствовали 2% (по массе) содержанию кобальта в полученном катализаторе. Далее синтезированный материал обозначен **KtSmCoO**.

Фазовый состав порошка полученного материала исследовали методом рентгеновской дифрактометрии (РФА) на дифрактометре Rigaku MiniFlex 600 (CuK_α -излучение, $\lambda = 1.54187 \text{ \AA}$) с использованием базы данных International Center for Diffraction Data – ICDD.

Термогравиметрический анализ (ТГА) отработанных катализаторов проводили в потоке воздуха при скорости нагрева 10°/мин от 35 до 900°C. Обработку данных ТГА выполняли с использованием пакета анализа NETZSCH Proteus Thermal Analysis.

Исследование формы поверхности частиц катализатора проводили методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на растровом электронном микроскопе Carl Zeiss NVision 40 при увеличении до 200000×. Использовали детекторы вторичных электронов (SE или InLens; ускоряющее напряжение 7 кВ) и обратно рассеянных электронов (ESB; ускоряющее напряжение 1 кВ). Микроскоп оснащен детектором Oxford Instruments X-MAX (80 mm²) с ускоряющим напряжением 1–20 кВ для определения элементного состава образцов методом локального рентгеноспектрального микроанализа (ЛРСМА).

Реакции ККМ и УКМ вели в обогреваемом электропечью кварцевом реакторе проточного типа (внутренний диаметр 18 мм), с аксиально расположенным карманом для термопары диаметром 8 мм. Использована хромель-алюмелевая термопара диаметром 1 мм в бронированном чехле. Конец термопары располагали в центре слоя катализатора.

Катализаторы (0.2 г, фракция 0.5–1 мм, высота слоя 1 мм) размещали на подложке из кварцевого волокна. При проведении ККМ свободный объем реактора заполняли кварцевой крошкой. Схема установки аналогична приведенной в [30]. Катализатор разогревали до 900°C в потоке водорода или неразбавленных инертным газом смесей CH_4 с O_2 или CO_2 в соотношении $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 2$; $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1$. Все газы произведены ОАО «Московский газопе-

перерабатывающий завод», чистота не менее 99.9%. Скорость подачи газовой смеси составляла в экспериментах по ККМ 7 или 12 (л/г·кат)ч⁻¹, а в экспериментах по УКМ – 15 (л/г·кат)ч⁻¹. При разогреве катализатора в токе водорода после прекращения его подачи реактор продували азотом и подавали газовую смесь реагентов. Изменение температуры в реакторе проводили с помощью программируемого регулятора температуры. При фиксированной температуре проводили анализ продуктов и приводили температуру к другим заданным значениям, не прекращая подачу реагентов. Скорость газов на входе и выходе реактора измеряли пенным расходомером.

Анализ состава подаваемых газовых смесей и продуктов проводили методом ГЖХ, аналогично описанному в [30, 31] с использованием хроматографа ГАЛС 311. Газ-носитель – гелий, детектор по теплопроводности. Насадочную стальную колонку длиной 2 м и диаметром 5 мм с порпаком Q использовали для детектирования метана, СО₂, этилена и этана, а также суммарного содержания водорода, кислорода, азота и СО. Температура анализа 70°C. Для детектирования водорода, кислорода, азота, метана и СО использовали также аналогичную колонку с цеолитом NaX при 30°C. Данные хроматографического анализа обрабатывали с использованием программно-аппаратного комплекса ЭКОХРОМ.

Конверсию метана (%) $X(\text{CH}_4)$ рассчитывали по формуле:

$$X(\text{CH}_4) = \frac{W_{\text{in}}(\text{CH}_4) - W_{\text{out}}(\text{CH}_4)}{W_{\text{in}}(\text{CH}_4)} \times 100,$$

где $W_{\text{in}}(\text{CH}_4)$ – количество (моль) поданного метана, $W_{\text{out}}(\text{CH}_4)$ – количество (моль) метана на выходе из реактора.

Конверсии кислорода $X(\text{O}_2)$ и углекислого газа $X(\text{CO}_2)$ (%) рассчитывали аналогичным образом.

Выход водорода $Y(\text{H}_2)$ (%) рассчитывали по формуле:

$$Y(\text{H}_2) = \frac{W_{\text{out}}(\text{H}_2)}{2W_{\text{in}}(\text{CH}_4)} \times 100,$$

где $W_{\text{out}}(\text{H}_2)$ – количество (моль) водорода на выходе из реактора, $W_{\text{in}}(\text{CH}_4)$ – количество (моль) поданного в реактор метана.

Выход СО $Y(\text{CO})$ (%) в реакции ККМ рассчитывали по формуле:

$$Y(\text{CO}) = \frac{W_{\text{out}}(\text{CO})}{W_{\text{in}}(\text{CH}_4)} \times 100,$$

где $W_{\text{out}}(\text{CO})$ – количество (моль) СО на выходе из реактора, $W_{\text{in}}(\text{CH}_4)$ – количество (моль) поданного в реактор метана. Выход СО₂ в реакции ККМ рассчитан аналогичным образом

Выход СО $Y(\text{CO})$ (%) в реакции УКМ рассчитывали по формуле:

$$Y(\text{CO}) = \frac{W_{\text{out}}(\text{CO})}{W_{\text{in}}(\text{CH}_4) + W_{\text{in}}(\text{CO}_2)} \times 100,$$

где $W_{\text{out}}\text{CO}$ – количество (моль) СО на выходе из реактора, $W_{\text{in}}(\text{CH}_4)$ и $W_{\text{in}}(\text{CO}_2)$ – соответственно, количества (моль) поданных в реактор метана и углекислого газа.

В специально проведенных экспериментах по ККМ и УКМ в реакторе без катализатора было обнаружено небольшое зауглероживание стенок реактора преимущественно после слоя кварцевой насадки или кварцевого волокна. При этом в отходящих газах наряду с непрореагировавшими реагентами в условиях реакции УКМ фиксировали следовые количества СО и водорода. В условиях же реакции ККМ без катализатора при 900°C отходящие газы содержали 15% H₂, 25% СО, 7% СО₂, 3% C₂H₄, 50% CH₄.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены дифрактограммы синтезированного материала **KtSmCoO** (1) и отработанных катализаторов после ККМ (2, 3, катализатор **KtSmCoO** предвосстановлен в разных условиях, см. далее по тексту) и УКМ (4).

Согласно данным РФА, **KtSmCoO** представляет собой кобальт-самариевый оксидный композит, содержащий фазы кобальтита самария Sm₂CoO₄ и

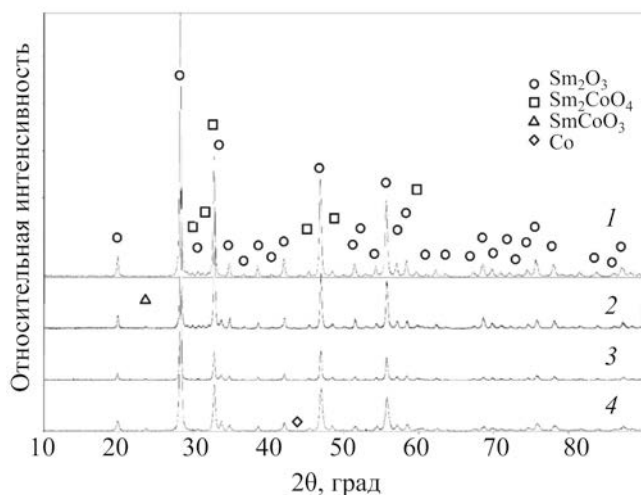


Рис. 1. Дифрактограммы порошков исходного материала **KtSmCoO** (1) и сформировавшихся из него композитов после ККМ (2, 3) и УКМ (4).

Sm_2O_3 в массовом соотношении 1:26, рассчитанном методом Ритвельда [32]. Это соответствует массовому содержанию кобальта 0.5% вместо ожидавшихся 2% и может быть связано с присутствием рентгеноаморфных кобальтсодержащих компонентов. В то же время, данные ЛРСМА образца после ККМ и УКМ (приведены далее по тексту на рис. 3 и 6) показали среднее содержание кобальта около 2%, что совпадает с его ожидаемым содержанием в синтезированном предшественнике катализатора **KtSmCoO**.

Результаты кислородной конверсии метана

Первая серия экспериментов по ККМ с использованием **KtSmCoO** (табл. 1), проведена при ра-

Таблица 1. Результаты ККМ в присутствии **KtSmCoO**, разогретого до 900°C в смеси CH_4 и O_2

№ пп	Время, мин	T , °C	Конверсия, %		Выход, %	
			CH_4	O_2	H_2	CO
1	25	900	32	97	5	5
2	320	900	97	96	79	79
3	435	900	99	99	94	94
4	560	850	94	99	77	77
5	635	800	83	99	63	63
6	725	750	29	99	0	0
7	805	900	97	99	93	93

зогреве катализатора до 900°C в смеси CH_4 и O_2 , подаваемой со скоростью 7 (л/г·кат)ч⁻¹. Данные табл. 1 показывают, что при 900°C происходило постепенное увеличение выходов CO и H_2 , после 5 ч достигших 79% (опыты № 1, 2; табл. 1). Продолжительное время формирования активных центров катализатора может быть обусловлено как затрудненным доступом реагентов к кобальтсодержащим компонентам, локализованным внутри частиц оксида самария, так и повышенной устойчивостью к восстановлению частиц Sm_2CoO_4 в присутствии избытка Sm_2O_3 . Продолжение ККМ при 900°C (№ 3; табл. 1) вело к возрастанию выходов CO и H_2 , достигших 94%. Последующее снижение температуры вызвало уменьшение выходов CO и H_2 , которые при 850°C составили 77%, а при 800°C – 63%. Уменьшение температуры в реакторе до 750°C сделало катализатор неактивным в ККМ, происходило только глубокое окисление метана. Но при последующем повышении температуры до 900°C выходы CO и H_2 увеличились и достигли 93%.

Таким образом, результаты табл. 1 показывают, что сформировавшийся композит-катализатор ККМ, содержащий 2 мас. % Co, обеспечивает высокий выход синтез-газа при 800–900°C. Испытанный нами ранее синтезированный по аналогичной методике материал состава SmCoO_3 , содержащий наряду с перовскитом оксиды самария и кобальта [24], в ходе ККМ образовывал композит, содержащий 23 мас. % Co и показывал при 900°C выходы синтез-газа 95–96%. Этот катализатор сразу проявлял высокую эффективность, но подвергался сильному зауглероживанию поверхности с образованием углеродных нитей и нанотрубок.

В то же время, на РЭМ-микрофотографии **KtSmCoO** после его использования в ККМ отсутствуют признаки значительного зауглероживания в виде углеродных волокон и нанотрубок (рис. 2а, б).

Данные ЛРСМА отработанного катализатора (рис. 3) показали отсутствие углерода и среднее содержание элементов в частицах катализатора, соответствующее составу исходного материала, содержащего 2 мас. % Co.

Фазовый состав катализатора, выгруженного из реактора после проведения ККМ, не изменился (дифрактограмма 2 на рис. 1). Отсутствие на дифрактограмме отработанного катализатора фазы металлического кобальта, который согласно [19, 28]

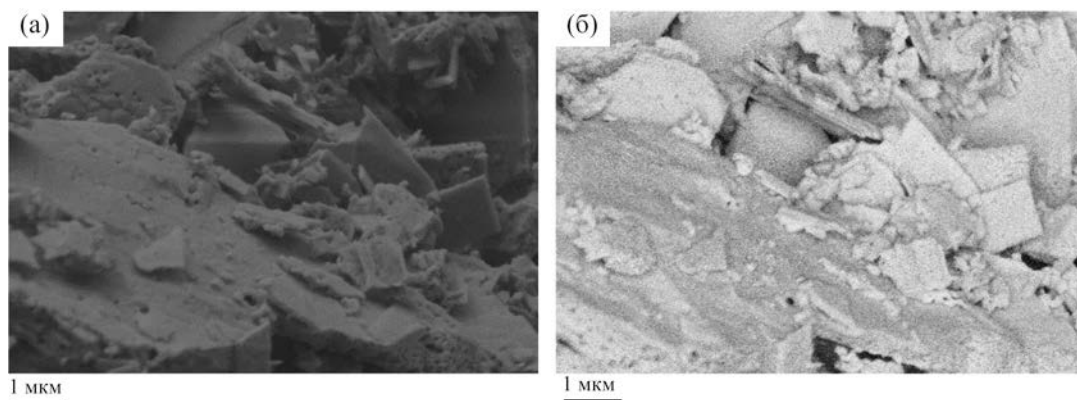


Рис. 2. Микрофотография композита, полученного из **KtSmCoO** после ККМ в условиях, приведенных в табл. 1: а – с использованием детектора вторичных электронов; б – с использованием детектора обратно отраженных электронов.

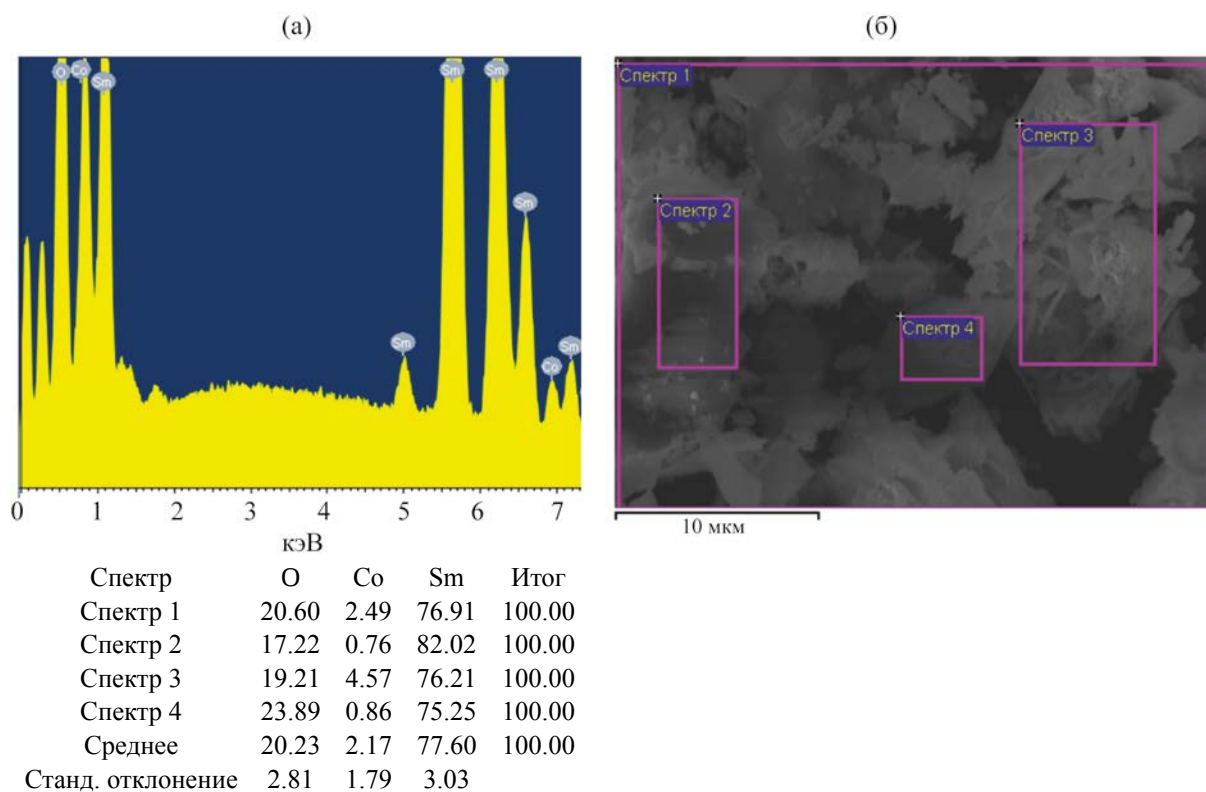
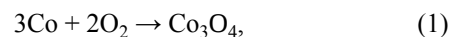


Рис. 3. Результаты ЛРСМА катализатора на основе **KtSmCoO** после ККМ в условиях, приведенных в табл. 1: а – спектрограмма с рефлексами обнаруженных элементов; б – электронное изображение поверхности катализатора с указанием областей, на которых проводилось детектирование элементов.

должен присутствовать в катализаторах на основе кобальтатов РЗЭ, использованных в ККМ, можно связать с малыми размерами частиц кобальта, не детектируемых методом РФА. Кроме того, актив-

ные частицы металлического кобальта в условиях ККМ способны вступать в реакции окисления (1) и последующего образования Sm_2CoO_4 (2):



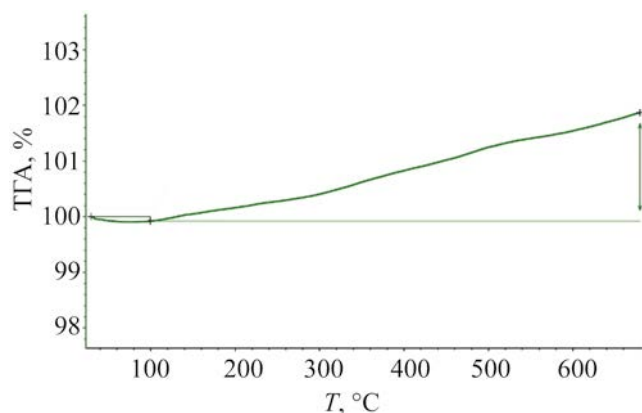
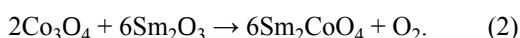


Рис. 4. Результаты ТГА катализатора после проведения ККМ в условиях, указанных в табл. 1.



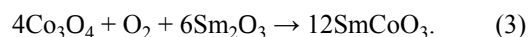
Последнее предположение согласуется с возросшим (по сравнению с исходным материалом) содержанием фазы Sm_2CoO_4 — с 4 до 8 мас. % (по Ритвельду).

Результаты ТГА композита, выгруженного из реактора после ККМ (рис. 4) показали, что при его нагреве до 100°C происходит незначительное уменьшение его массы, вероятно за счет удаления воды и сорбированных газов, а далее происходит увеличение массы, достигающее при 700°C 1.95%. Это увеличение массы можно связать как с протеканием реакций (1) и (2) с участием металлическо-

Таблица 2. Результаты ККМ в присутствии **KtSmCoO**, предвосстановленного водородом при 900°C .

№ пп	Время, мин	$T, ^\circ\text{C}$	Конверсия, %		Выход, %	
			CH_4	O_2	H_2	CO
1	50	900	34	99	4	4
2	355	900	90	99	72	72
3	515	900	98	99	91	91
4	610	850	95	98	80	80
5	710	800	81	99	57	57
6	790	750	40	99	0	0
7	855	900	98	98	84	84
8	1045	900	99	98	87	87
9	1160	900	99	99	84	84

го кобальта, его оксида и оксида самария, так и с возможным образованием фазы перовскита по реакции (3):



Заметного уменьшения массы, связанного со сгоранием углеродистых отложений, не зафиксировано.

С целью ускорения достижения высоких выходов синтез-газа в реакции ККМ, была проведена серия экспериментов с предварительным разогревом катализатора **KtSmCoO** до 900°C в токе водорода, восстановлением катализатора при данной температуре в течение 1 ч, и последующей подачей смеси CH_4 и O_2 со скоростью $12 \text{ (л/г·кат)ч}^{-1}$. Результаты приведены в табл. 2.

Данные табл. 2 показывают, что процедура предвосстановления **KtSmCoO** водородом не привела к улучшению результатов ККМ. Для формирования эффективного катализатора ККМ при 900°C потребовалось около 6 ч. Как и в предыдущей серии экспериментов, продолжение ККМ при данной температуре позволяло увеличить выходы CO и H_2 , достигших 91%. Последующее снижение температуры также ожидаемо привело к уменьшению выходов CO и H_2 , которые при 850°C составили 80%, а при 800°C — 57%.

Уменьшение температуры в реакторе до 750°C также сделало катализатор неактивным в ККМ, происходило только глубокое окисление метана. Но при последующем повышении температуры до 900°C выходы CO и H_2 увеличились и достигли 84–87%; однако они оказались меньшими, чем на катализаторе, не подвергавшемся предварительному восстановлению водородом. Эти результаты показывают, что предвосстановление **KtSmCoO** водородом не ускорило формирование металлического кобальта, присутствие которого, согласно [19, 28], требуется для эффективного протекания ККМ.

Данные РФА порошка катализатора, выгруженного из реактора после использования в этой серии экспериментов (дифрактограмма 3, рис. 1), показали существенное увеличение содержания фазы Sm_2CoO_4 — с 4 до 41%, а также образование фазы SmCoO_3 — 3% (по Ритвельду). Формирование этих фаз можно объяснить взаимодействием образовавшегося при восстановлении водородом металличе-

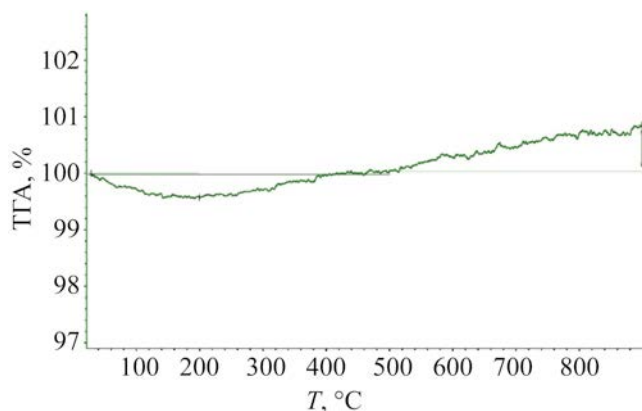


Рис. 5. Результаты ТГА предвосстановленного водородом катализатора после проведения ККМ в условиях, указанных в табл. 2.

ского кобальта с кислородом подаваемой газовой смеси и избытком оксида самария по реакциям (1)–(3).

Результаты ТГА предвосстановленного водородом **KtSmCoO** после проведения ККМ в условиях, указанных в табл. 2, приведены на рис. 5. Как и после предыдущей серии экспериментов по ККМ, отработанный катализатор при нагреве до 200 °C характеризовался незначительным уменьшением массы, по-видимому, обусловленным удалением воды и сорбированных газов. Выше 400 °C было зафиксировано незначительное увеличение массы – 0,83%. Это увеличение массы можно связать с протеканием реакций (1)–(3) с участием наноразмер-

ных частиц металлического кобальта и его оксида, не зафиксированных методом РФА. Значительных потерь массы, соотносимых со сгоранием углеродистых отложений, не наблюдалось.

Таким образом, некоторое уменьшение эффективности в ККМ катализатора, предвосстановленного водородом, обусловлено не его зауглероживанием, а другими факторами. Так, авторы [29], изучавшие реакцию ККМ в присутствии перовскита LaNiO_3 , считают, что его низкая эффективность в определенной степени связана с образованием неактивного La_2NiO_4 . Возможно, в нашем случае обнаруженное высокое содержание в катализаторе после ККМ фазы Sm_2CoO_4 , стабилизированной оксидом самария, аналогичным образом может приводить к снижению его эффективности.

Результаты углекислотной конверсии метана

При проведении экспериментов по УКМ были учтены результаты ККМ и работ [25–27], согласно которым предвосстановление водородом не является необходимой стадией для формирования эффективного катализатора УКМ. Катализатор **KtSmCoO** разогревали до 900 °C в потоке эквимолярной смеси CH_4 и CO_2 , подаваемой в реактор со скоростью 15 (л/г·кат) ч^{-1} . Результаты приведены в табл. 3.

Данные табл. 3 показывают, что, как и при проведении ККМ, выходы CO и H_2 при 900 °C постоянно увеличивались и через 6,8 ч достигли соответствен-

Таблица 3. Результаты экспериментов по УКМ на катализаторе **KtSmCoO** (разогрев катализатора до 900 °C в потоке реагентов)

№ пп	Время, мин	T, °C	Конверсия, %		Выход, %		№ пп	Время, мин	T, °C	Конверсия, %		Выход, %	
			CH_4	O_2	H_2	CO				CH_4	O_2	H_2	CO
1	10	900	48	64	26	45	11	438	900	89	93	88	87
2	55	900	52	68	36	51	12	508	900	88	94	87	87
3	95	900	60	74	49	62	13	552	900	88	93	87	86
4	145	900	68	80	58	68	14	597	800	59	70	52	60
5	200	900	74	83	69	73	15	612	800	57	69	54	60
6	260	900	78	86	76	78	16	672	700	12	22	8	13
7	305	900	79	88	79	79	17	692	700	12	23	7	12
8	340	900	82	88	79	79	18	762	600	5	7	0	0
9	390	900	83	89	82	80	19	822	900	91	96	91	88
10	408	900	90	96	90	91	20	842	900	91	96	91	88

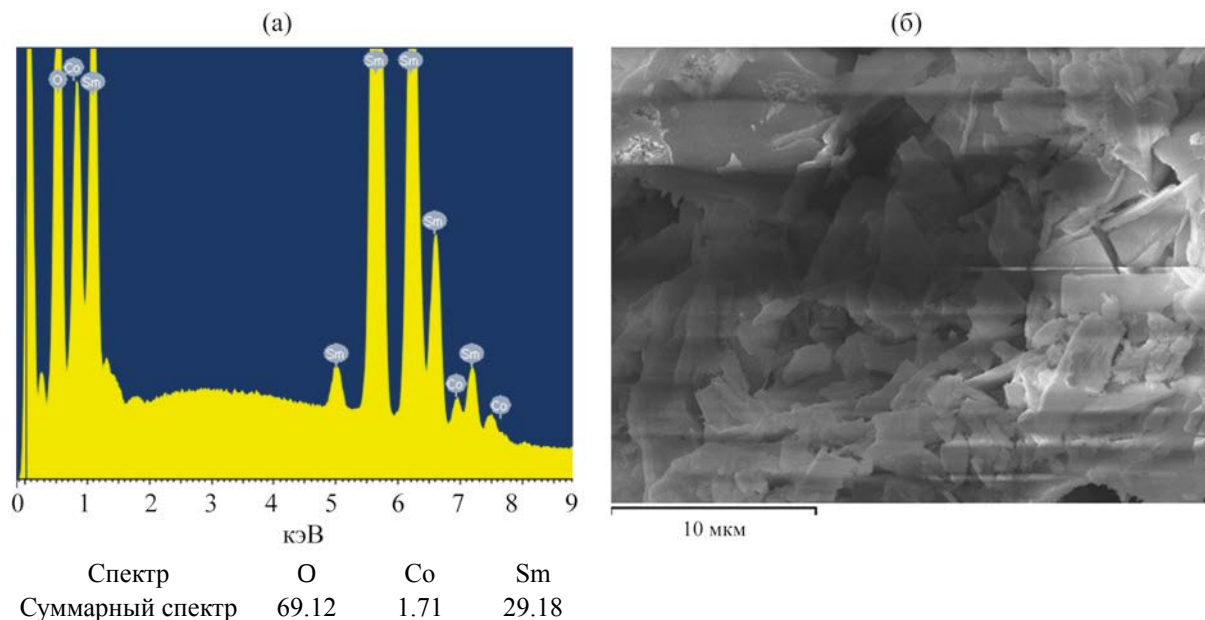


Рис. 6. Результаты ЛРСМА катализатора после УКМ в условиях, приведенных в табл. 3: а – спектрограмма с рефлексими обнаруженных элементов, б – электронное изображение поверхности катализатора, на которой проводилось детектирование элементов.

но 91 и 90%. Далее выходы CO и H_2 незначительно уменьшились и сохраняли постоянные значения 86–88%. Последующее снижение температуры до 800°C привело к уменьшению выходов CO и H_2 , соответственно, до 60% и 52–54%. Дальнейшее снижение температуры до 700°C уменьшило выход CO до 12–13% и выход H_2 до 7–8%.

Наблюдавшееся при снижении температуры образование значительного количества воды и более высокие выходы CO по сравнению с водородом

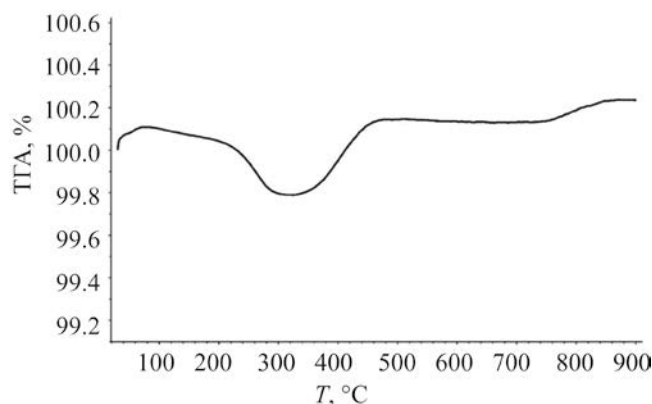
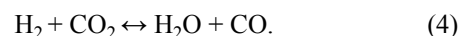


Рис. 7. Результаты ТГА катализатора после проведения УКМ в условиях, указанных в табл. 3.

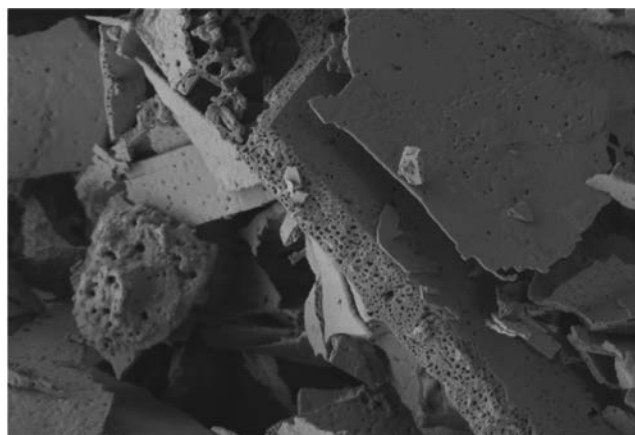
указывают на возрастание интенсивности протекания обратной реакции водяного газа:



При 600°C образование синтез-газа полностью прекращалось. Последующий нагрев катализатора до 900°C восстановил его эффективность в получении синтез-газа. Выходы CO и H_2 составили соответственно 88% и 91%.

На дифрактограмме порошка катализатора после УКМ (дифрактограмма 4, рис. 1) были зафиксированы интенсивные рефлексы Sm_2O_3 ; также зафиксировано образование 9 мас. % (по Ритвельду) Sm_2CoO_4 и следовые количества металлического кобальта. Катализатор притягивался магнитом, что указывает на присутствие металлического кобальта в виде частиц, размеры которых не позволяют их зафиксировать методом РФА.

Данные ЛРСМА образца после УКМ (рис. 6) указывают на содержание 2 мас. % кобальта в частицах катализатора, что соответствует его содержанию в синтезированном KtSmCoO . Это согласуется с предположением о том, что значительная часть кобальта представлена частицами, не фиксируемыми на дифрактограмме.



1 мкм

Рис. 8. Микрофотография катализатора после проведения УКМ (с использованием детектора вторичных электронов).

Результаты ТГА композита, выгруженного из реактора после УКМ, показаны на рис. 7. Отработанный катализатор характеризовался незначительными изменениями массы в диапазоне 0.6 мас. %. До 350°C происходило уменьшение массы на 0.32%, видимо вызванное удалением сорбированных воды и газов. Выше 300°C наблюдалось увеличение массы на 0.36%, вероятно связанное с окислением металлического кобальта. Выше 700°C имело место увеличение массы на 0.1%, возможно вызванное протеканием реакций (1)–(3). Потерь массы, соотносимых со сгоранием углеродистых отложений, не наблюдалось.

Результаты исследования выгруженного из реактора катализатора после использования в УКМ методом растровой электронной микроскопии приведены на рис. 8. На РЭМ-микрофотографии видны неравномерно распределенные по размерам плоские частицы катализатора толщиной около 200 нм с порами диаметром около 40 нм. При этом отсутствуют фрагменты, соотносимые с углеродными отложениями и волокнами.

Ранее нами был испытан в УКМ катализатор состава SmCoO_3 , полученный по аналогичной упрощенной методике. Синтезированный материал наряду с перовскитом SmCoO_3 содержал оксиды самария и кобальта [24]. При 800–900°C этот катализатор показывал близкие к количественному выходы синтез-газа, однако содержал в 10 раз

больше кобальта, чем KtSmCoO , и подвергался существенному зауглероживанию, что могло привести к закупорке реактора. В работах [25–27] реакцию УКМ проводили на катализаторе, образующемся из перовскита SmCoO_3 , синтезированного цитратным золь-гель методом. При 800°C конверсия метана и CO_2 составляла 93%, а выходы CO и H_2 соответственно 65 и 67% [25–27]. Полученный нами катализатор KtSmCoO при 800°C показывал близкие значения выходов CO и H_2 – 60% и 52–54% соответственно, но при конверсии метана 57–59% и конверсии CO_2 69–70%, что указывает на более высокую селективность. В отличие от катализаторов состава SmCoO_3 , описанных в [24–27], разработанный нами катализатор на основе KtSmCoO не подвергся зауглероживанию в процессе УКМ. Производительность по CO в реакции УКМ катализатора на основе KtSmCoO составила 6000 моль/г.-ат. $\text{Co}/\text{ч}$ (800°C) и 8658 моль/г.-ат. $\text{Co}/\text{ч}$ (900°C). Производительность по водороду составила 5400 моль/г.-ат. $\text{Co}/\text{ч}$ (800°C) и 8373 моль/г.-ат. $\text{Co}/\text{ч}$ (900°C). Ранее испытанный нами в УКМ катализатор состава SmCoO_3 , полученный по аналогичной методике [24], был существенно менее производителен. Его производительность по CO составила 762 моль/г.-ат. $\text{Co}/\text{ч}$ (800°C) и 855 моль/г.-ат. $\text{Co}/\text{ч}$ (900°C), а по водороду 762 моль/г.-ат. $\text{Co}/\text{ч}$ (800°C) и 864 моль/г.-ат. $\text{Co}/\text{ч}$ (900°C). Описанный в [25–27] однофазный перовскит SmCoO_3 демонстрировал при 800°C производительность по CO и водороду лишь 231 моль/г.-ат. $\text{Co}/\text{ч}$.

Таким образом, катализатор УКМ на основе KtSmCoO не только не подвергался зауглероживанию, но и проявил высокую производительность по синтез-газу в расчете на г-атом содержащегося в нем кобальта.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезирован новый устойчивый к зауглероживанию катализатор ККМ и УКМ. Показано, что синтезированный материал KtSmCoO , содержащий 2 мас. % Co , состоит из оксида самария и Sm_2CoO_4 .

Катализатор, сформировавшийся на основе KtSmCoO *in situ* в процессе ККМ, показал выходы синтез-газа 63% при 800°C и 93–94% при 900°C.

Установлено, что катализатор, формируемый *in situ* в процессе ККМ более эффективен, чем полученный предвосстановлением **KtSmCoO** водородом.

В реакции УКМ катализатор, сформировавшийся *in situ* на основе **KtSmCoO**, показал гораздо более высокую, по сравнению с известными аналогами, производительность по синтез-газу в расчете на г-атом содержащегося в нем кобальта. Выходы синтез-газа составили 50–60% при 800°C и 88–90% при 900°C. Важным преимуществом нового катализатора является полное отсутствие зауглероживания как в процессе ККМ, так и в процессе УКМ. Разработанный подход к получению устойчивых к зауглероживанию катализаторов ККМ и УКМ может быть применен и для получения материалов, содержащих другие редкоземельные элементы.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 20–13–00138 (синтез катализатора, каталитические эксперименты) и в рамках государственного задания ИХС РАН (исследования методами РФА и ЛРСМА).

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность ЦКП ФМИ ИОНХ РАН за содействие в проведении исследований свойств катализаторов.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Локтев Алексей Сергеевич, д.х.н., проф., и.о. г.н.с. ИХС РАН, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-5841-8085>

Архипова Вероника Александровна, магистрант РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-2751-4840>

Быков Михаил Арнольдович, н.с. МГУ имени М.В. Ломоносова, химический факультет, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-5000-9199>

Садовников Алексей Александрович, м.н.с. ИХС РАН, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-3574-0039>

Дедов Алексей Георгиевич, д.х.н., академик РАН, зав. лаб. № 3 ИХС РАН, зав. кафедрой общей и неорганической химии РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина, ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-8086-2345>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rostrup-Nielsen J.R. Syngas in perspective // *Catalysis Today*. 2002. V. 71. № 3–4. P. 243–247. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(01\)00454-0](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(01)00454-0).
2. Liu K., Song C., Subramani V. Hydrogen and syngas production and purification technologies. Wiley-Interscience, 2009. 533 p.
3. Hu Y.H., Ruckenstein E. Catalytic conversion of methane to synthesis gas by partial oxidation and CO₂ reforming // *Advances in Catalysis*. 2004. V. 48. P. 297–345. [https://doi.org/10.1016/S0360-0564\(04\)48004-3](https://doi.org/10.1016/S0360-0564(04)48004-3)
4. Enger B.C., Lødeng R., Holmen A. A Review of catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas with emphasis on reaction mechanisms over transition metal catalysts // *Applied Catalysis A: General*. 2008. V. 346. № 1–2. P. 1–27. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.05.018>
5. Moiseev I.I., Loktev A.S., Shlyakhtin O.A., Mazo G.N., Dedov A.G. New approaches to the design of nickel, cobalt, and nickel–cobalt catalysts for partial oxidation and dry reforming of methane to synthesis gas. // *Petrol. Chemistry*. 2019. V. 59. № 1. P. S1–S20. <https://doi.org/10.1134/S0965544119130115> [Моисеев И.И., Локтев А.С., Шляхтин О.А., Мазо Г.Н., Дедов А.Г. Новые подходы к созданию никелевых, кобальтовых и никель-кобальтовых катализаторов кислородной и углекислотной конверсии метана в синтез-газ. // *Нефтехимия*. 2019. Т. 59. № 8. С. 833–859. <https://doi.org/10.53392/00282421-2019-59-8-833>].
6. Ranjekar A.M., Yadav G.D. Dry reforming of methane for syngas production: A review and assessment of catalyst development and efficacy. // *J. of the Indian Chemical Soc.* 2021. V. 98. I. 100002. <https://doi.org/10.1016/j.jics.2021.100002>
7. Bhattar S., Abedin Md.A., Kanitkar S., Spivey J.J. A review on dry reforming of methane over perovskite derived catalysts // *Catalysis Today*. 2021. V. 365. P. 2–23. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.10.041>.
8. Zhenghong B., Fei Y. Catalytic conversion of biogas to syngas via dry reforming process // *Advances in*

- Bioenergy. 2018. V. 3. P. 43–76. <https://doi.org/10.1016/bs.aibe.2018.02.002>
9. Kang J.S., Kim D.H., Lee S.D., Hong S.I., Moon D.J. Nickel-based tri-reforming catalyst for production of synthesis gas // *Applied Catalysis A: General*. 2007. V. 332. № 1. P. 153–158. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2007.08.017>
 10. Song C.S., Wei P. Tri-reforming of methane: a novel concept for catalytic production of industrially useful synthesis gas with desired H₂/CO ratios // *Catalysis Today*. 2004. V. 98. № 4. P. 463–484. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2004.09.054>
 11. Pena M.A., Gomez J.P., Fierro J.L.G. New catalytic routes for syngas and hydrogen production // *Applied Catalysis A: General*. 1996. V. 144. P. 7–57.
 12. Al-Sayari S.A. Recent developments in the partial oxidation of methane to syngas // *Open Catalysis J*. 2013. V. 6. P. 17–28. <https://doi.org/10.2174/1876214X20130729001>
 13. Yin X., Hong L. Partial oxidation of methane to syngas over the catalyst derived from double perovskite (La_{0.5}Sr_{0.5})₂FeNiO_{6-δ} // *Applied Catalysis A: General*. 2009. V. 371. № 1–2. P. 153–160. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.09.044>
 14. Choudhary V.R., Mondal K.C., Mamman A.S., Joshi U.A. Carbon-free dry reforming of methane to syngas over NdCoO₃ perovskite-type mixed metal oxide catalyst. // *Catalysis Letters*. 2005. V. 100. № 3–4. P. 271–276. <https://doi.org/10.1007/s10562-004-3467-0>
 15. Silva C.R.B., da Conceição L., Ribeiro N.F.P., Souza M.M.V.M. Partial oxidation of methane over Ni–Co perovskite catalysts. // *Catalysis Communications*. 2011. V. 12. № 7. P. 665–668. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2010.12.025>
 16. Morales M., Espiell F., Segarra M. Performance and stability of La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-δ} perovskite as catalyst precursor for syngas production by partial oxidation of methane // *International J. of Hydrogen Energy*. 2014. V. 39. № 12. P. 6454–6461. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.02.060>
 17. Guo C., Zhang X., Zhang J., Wang Y. Preparation of La₂NiO₄ catalyst and catalytic performance for partial oxidation of methane // *J. of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2007. V. 269. № 1–2. P. 254–259. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2007.01.029>
 18. Peña M.A., Fierro J.L.G. Chemical Structures and Performance of Perovskite Oxides // *Chem. Reviews*. 2001. V. 101. № 7. P. 1981–2018. <https://doi.org/10.1021/cr980129f>
 19. Lago R., Bini G., Peña M.A., Fierro J.L.G. Partial oxidation of methane to synthesis gas using LnCoO₃ perovskites as catalyst precursors // *J. of Catalysis*. 1997. V. 167. № 1. P. 198–209. <https://doi.org/10.1006/jcat.1997.1580>
 20. Elbadawi A.H., Ge L., Li Z., Liu S., Wang S., Zhu Z. Catalytic partial oxidation of methane to syngas: review of perovskite catalysts and membrane reactors // *Catalysis Reviews*. 2021. V. 63. № 1. P. 1–67. <https://doi.org/10.1080/01614940.2020.1743420>
 21. Royer S., Duprez D., Can F., Courtois X., Batiot-Dupeyrat C., Laassiri S., Alamdari H. Perovskites as substitutes of noble metals for heterogeneous catalysis: dream or reality // *Chem. Reviews*. 2014. V. 114. № 20. P. 10292–10368. <https://doi.org/10.1021/cr500032a>
 22. Zhu H., Zhang P., Dai S. Recent advances of lanthanum-based perovskite oxides for catalysis // *ACS Catalysis*. 2015. V. 5. № 11. P. 6370–6385. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b01667>
 23. Dedov A.G., Loktev A.S., Ivanov V.K., Bykov M.A., Mukhin I.E., Lidzhiev M.M., Rogaleva E.V., Moiseev I.I. Selective oxidation of methane to synthesis gas: cobalt- and nickel-based catalysts // *Doklady Physical Chemistry*. 2015. V. 461. Part 2. P. 73–79. <https://doi.org/10.1134/S0012501615040028> [Дедов А.Г., Локтев А.С., Иванов В.К., Быков М.А., Мухин И.Е., Лиджиев М.М., Рогалева Е.В., Моисеев И.И. Селективное окисление метана в синтез-газ: катализаторы на основе кобальта и никеля. // Доклады академии наук. 2015. Т. 461. № 4. С. 426–432. <https://doi.org/10.7868/S0869565215100151>].
 24. Loktev A.S., Mukhin I.E., Bykov M.A., Sadovnikov A.A., Osipov A.K., Dedov A.G. Novel high-performance catalysts for partial oxidation and dry reforming of methane to synthesis gas // *Petrol. Chemistry*. 2022. V. 62. P. 526–543. <https://doi.org/10.1134/S0965544122020207> [Локтев А.С., Мухин И.Е., Быков М.А., Садовников А.А., Осипов А.К., Дедов А.Г. Новые эффективные катализаторы кислородной и углекислотной конверсии метана в синтез-газ // Нефтехимия. 2022. Т. 62. № 3. С. 387–407. <https://doi.org/10.31857/S0028242122030078>].
 25. Osazuwa O.U., Setiabudi H.D., Rasid R.A., Cheng C.K. Syngas production via methane dry reforming: a novel application of SmCoO₃ perovskite catalyst // *J. of Natural Gas Science and Engineering*. 2017. V. 37. P. 435–448. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2016.11.060>
 26. Osazuwa O.U., Cheng C.K. Catalytic conversion of methane and carbon dioxide (greenhouse gases) into syngas over samarium-cobalt-trioxides perovskite

- catalyst // *J. of Cleaner Production*. 2017. V. 148. P. 202–211. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.01.177>
27. Osazuwa O.U., Cheng C.K. Stoichiometric effects of feed ratio on syngas production from CO₂ reforming of methane over SmCoO₃ perovskite catalyst // *Malaysian J. of Catalysis*. 2017. V. 2. P. 12–17.
28. Toniolo F.S., Newton R., Magalhaes S.H., Perez C.A.C., Schmal M. Structural investigation of LaCoO₃ and LaCoCuO₃ perovskite-type oxides and the effect of Cu on coke deposition in the partial oxidation of methane // *Appl. Catal. B: Environmental*. 2012. V. 117–118. P. 156–66. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.01.009>
29. Vella L.D., Villoria J.A., Specchia S., Mota N., Fierro J.L.G., Specchia V. Catalytic partial oxidation of CH₄ with nickel–lanthanum-based catalysts // *Catal. Today*. 2011. V. 171. P. 84–96. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.03.074>
30. Dedov A.G., Loktev A.S., Komissarenko D.A., Mazo G.N., Shlyakhtin O.A., Parkhomenko K.V., Kiennemann A.A., Roger A.-C., Ishmurzin A.V., Moiseev I.I. Partial oxidation of methane to produce syngas over a neodymium-calcium cobaltate-based catalyst // *Appl. Catalysis A: General*. 2015. V. 489. P. 140–146. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.10.027>
31. Zagaynov I.V., Loktev A.S., Arashanova A.L., Kutsev S.V., Ivanov V.K., Dedov A.G., Moiseev I.I. Ni(Co)-Gd_{0.1}Ti_{0.1}Zr_{0.1}Ce_{0.7}O₂ mesoporous materials in partial oxidation and dry reforming of methane into synthesis gas // *Chem. Engineering J.* 2016. V. 290. P. 193–200. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.01.066>
32. Rietveld H.M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures // *J. of Appl. Crystallography*. 1969. V. 2. P. 65–71. <https://doi.org/10.1107/S0021889869006558>

ЭПОКСИДИРОВАНИЕ ОЛЕФИНОВ В ПРИСУТСТВИИ МОЛИБДЕНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ПОРИСТЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ КАРКАСОВ

© 2023 г. В. А. Ярчак^{1,*}, Л. А. Куликов¹, А. Л. Максимов^{1,2}, Э. А. Караханов¹

¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, 119991 Россия

² Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН, Москва, 119991 Россия

*E-mail: yarchakvika@gmail.com

Поступила в редакцию 6 октября 2022 г.

После доработки 21 декабря 2022 г.

Принята к публикации 25 января 2023 г.

Проведена модификация структуры пористого ароматического каркаса PAF-30 комплексообразующими группами на основе дипиридиламина, дипиколиламина и ацетилацетона. Синтезированные таким образом материалы использованы в качестве носителей для молибденовых катализаторов эпексидирования: PAF-30-dpa-Mo, PAF-30-dpcl-Mo, PAF-30-AA-Mo. Все полученные материалы были охарактеризованы методами ИК-спектроскопии, низкотемпературной адсорбции–десорбции азота, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, элементного анализа, просвечивающей электронной микроскопии. Активность катализаторов изучена в эпексидировании циклогексена, гексена-1, октена-1 и стирола. Исследована возможность повторного использования катализаторов на примере эпексидирования циклогексена.

Ключевые слова: гетерогенный катализ, пористый ароматический каркас PAF-30, эпексидирование, молибденовые катализаторы

DOI: 10.31857/S0028242123010094, **EDN:** ULBEKM

Эпексидирование олефинов имеет большое значение в промышленности основного и тонкого органического синтеза. Данный процесс позволяет получать широкий спектр продуктов для синтеза полимеров, красителей, пластификаторов, поверхностно-активных веществ и лекарств [1, 2]. В качестве катализаторов процесса эпексидирования могут быть использованы соли и комплексы переходных металлов, находящихся в высшем валентном состоянии, обладающие низкими окислительно-восстановительными потенциалами и высокой кислотностью Льюиса, например Mo(VI), W(VI), V(V), Ti(IV). Среди них наиболее активными являются растворимые комплексы Mo(VI) [3–5]. Промышленное применение получил нафтенат Mo(VI) в Халкон-процессе синтеза пропиленоксида из пропилена [6].

Однако использование гомогенного катализатора связано с рядом трудностей: сложностью выделения катализатора из реакционной смеси, проблемами регенерации и стабильности. В настоящее время актуальна задача создания стабильных и активных гетерогенных катализаторов реакции эпексидирования на основе молибдена. Помимо простоты отделения и долгого времени службы, иммобилизация комплексов металла на носителях приводит к равномерному распределению активных центров на поверхности, что позволяет избежать дезактивации катализатора вследствие образования оксо-, пероксодимерных и других полимерных частиц [7].

Ранее были предприняты способы гетерогенизации катализаторов на различных органических и неорганических носителях. В их число входят цеолиты [8, 9], мезопористые силикагели [10–12],

металл-органические каркасы (MOFs) [13–15], полимеры [16–21]. Свойства гетерогенных катализаторов существенным образом зависят от характеристик используемого носителя: особенностей его взаимодействий с реагентами и комплексами металла, пористости, химического строения и природы. Например, на гидрофобных носителях – активированных углях, полистиролах, некоторых типах полимеров – адсорбция органических неполярных субстратов (таких как углеводороды) протекает лучше, чем полярных соединений (например, продуктов их окисления). Гидрофильные носители, напротив, способствуют адсорбции полярных соединений. Достаточно интересным объектом для создания новых гетерогенных катализаторов и изучения их свойств являются пористые ароматические каркасы (Porous Aromatic Frameworks, PAF). Это новый тип полимерных носителей, структура которых образована связанными друг с другом в жесткий «каркас» прочными ковалентными связями – фрагментами ароматических молекул. Благодаря этому PAF стабильны вплоть до 350–400°C, устойчивы в сильноокислой и сильнощелочной среде, не окисляются пероксидом водорода и кислородом воздуха, не растворяются и не набухают в органических растворителях.

Ранее нами был синтезирован и исследован катализатор PAF-30-Mo на основе наночастиц молибдена, иммобилизованных в порах ароматического каркаса PAF-30t [22]. Катализатор проявил высокую активность и селективность в образовании эпоксидов в реакции окисления циклогексена *трет*-бутилгидропероксидом. Однако было установлено, что катализатор теряет свою активность вследствие вымывания металла. Один из способов, позволяющий увеличить стабильность катализаторов, – введение в структуру носителя функциональных групп, образующих комплексы с металлом и препятствующих его вымыванию.

Цель текущей работы – модифицирование пористых ароматических каркасов группами на основе 2,2'-дипиридиламина, ди-(2-пиколил)амин и ацетилацетона; нанесение на них молибдена, используя в качестве источника металла ацетилацетонат диоксомолибдена $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$, и изучение структурных характеристик, активности и стабильности полученных катализаторов эпоксидирования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе применяли следующие реактивы: 1,2-дихлорэтан (х.ч., Экос-1), *трет*-бутилгидропероксид (70%-ный водный раствор, ABCR), циклогексен (99%, Aldrich), толуол (ос.ч., Химмед), бис-(ацетилацетонато)диоксомолибден(VI) (99%, ABCR), 2,2'-дипиридиламин (98%, ABCR, Sigma-Aldrich), ди-(2-пиколил)амин (97%, Sigma-Aldrich), стирол ($\geq 99\%$, Aldrich), октен-1 (98%, Aldrich), ацетилацетон ($\geq 99\%$, Sigma-Aldrich), карбонат натрия (ч., Реахим), иодид калия (х.ч., Реахим), пентаоксид фосфора ($\geq 99\%$, Химмед), соляная кислота (ос.ч., СигмаТек), этанол (ч.д.а., ИРЕА 2000), 1,4-диоксан (х.ч., Русхим), параформальдегид (95%, Sigma-Aldrich), уксусная кислота лед. (99.8%, Русхим), ацетон (х.ч., Экос-1), тетрагидрофуран (ч.д.а., Компонент-Реактив). PAF-30 синтезировали согласно методикам, опубликованным в литературе [23].

Ниже приведены методы модификации материала PAF-30.

Синтез PAF-30-CH₂Cl. Хлорметилирование PAF-30 проводили согласно литературной методике [24]. В колбу объемом 250 мл, снабженную якорем магнитной мешалки и обратным холодильником, помещали параформальдегид (5 г) и соляную кислоту (100 мл). После растворения параформальдегида к смеси аккуратно добавляли пентаоксид фосфора (20 г) и ледяную уксусную кислоту (30 мл). Далее в колбу помещали PAF-30 (1 г) и перемешивали при 90°C в течение 72 ч. Конечный продукт выделяли с помощью фильтрования, промывали водой (3×50 мл) и этанолом (3×50 мл). Полученный порошок сушили при пониженном давлении в течение 24 ч при температуре 60°C. Масса продукта PAF-30-CH₂Cl составила 0.908 г.

Синтез PAF-30-dpa и PAF-30-dpcl. Функционализацию PAF-30-CH₂Cl азотсодержащими лигандами проводили согласно методике из работы [25]. В колбу объемом 100 мл, снабженную якорем магнитной мешалки и обратным холодильником, помещали PAF-30-CH₂Cl (200 мг) в 1,4-диоксане (50 мл). К полученной суспензии добавляли 20-ти кратный избыток 2,2'-дипиридиламина (dpa) (600 мг) или ди-(2-пиколил)амин (dpcl) (640 мкл) и каталитические количества иодида калия (10 мг). Смесь перемешивали при 90°C в течение 72 ч. Полученные таким образом материалы

(PAF-30-dpa либо PAF-30-dpcl) фильтровали и промывали 1,4-диоксаном (3×50 мл), водой (3×50 мл) и ТГФ (3×50 мл), затем сушили при пониженном давлении при температуре 60°C в течение 24 ч. Массы полученных продуктов – PAF-30-dpa и PAF-30-dpcl – составили 184 мг и 176 мг, соответственно.

Синтез PAF-30-AA. Модификацию PAF-30-CH₂Cl ацетилацетоном проводили согласно следующей методике [26]. В колбе объемом 100 мл, снабженной якорем магнитной мешалки и обратным холодильником, готовили раствор ацетилацетона (17 мкл) в ацетоне (25 мл). Далее смесь охлаждали до 0°C и при перемешивании добавляли порционно карбонат натрия (23 мг). Полученную смесь перемешивали в течение 15 мин при 0°C. Затем к раствору добавляли PAF-30-CH₂Cl (200 мг) и каталитические количества иодида калия (10 мг). Суспензию перемешивали при температуре 50°C в течение 72 ч. Полученное вещество фильтровали, затем промывали водой (3×50 мл) и метанолом (3×50 мл). Далее сушили при пониженном давлении при температуре 60°C в течение 24 ч. Масса продукта PAF-30-AA составила 192 мг.

Синтез катализаторов PAF-30-dpa-Mo, PAF-30-dpcl-Mo и PAF-30-AA-Mo. Имобилизацию молибдена на синтезированных материалах проводили согласно методике [27]. В круглодонную колбу объемом 50 мл, снабженную якорем магнитной мешалки и обратным холодильником, помещали носитель (PAF-30-dpa, PAF-30-dpcl или PAF-30-AA, 100 мг) и добавляли MoO₂(асас)₂ (240 мг) в толуоле (25 мл). Смесь нагревали до 90°C и затем выдерживали при этой температуре в течение 96 ч. Полученный продукт фильтровали и промывали толуолом (3×50 мл) и метанолом (3×50 мл). Затем сушили при пониженном давлении в течение 24 ч при температуре 60°C. Масса катализаторов PAF-30-dpa-Mo, PAF-30-dpcl-Mo, PAF-30-AA-Mo составили 98 мг, 89 мг и 95 мг соответственно.

Приборы и методы

Метод атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП). Содержание молибдена в синтезированных катализаторах было определено при помощи метода АЭС-ИСП на приборе ICPE-9000 SHIMADZU.

Низкотемпературная адсорбция–десорбция азота. Текстульные характеристики образцов определяли на анализаторе Gemini VII 2390 (V1.02t). Перед анализом образцы были дегазированы при температуре 120°C в течение 8 ч. Удельная площадь поверхности была рассчитана по модели Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) в диапазоне относительных давлений $P/P_0 = 0.05–0.2$. Общий объем пор был определен при относительном давлении $P/P_0 = 0.94$.

ИК-спектроскопия. ИК-спектры регистрировали в диапазоне 4000–500 см⁻¹ на приборе Nicolet IR-200 (Thermo Scientific) с использованием метода многократного нарушения полного внутреннего отражения при помощи приставки Multi-Reflection NATR, содержащей кристалл ZnSe 45° для различных диапазонов длин волн с разрешением 4 нм.

Состав полученных носителей определяли методом элементного анализа на CHNS-анализаторе Thermo Flash 2000.

Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ). Микрофотографии катализаторов были получены на приборе JEOL JEM2100F/Cs/GIF (разрешение изображения 0.19 нм). Потенциал электронного пучка составлял 200 кВ. Обработку микрофотографий производили с помощью программы ImageJ.

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС). Состав поверхности катализаторов определяли при помощи метода РФЭС на приборе PHI5500VersaProbeII. Для возбуждения фотоэмиссии использовали монохромное AlK_α-излучение ($h\nu = 1486.6$ эВ). Напряжение на аноде составляло 14 кВ, мощность – 50 Вт. Давление остаточных газов в тестовой камере в процессе измерений составляло $(5–7) \times 10^{-8}$ Па.

Проведение каталитических экспериментов

В стеклянный реактор, оснащенный рубашкой для подачи теплоносителя и двумя горлышками, помещали якорь магнитной мешалки, 5 мг катализатора, 4 мл дихлорэтана, 0.2 мл субстрата, 0.2 мл толуола (в качестве внутреннего стандарта). Реактор присоединяли к термостату и снабжали обратным холодильником с септой и иглой наверху. Далее в смесь через второе горлышко быстро вводили 0.4 мл раствора *трет*-бутилгидропероксида, после

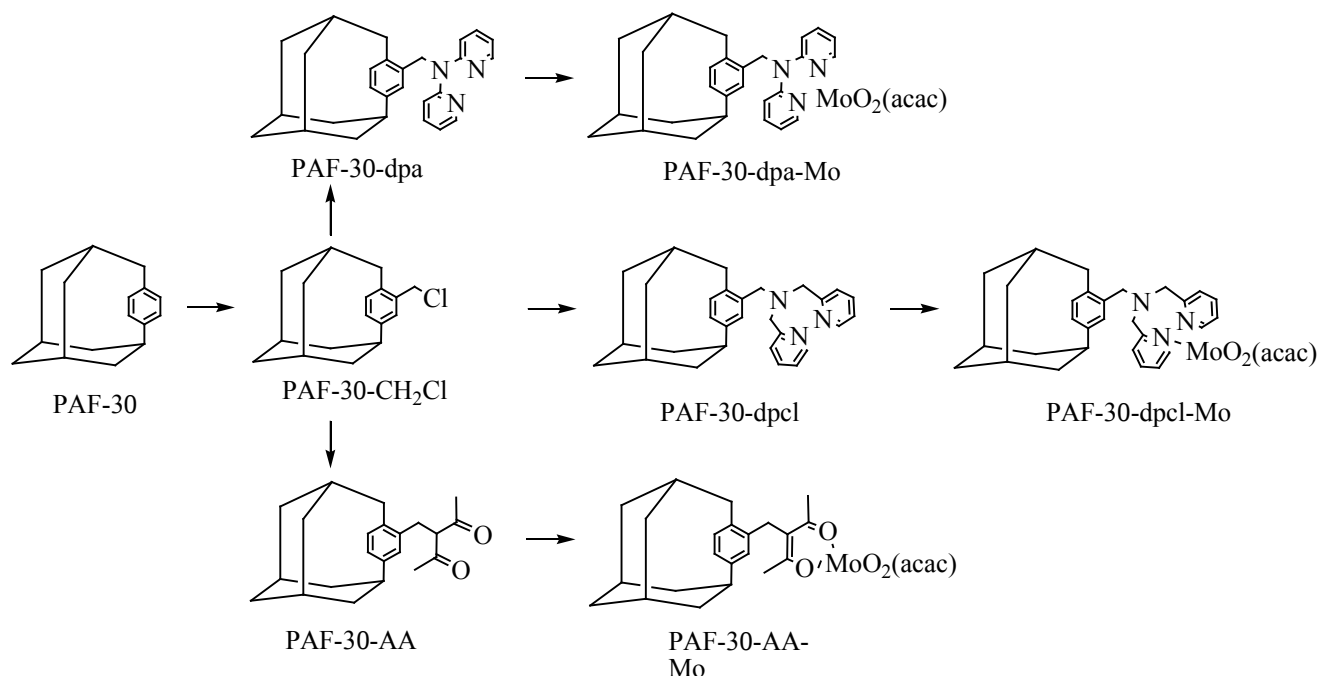


Рис. 1. Синтез катализаторов PAF-30-dpa-Mo, PAF-30-dpcl-Mo, PAF-30-AA-Mo.

чего в него вставляли септу и включали перемешивание. Эпоксидирование проводили при температуре 80°C, отбор проб осуществляли через септу с помощью микрошприца. Объем отбираемой пробы не превышал 10 мкл.

Состав продуктов реакции определяли на газовом хроматографе HewlettPackard 6890, оснащенном пламенно-ионизационным детектором и колонкой HP-1 (50 м×0.32 мм×1.05 мкм, фаза – 100% диметилсилоксан), газ-носитель – гелий. Запись и обработку хроматограмм производили с помощью программы HPChemStationRev.A.06.01 (403). Состав продуктов реакции определяли по отношению площадей соответствующих пиков и площади пика внутреннего стандарта.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Модификацию структуры PAF-30 хелатирующими группами проводили в два этапа: сначала в структуру PAF-30 вводили хлорметильные группы, после чего полученный материал PAF-30-CH₂Cl обрабатывали 2,2'-дипиридиламином, либо ди-(2-пикилил)амином, либо ацетилацетоном.

Полученные материалы PAF-30-dpa, PAF-30-dpcl и PAF-30-AA далее использовали для синтеза молибденовых катализаторов путем их пропитки раствором ацетилацетоната диоксомолибдена MoO₂(acac)₂ в толуоле при 90°C (рис. 1).

Согласно данным анализа (табл. 1), материалы PAF-30-dpa и PAF-30-dpcl содержат 1.18 и 2.05 мас. % азота соответственно, или 843 и 1464 мкмоль/г, что подтверждает успешную иммобилизацию аминов. Большее содержание функциональных групп в материале PAF-30-dpcl может быть следствием большей реакционной способности атома азота в дипиколиламин по сравнению с дипиридиламином из-за сопряжения электронов атома азота и ароматических колец в молекуле последнего.

Текстурные характеристики носителей исследовали методом низкотемпературной адсорбции–десорбции азота (табл. 1). Модификация структуры PAF-30 функциональными группами приводила к уменьшению площади поверхности и объема пор в материалах. При этом наблюдали зависимость структурных характеристик носителей от размера функциональных групп и их содержания в матери-

Таблица 1. Физико-химические характеристики материалов

Материал	$S_{\text{БЭТ}}, \text{ м}^2/\text{г}^*$	$V_{\text{пор}}, \text{ см}^3/\text{г}$	Содержание N в носителе, мас. %	Содержание Mo в катализаторе, мас. %
PAF-30	484	0.42	—	—
PAF-30-dpa	427	0.24	1.18	9.43
PAF-30-dpcl	335	0.21	2.05	12.12
PAF-30-AA	454	0.30	—	9.26

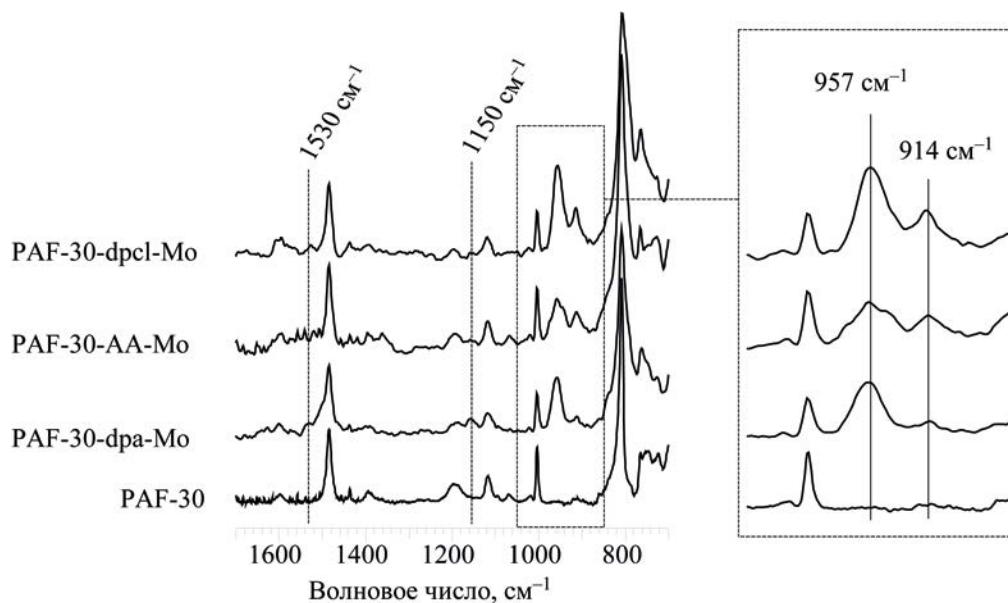
* Площадь поверхности носителя, рассчитанная по модели БЭТ.

але: чем больше были концентрация функциональных групп и их объем, тем меньше становились значения площади поверхности и доступный объем пор в материале.

В поры синтезированных носителей вводили молибден путем их пропитки раствором $\text{MoO}_2(\text{асас})_2$ в толуоле. Строение полученных катализаторов исследовали методами ИК-спектроскопии, РФЭС, ПЭМ и АЭС-ИСП. Содержание металла в катализаторах составило 9–12 мас. % (табл. 1) или 940–1250 мкмоль/г, что превышало концентрацию функциональных групп в исходных носителях почти в 2.5–3.5 раза. Это может означать либо иммобилизацию $\text{MoO}_2(\text{асас})_2$ без химического связывания (сорбция комплекса носителем), либо образование

внутри пор носителя полиядерных комплексов или наночастиц из $\text{MoO}_2(\text{асас})_2$.

Согласно результатам ИК-спектроскопии, по сравнению с исходным материалом PAF-30, в спектрах катализаторов наблюдали новые полосы поглощения (рис. 2). Часть из них соответствует колебаниям связей в лигандах, например полосы поглощения с максимумами при 1530, 1470 и 1150 см^{-1} в материалах PAF-30-dpa и PAF-30-dpcl [28]. Во всех случаях интенсивность данных полос поглощения низкая, что коррелирует с результатами элементного анализа и адсорбции азота. Также в ИК-спектрах катализаторов присутствуют новые полосы поглощения с максимумами при 914 и 957 см^{-1} , относящиеся к симметричным и антисимметричным колебаниям

**Рис. 2.** ИК-спектры катализаторов PAF-30-dpa-Mo, PAF-30-dpcl-Mo, PAF-30-AA-Mo.

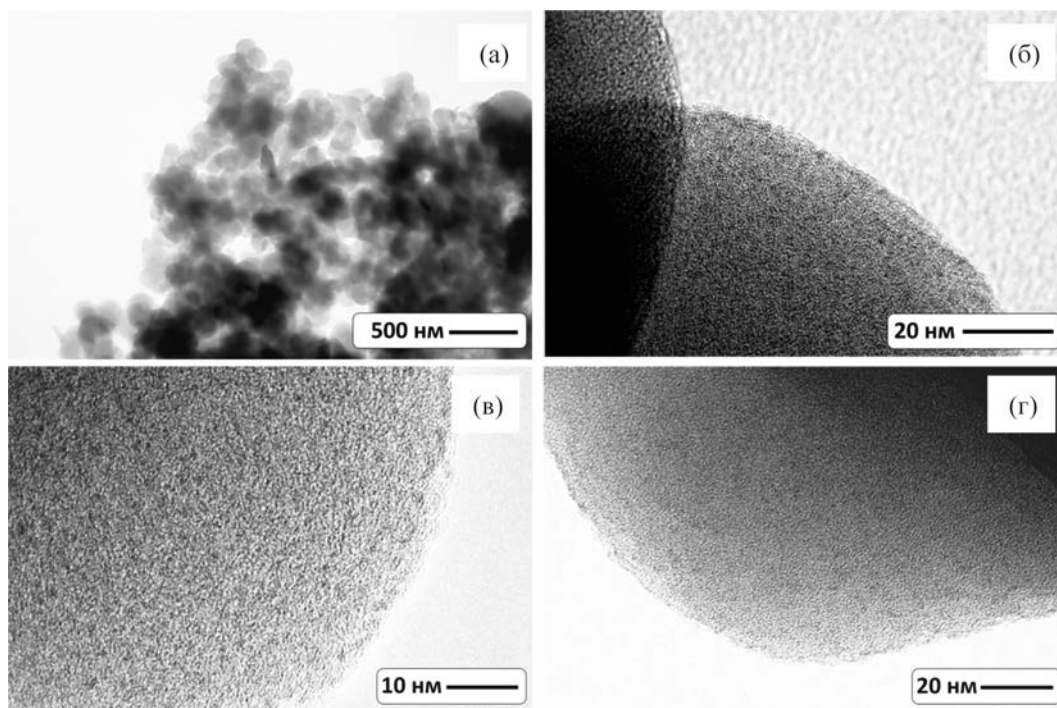


Рис. 3. ПЭМ катализаторов PAF-30-dpcl-Mo (а) и (в), PAF-30-dpa-Mo (б), PAF-30-AA-Mo (г).

в фрагменте $O=Mo=O$ [29]. Кроме того, в спектрах присутствуют полосы поглощения в диапазоне $700\text{--}800\text{ см}^{-1}$, характерные для колебаний связей $Mo-O-Mo$ [30], что также свидетельствует об образовании кластеров или наночастиц оксида молибдена внутри пор носителя. Отметим, что агломерацию комплексов и солей металлов в порах ароматических каркасов в ходе пропитки наблюдали также при синтезе палладиевых катализаторов PAF70-Pd, PP-P-Pd [31, 32].

На микрофотографиях, полученных методом просвечивающей электронной микроскопии, можно наблюдать небольшие ($1.5\text{--}2.5\text{ нм}$) наночастицы, равномерно распределенные внутри пор мате-

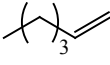
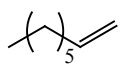
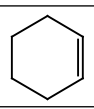
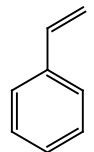
риалов (рис. 3). Для оценки валентного состояния металла катализаторы были исследованы методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (табл. 2). Согласно полученным данным, молибден во всех катализаторах находится в высшей степени окисления $Mo(VI)$ [33], причем значение энергий связывания оказывается ниже, чем для комплекса $MoO_2(acac)_2$ [34]. Таким образом, лиганды в составе PAF способствуют диффузии $MoO_2(acac)_2$ и равномерному распределению комплекса по объему носителя. Однако в ходе нанесения молибдена происходит разложение комплекса и его агломерация, в связи с чем большая часть молибдена находится в виде равномерно распределенных наночастиц внутри пор PAF-30.

Синтезированные катализаторы были испытаны в реакции эпексидирования олефинов (табл. 3). Наибольшую активность катализаторы проявили в эпексидировании циклогексена: конверсия субстрата за 3 ч составила более 90%; при этом селективность в образовании эпексида была не менее 90%. Тем не менее, превращение других субстратов в продукты протекало медленнее. Конверсия стирола за 3 ч составила всего 15–17%; при этом

Таблица 2. Энергия связывания молибдена в катализаторах до реакции

Катализатор	Энергия связывания, эВ	
	$Mo^{6+}, 3d_{5/2}$	$Mo^{6+}, 3d_{3/2}$
PAF-30-AA-Mo	235.73	232.53
PAF-30-dpa-Mo	235.53	232.33
PAF-30-dpcl-Mo	235.63	232.43

Таблица 3. Эпоксидирование олефинов

Субстрат	Параметр	PAF-30-dpa-Mo	PAF-30-dpcl-Mo	PAF-30-AA-Mo
	Конверсия ^а	28%	25%	29%
	Селективность ^б	79%	82%	85%
	TOF ^в	57	25	92
	Конверсия	23%	22%	25%
	Селективность	88%	89%	85%
	TOF	57	44	66
	Конверсия	91%	90%	95%
	Селективность	95%	93%	91%
	TOF	114	114	233
	Конверсия	15%	15%	17%
	Селективность	63%	55%	46%
	TOF	24	19	75

Условия реакции: субстрат (2 ммоль), толуол (2 ммоль), *трет*-бутилгидропероксид (0.4 мл, 3 ммоль), катализатор (5 мг), 1,2-дихлорэтан (4 мл), 80°C, 3 ч.

^а Температура реакции 60°C. ^б Селективность по эпоксиду; ^в TOF рассчитана на промежутке $t = 0-30$ мин.

наблюдали значительное образование и побочного продукта – бензальдегида. В случае линейных олефинов, гексена-1 и октена-1, конверсия была немного выше и составляла 22–29%, но при этом крайне активно проходила изомеризация олефинов. Наиболее вероятно, что данный процесс протекает ввиду слабой льюисовской кислотности наночастиц оксида молибдена [35].

В предыдущей работе [22] при эпоксидировании циклогексена на катализаторе PAF-30-Mo

было обнаружено, что металл вымывается из пор катализатора, что ведет к его быстрой дезактивации. Синтезированные в текущей работе катализаторы, напротив, выдерживают несколько циклов повторного использования без существенной потери активности (рис. 4), что позволяет сделать вывод об увеличении стабильности катализаторов при введении в носитель функциональных групп.

Поскольку катализаторы все же теряют активность, по всей видимости, не удастся избежать

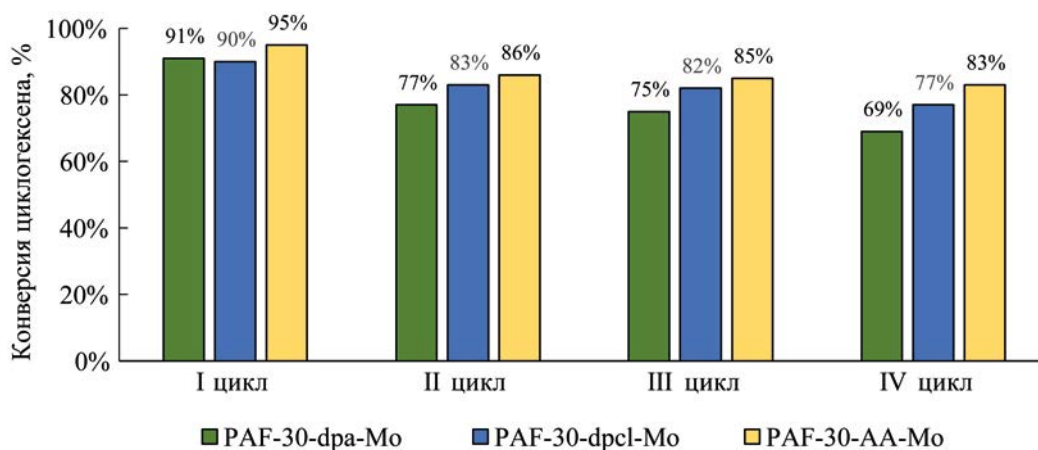


Рис. 4. Повторное использование PAF-30-dpa-Mo, PAF-30-dpcl-Mo, PAF-30-AA-Mo в эпоксидировании циклогексена. Условия реакции: субстрат – 2 ммоль, субстрат/окислитель = 1/1.5, толуол – 2 ммоль, катализатор – 5 мг, 1,2-дихлорэтан – 4 мл, 80°C, 3 ч.

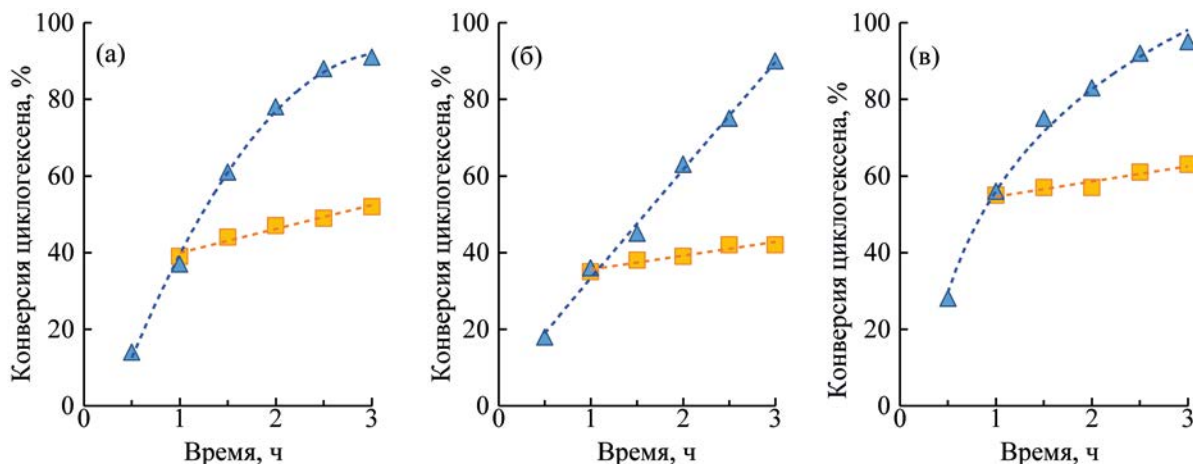


Рис. 5. Кинетика эпексидирования циклогексена и опыт с отделением катализатора: (а) – PAF-30-dpa-Mo, (б) – PAF-30-dpcl-Mo, (в) – PAF-30-AA-Mo: □ – без катализатора, Δ – с катализатором. Условия реакции: субстрат – 2 ммоль, субстрат/окислитель = 1/1.5, толуол – 2 ммоль, катализатор – 5 мг, 1,2-дихлорэтан – 4 мл, 80°C.

частичного вымывания металла из структуры носителя. Важной задачей является определение активности в эпексидировании металла, вымытого в раствор. Для оценки активности вымываемого металла эпексидирование циклогексена проводили повторно, после 1 ч реакции катализатор отделяли от реакционной смеси фильтрованием и продолжали реакцию без него (рис. 5). Следует отметить постепенную остановку каталитического процесса.

Таким образом, реакция эпексидирования протекает на активных центрах молибдена внутри пор ароматических каркасов, а вымываемый металл практически не участвует в дальнейшем окислении олефинов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследована активность молибденовых катализаторов на основе модифицированных комплексообразующими лигандами пористых ароматических каркасов в эпексидировании олефинов. Введение лигандов способствует равномерному распределению металла по объему носителя, однако в ходе пропитки происходит разложение комплексов молибдена с образованием наночастиц оксида молибдена внутри пор ароматических каркасов. Наличие данных наночастиц также приводит к протеканию побочных процессов в ходе эпексидирования, например, к изомеризации линейных α-олефинов.

Тем не менее, модификация структуры пористых ароматических каркасов позволила повысить стабильность полученных катализаторов по сравнению с немодифицированными катализаторами. Наибольшую активность катализаторы проявили в эпексидировании циклогексена, позволяя с высоким выходом (более 84%) получать эпексид циклогексена за 3 ч при 80°C.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект РНФ № 22-79-10044).

ИНФОРМАЦИЯ О ВКЛАДЕ АВТОРОВ

Ярчак В.А. – синтез экспериментальных образцов, проведение экспериментов, обработка экспериментальных данных;

Куликов Л.А. – разработка методики эксперимента, обработка экспериментальных данных;

Максимов А.Л., Караханов Э.А. – концептуализация.

Все авторы участвовали в обсуждении результатов.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Ярчак Виктория Александровна, техник, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4986-0549>

Куликов Леонид Андреевич, в.н.с, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7665-5404>

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

Караханов Эдуард Аветисович, д.х.н., проф., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4727-954X>

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Максимов Антон Львович является главным редактором журнала «Нефтехимия», остальные авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Oyama T.S. Mechanisms in Homogeneous and Heterogeneous Epoxidation Catalysis – 1st Edition. Amsterdam, Elsevier, 2008. 528 p. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53188-9.X0001-6>
2. Shen Y., Jiang P., Wai P.T., Gu Q., Zhang W. Recent progress in application of molybdenum-based catalysts for epoxidation of alkenes // *Catalysts*. 2019. V. 9. № 1. P. 31–57. <https://doi.org/10.3390/catal9010031>
3. Матерс К. Гомогенный катализ переходными металлами. М.: Мир, 1983. 304 p.
4. Esnaashari F., Moghadam M., Mirkhani V., Tangestaninejad S., Mohammadpour-Baltork I., Khosoropour A.R., Zakeri M., Hushmandrad S. MoO₂(acac)₂ supported on multi-wall carbon nanotubes: highly efficient and reusable catalysts for alkene epoxidation with *tert*-BuOOH // *Polyhedron*. 2012. V. 48. № 1. P. 212–220. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2012.08.084>
5. Li T., Zhang W., Chen W., Miras H.N., Song Y.F. Modular polyoxometalate-layered double hydroxides as efficient heterogeneous sulfoxidation and epoxidation catalysts // *ChemCatChem*. 2018. V. 10. № 1. P. 188–197. <https://doi.org/10.1002/cctc.201701056>
6. Nijhuis T.A., Makkee M., Moulijn J.A., Weckhuysen B.M. The production of propene oxide: Catalytic processes and recent developments // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2006. V. 45. № 10. P. 3447–3459. <https://doi.org/10.1021/ie0513090>
7. Bezaatpour A., Khatami S., Amiri M. Development of the catalytic reactivity of an oxo-peroxo Mo(VI) Schiff base complex supported on supermagnetic nanoparticles as a reusable green nanocatalyst for selective epoxidation of olefins // *RSC Adv*. 2016. V. 6. № 33. P. 27452–27459. <https://doi.org/10.1039/C5RA27751E>
8. Dai P.S.E., Lunsford J.H. Catalytic properties of molybdenum zeolites in epoxidation reactions. II. Oxidation of cyclohexene // *J. Catal*. 1980. V. 64. № 1. P. 184–199. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(80\)90491-1](https://doi.org/10.1016/0021-9517(80)90491-1)
9. Eghbali P., Şahin E., Masteri-Farahani M. Immobilization of a molybdenum-glycine Schiff base complex within the nanocages of zeolite Y with flexible ligand method // *J. of Porous Materials*. 2017. V. 24. № 1. P. 39–44. <https://doi.org/10.1007/s10934-016-0234-8>
10. Shen Y., Jiang P., Zhang J., Bian G., Zhang P., Dong Y., Zhang W. Highly dispersed molybdenum incorporated hollow mesoporous silica spheres as an efficient catalyst on epoxidation of olefins // *Molecular Catalysis*. 2017. V. 433. P. 212–223. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2016.12.011>
11. Jia M., Seifert A., Thiel W.R. Sol-gel synthesis of oxidiperoxo molybdenum-modified organic-inorganic materials for the catalytic epoxidation of cyclooctene // *J. Catal*. 2004. V. 221. № 2. P. 319–324. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2003.07.009>
12. Shen Y., Jiang P., Wang Y., Bian G., Wai P.T., Dong Y. MoO₃@SiO₂ nanoreactors: Synthesis with a thermal decomposition strategy and catalysis on alkenes epoxidation // *J. Solid State Chem*. 2018. V. 264. P. 156–164. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2018.05.005>
13. Noh H., Cui Y., Peters A.W., Pahls D.R., Ortuno M.A., Vermeulen N.A., Cramer C.J., Gagliardi L., Hupp J.T., Farha O.K. An exceptionally stable metal-organic framework supported molybdenum(VI) oxide catalyst for cyclohexene epoxidation // *J. Am. Chem. Soc*. 2016. V. 138. № 44. P. 14720–14726. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b08898>
14. Tang J., Dong W., Wang G., Yao Y., Cai L., Liu Y., Zhao X., Xu J., Tan L. Efficient molybdenum(VI) modified Zr-MOF catalysts for epoxidation of olefins // *RSC Adv*. 2014. Vol. 4. № 81. P. 42977–42982. <https://doi.org/10.1039/c4ra07133f>
15. Hlatshwayo X.S., Xaba M.S., Ndolomingo M.J., Bingwa N., Meijboom R. The efficient recyclable molybdenum- and tungsten-promoted mesoporous ZrO₂ catalysts for aminolysis of epoxides // *Catalysts*. 2021. V. 11. № 6. P. 673–685. <https://doi.org/10.3390/catal11060673>
16. Tangestaninejad S., Habibi M.H., Mirkhani V., Moghadam M., Grivani G. Readily prepared polymer-supported molybdenum carbonyls as novel reusable and highly active epoxidation catalysts // *Inorg. Chem. Commun*. 2006. V. 9. № 6. P. 575–578. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2006.03.001>
17. Sherrington D.C., Simpson S. Polymer-supported Mo alkene epoxidation catalysts // *Reactive Polymers*. 1993. V. 19. № 1–2. P. 13–25. [https://doi.org/10.1016/0923-1137\(93\)90007-3](https://doi.org/10.1016/0923-1137(93)90007-3)
18. Miller M.M., Sherrington D.C. Alkene epoxidations catalyzed by Mo(VI) supported on imidazole-containing polymers: II. Recycling of polybenzimidazole-supported

- Mo(VI) in the epoxidation of cyclohexene // *J. Catal.* 1995. V. 152. № 2. P. 377–383. <https://doi.org/10.1006/jcat.1995.1092>
19. Gao B., Men J., Zhang Y. Selective epoxidation of cyclohexene catalyzed by new bidentate schiff base dioxomolybdenum(VI) complex immobilized on crosslinked polystyrene microspheres // *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic and Nano-Metal Chemistry*. 2015. V. 45. № 6. P. 821–827. <https://doi.org/10.1080/15533174.2013.843556>
20. Mbeleck R., Ambroziak K., Saha B., Sherrington D.C. Stability and recycling of polymer-supported Mo(VI) alkene epoxidation catalysts // *React. Funct. Polym.* 2007. V. 67. № 12 SPEC. ISS. P. 1448–1457. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2007.07.024>
21. Chang Y., Lv Y., Lu F., Zha F., Lei Z. Efficient allylic oxidation of cyclohexene with oxygen catalyzed by chloromethylated polystyrene supported tridentate Schiff-base complexes // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2010. V. 320. № 1–2. P. 56–61. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2010.01.003>
22. Куликов Л.А., Ярчак В.А., Золотухина А.В., Максимов А.Л., Караханов Е.А. Катализаторы эпексидирования циклогексена на основе пористых ароматических каркасов // *Нефтехимия*. 2020. Т. 60. № 5. P. 701–707 [Kulikov L.A., Yarchak V.A., Zolotukhina A.V., Maksimov A.L., Karakhanov E.A. Cyclohexene epoxidation catalysts based on porous aromatic frameworks // *Petrol. Chemistry*. 2020. V. 60. № 9. P. 1087–1093. <https://doi.org/10.1134/S0965544120090169>].
23. Yuan Y., Sun F., Ren H., Jing X., Wang W., Ma H., Zhao H., Zhu G. Targeted synthesis of a porous aromatic framework with a high adsorption capacity for organic molecules // *J. Mater. Chem.* 2011. V. 21. № 35. P. 13498–13502. <https://doi.org/10.1039/c1jm11998b>
24. Kulikov L., Kalinina M., Makeeva D., Maximov A., Kardasheva Y., Terenina M., Karakhanov E. Palladium catalysts based on porous aromatic frameworks, modified with ethanolamino-groups, for hydrogenation of alkynes, alkenes and dienes // *Catalysts*. 2020. V. 10. № 10. P. 1–17. <https://doi.org/10.3390/catal10101106>
25. Kratz M.R., Hendrick D.G. Preparation of polymer-bound 2,2'-dipyridylamine and some of its transition metal complexes // *Polymer (Guildf)*. 1986. V. 27. № 10. P. 1641–1643. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(86\)90117-5](https://doi.org/10.1016/0032-3861(86)90117-5)
26. Thorat K.G., Kamble P., Ray A.K., Sekar N. Novel pyromethene dyes with N-ethyl carbazole at the meso position: a comprehensive photophysical, lasing, photostability and TD-DFT study // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2015. V. 17. № 26. P. 17221–17236. <https://doi.org/10.1039/c5cp01741f>
27. Tangestaninejad S., Moghadam M., Mirkhani V., Mohammadpoor-Baltork I., Ghani K. MoO₂(acac)₂ supported on MCM-41: An efficient and reusable catalyst for alkene epoxidation with *tert*-BuOOH // *J. of the Iranian Chem. Soc.* 2008. V. 5. № SUPPL. 1. P. 71–79. <https://doi.org/10.1007/bf03246492>
28. Mirzaee M., Bahramian B., Gholizadeh J., Feizi A., Gholami R. Acetylacetonate complexes of vanadium and molybdenum supported on functionalized boehmite nano-particles for the catalytic epoxidation of alkenes // *Chem. Engineering J.* 2017. V. 308. P. 160–168. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.09.055>
29. Tan Z., Qian D., Zhang W., Li L., Ding Y., Xu Q., Wang F., Li Y. Efficient and stable polymer solar cells with solution-processed molybdenum oxide interfacial layer // *J. Mater. Chem. A: Mater.* 2012. V. 1. № 3. P. 657–664. <https://doi.org/10.1039/C2TA00325B>
30. Tahmasebi N., Khalildashti M. Synthesis of MoO_x nanostructures with the assistance of polymeric surfactants for dye removal from water // *Korean J. Chem. Eng.* 2020. V. 37. № 3. P. 448–455. <https://doi.org/10.1007/s11814-019-0469-6>
31. Jing L.P., Sun J.S., Sun F., Chen P., Zhu G. Porous aromatic framework with mesopores as a platform for a super-efficient heterogeneous Pd-based organometallic catalysis // *Chem. Sci.* 2018. V. 9. № 14. P. 3523–3530. <https://doi.org/10.1039/C8SC00510A>
32. Zhang Q., Yang Y., Zhang S. Novel functionalized microporous organic networks based on triphenylphosphine // *Chem. Eur. J.* 2013. V. 19. № 30. P. 10024–10029. <https://doi.org/10.1002/chem.201300334>
33. Hong M., Yao M.Y., Pan H. An immobilized molybdenum acetylacetonate complex on expanded starch for the epoxidation of stillingia oil // *RSC Adv.* 2015. V. 5. № 111. P. 91558–91563. <https://doi.org/10.1039/c5ra14581c>
34. Zhang Z., Liu B., Lv K., Sun J., Deng K. Aerobic oxidation of biomass derived 5-hydroxymethylfurfural into 5-hydroxymethyl-2-furancarboxylic acid catalyzed by a montmorillonite K-10 clay immobilized molybdenum acetylacetonate complex // *Green Chemistry*. 2014. V. 16. № 5. P. 2762–2770. <https://doi.org/10.1039/C4GC00062E>
35. Shen K., Liu X., Lu G., Miao Y., Guo Y., Wang Y., Guo Y. Lewis acid property and catalytic performance of MoO₃/SiO₂ for propylene epoxidation by CHP: Effects of precipitant pH value and rare earth additive // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2013. V. 373. P. 78–84. <https://doi.org/10.1016/J.MOLCATA.2013.02.020>

ИССЛЕДОВАНИЕ ИНГИБИРУЮЩЕЙ И ТАМПОНИРУЮЩЕЙ СИСТЕМ ПРОМЫВКИ СКВАЖИНЫ БУРОВЫМ РАСТВОРОМ НА ОСНОВЕ ПОЛИСУЛЬФОНАТА АМИНА КАЛИЯ (NPAP-2) ДЛЯ ПРЕДОТВРАЩЕНИЯ НЕУСТОЙЧИВОСТИ СТВОЛА СКВАЖИНЫ В ГЛУБОКИХ СЛОЖНЫХ ПЛАСТАХ

© 2023 г. Shuo Yang¹, Song Deng^{1,*}, Yixin Zhang¹, Xiaopeng Yan¹, Hongda Hao¹, Caibao Wang¹, Lei Wang²

¹ School of Petroleum Engineering, Changzhou University, Wujin District, Changzhou, 213164 China

² Sinopec Research Institute of Petroleum Engineering, Chaoyang District, Beijing, 100083 China

*E-mail: dongsong@cczu.edu.cn

Поступила в редакцию 18 февраля 2022 г.

После доработки 20 октября 2022 г.

Принята к публикации 8 декабря 2022 г.

В качестве примера изучения причин неустойчивости ствола скважины в сложных пластах и поиска соответствующих решений был выбран блок А Джунгарского бассейна (Junggar Basin), Китай. По результатам исследования образцов керна на этом участке и анализа данных каротажа сделан вывод, что микротрещины, образованные в скальном слое блока, являются естественными каналами для поступления фильтрата. Показано, что после взаимодействия с фильтратом происходит гидратация чувствительных к воде глинистых минералов пласта. Благодаря оптимизации состава была предложена наноструктурированная высокоингибированная и сильная тампонирующая система бурового раствора на основе полисульфоната амина калия (NPAP-2), которая обеспечивала: общее использование асфальтового реагента против осыпания породы пласта для физического закупоривания нано- и микромасштабных трещин (зазоров); инверсионное смачивание для регулирования поглощения поверхностных вод; химическое ингибирование внутренней гидратации. Эксплуатационные испытания показали, что при этом потери воды при высокой температуре и высоком давлении (НТНР) в системе бурового раствора составляют менее 10 мл, степень извлечения образца породы – более 86%, вязкость остается приемлемой, скорость расширения ствола скважины составляет – более 89%, потери от фильтрации снижаются с 8 до 5 мл. Показано, что NPAP-2 может снизить активность жидкости для усиления ингибирования, эффективно повысить устойчивость бурового раствора к оседанию, уменьшить фильтрацию и обеспечить устойчивость ствола скважины.

Ключевые слова: Джунгарский бассейн, сложный пласт, неустойчивость ствола скважины, давление обрушения, буровой раствор

DOI: 10.31857/S0028242123010100, **EDN:** UNHIWP

ОБОЗНАЧЕНИЯ

НТНР – высокая температура и высокое давление

АМ – акриламид

АМPS – 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновая кислота

АН – наночастицы асфальта

АЕС – карбоксилат полиоксиэтиленового эфира додецилового спирта

АЕС-N – противоударная смазка на основе карбоксилата полиоксиэтиленового эфира додецилового спирта, тионилхлорида SOCl_2 и N,N-диметил-1,3-пропандиамина

BSP – порошок семян базилика

CMC-LV – карбоксиметилцеллюлоза

CXP-2 – состав из смеси сульфата и хлорида магния

FA367 – цвиттерионный полимерный загущающий агент для покрытия; основной компонент – карбоксиметилцеллюлоза натрия – линейный высокомолекулярный полимер с катионными, анионными и неионными группами, введенными в молекулу

FF-III – эмульгированный асфальт

GF-1 – наномикронный тампонажный агент широкого спектра действия; содержит в качестве наночастиц силикон, в качестве базовой жидкости – эпоксидную смолу

HA-1 – гиалуроновая кислота

KPAM – полиакрилат калия

NPAP-2 – система бурового раствора на основе полисульфоната амина калия

NW-1 – кислота Невилла–Винтера $C_{10}H_8O_4S$

P(MPTC-co-NaSS) – гидрогель на основе полиамфолита с сульфированными и четвертичными аммониевыми функциями для предотвращения потери жидкостей в пласте

PAC-HV – полианионная целлюлоза

PB-1 – термопластичная смола из 1-бутена

PFL – анти-высокотемпературный полимерный фильтрат-редуктор, полученный сополимеризацией акриламида, акрилонитрила, натрия 2-метилпропансульфоновой кислоты, мономера диенсульфоновой кислоты и щелочи

PSW-2 – система водных буровых растворов на основе полиаминового ингибитора SMJA

PVPK90 – поливинилпирролидон

QS-2 – связующий агент из вяжущего безводного силиката кальция

RH-97D – составная смазка для буровых растворов на основе натурального эмульгированного масла

SHC – восстановители фильтрата, полученные на основе сопряженной реакции гидроксида алюминия, триоксида серы и *n*-бутанола

SMC – восстановители фильтрата; получены на основе бурого угля в условиях сульфидирующего агента при подходящей температуре (производное гуминовых кислот)

SMJA-1 – смазка буровых растворов высокой плотности на основе полиолов и длинноцепочечных жирных кислот, содержащих двойные связи

SMJH-1 – модификация смазки буровых растворов высокой плотности на основе полиолов и длинноцепочечных жирных кислот, содержащих двойные связи

SML-4 – восстановители фильтрата, содержащие карбоксильные, амидные, эфирные и амино-группы

SMNA-1 – тампонирующий асфальт, препятствующий осыпанию породы пласта

SMP-2 – сульфонатно-фенольная смола

SPNH – сульфированная бурая смола для снижения текучести

SPT-2 – полисульфонатное средство против шелушения ствола скважины при бурении

SY-A01 – эмульгированный асфальт

XG-AA/AM/AMPS – камеди на основе акриловой кислоты, акриламида и 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты; клеящее средство

Yjq – катионный эмульгированный асфальтовый порошок

Неустойчивость ствола скважины, вызванная сложными пластами, – распространенная проблема буровой практики при разведке и разработке нефтяных месторождений, приводящая к экономическим потерям и снижающая эффективность бурения на месторождении. Обрушение стенки скважины может быть вызвано геологическими причинами или тектоническими движениями, которые приводят к разнонаправленному выдавливанию. Внутренняя сила пласта не уравновешена. После бурения исходное состояние равновесия нарушается, что приводит к снижению устойчивости стенки скважины и ее обрушению. Кроме того, пласты имеют большое количество пор, образующих каналы для движения пластового флюида, в результате чего происходит гидратация пласта, приводящая к неустойчивости ствола скважины; это наносит большой экономический ущерб и поэтому является предметом исследования многих отечественных и зарубежных ученых. Важное средство решения этой проблемы – регулирование плотности и улучшение характеристик бурового раствора. В настоящее время существуют два основных типа

буровых растворов, препятствующих обрушению: ингибиторы обрушения; тампонирующие буровые растворы.

Ингибиторы, препятствующие обрушению, также делятся на два типа: полимеры и гуминовые кислоты. Полимер вводит в буровой раствор, в основном, катионные мономеры (ион калия, ион аммония и т. д.), а также выполняет функции повышения вязкости и снижения поглощения пластом бурового раствора. В исследовании Zheng L. с сотр. [1] разработана система буровых растворов на основе полимера с низким содержанием твердой фазы и раствора KCl для тампонирования пласта. Результаты показывают, что система буровых растворов может эффективно повышать сопротивление пласта флюидам и обрушению. В исследовании Yang L. с сотр. [2] разработан закачиваемый самовосстанавливающийся гидрогель на основе полиамфолита с сульфированными и четвертичными аммониевыми функциональными группами (P(MPTC-co-NaSS)) и всесторонне оценен с точки зрения предотвращения сильной потери жидкости в пласте; результаты соответствующих испытаний свидетельствуют о его долгосрочной мощной блокирующей способности. Однако буровой раствор полимерного типа имеет ограниченную термостойкость и оказывает определенное влияние на реологические свойства бурового раствора. В исследовании Kai C.-M. с сотр. [3] разработан предотвращающий обрушение буровой раствор на основе полимера, который решил проблему неспособности выдерживать высокие температуры, но не решил проблему влияния на его реологические свойства.

Гуминовые кислоты обладают способностью противостоять высокой температуре. Их модифицируют введением солей алюминия, полимеров, асфальта и органического кремния. Действие, препятствующее обрушению, основано на введении катионов или других функциональных групп, что в основном усиливает эффект снижения потери жидкости. Sun W.J. с сотр. синтезировали органическую систему бурового раствора на основе гуминовой кислоты и диэтаноламина кокамида. Эксперименты показывают, что они хорошо влияют на снижение фильтрационных потерь и улучшение реологических свойств буровых растворов [4]. Однако буровой раствор на основе гуминовых кислот

оказывает общее действие, препятствующее обрушению, на твердые и хрупкие аргиллиты.

Реагенты для тампонирования и предотвращения обрушения стволов скважин доступны в виде силикатов, полиспиртов, битумов и наночастиц. Силикаты образуют защитную пленку на поверхности пластовой породы за счет адсорбции и химического осаждения, что препятствует проникновению фильтрата бурового раствора в пласт, снижает склонность глинистых минералов к гидратации и диспергированию, предотвращает обрушение и стабилизирует стенки скважины. В работе You F.-с сотр. была синтезирована смазка (AEC-N), препятствующая налипанию породы на долото, с использованием карбоксилата полиоксиэтиленового эфира додецилового спирта (AEC), тионилхлорида (SOCl_2) и N,N-диметил-1,3-пропандиамина в качестве исходных материалов. Экспериментальные результаты показывают, что система может эффективно улучшить смазывающие и фильтрационные свойства силикатных буровых растворов [5]. Однако у силикатной системы высокое значение pH, затруднен контроль реологии бурового раствора и недостаточная термостойкость.

Полиспиртовой буровой раствор использует эффект точки помутнения для образования гидрофобной масляной пленки на стенке скважины, закупоривания пор породы, снижения фильтрационных потерь, стабилизации стенки скважины и повышения смазывающей способности. Он обладает преимуществами, которые выражаются в отсутствии токсичности и легкости биоразложения. Jiang G. с сотр. изучали влияние различных жидкостей на характеристики синтетических полиспиртовых буровых растворов; результаты показывают, что глина + PVPK90 и другие вещества позволяют значительно улучшить их характеристики [6]. В исследовании Zhang G. с сотр. разработана система предотвращения обрушения на основе асфальта: 3% сульфированного асфальта + 3% эмульгированного асфальта + 3% карбоната кальция. Модифицированная система обладает более высокой способностью к герметизации и ингибированию в полевых условиях, что эффективно снижает риск обрушения [7]. В работе Xiong Z. с сотр. был приготовлен реагент с температурой размягчения 35°C , препятствующий обрушению при использовании асфальта в качестве сырья. Эксперименты показали, что

система обладает превосходными смазывающими свойствами, которые позволяют деформировать и цементировать трещины при низкой температуре для герметизации пласта и снижения риска обрушения [8]. В этом случае система обычно имеет более низкую температуру помутнения и ограниченную термостойкость.

Система асфальтового бурового раствора размягчается и деформируется вблизи температуры размягчения за счет твердых частиц асфальта, закупоривая микротрещины и поры ствола скважины и реализуя эффект предотвращения обрушения. В работе Xionghu Z. с сотр. синтезировали буровой раствор на основе наночастиц асфальта (AN) с использованием синтезирующих битумных порошков с хлоруксусной кислотой (ClCH_2COOH) для улучшения тампонирующей способности бурового раствора. Результаты экспериментов показывают, что наночастицы бурового раствора этой системы могут эффективно герметизировать мелкие трещины [9]. Однако температура размягчения существующего асфальтового реагента, препятствующего оседанию пластов, обычно низкая ($<160^\circ\text{C}$), а содержание асфальта в используемом для обработки реагенте недостаточное. В системе на основе наночастиц применяются частицы наномикронного размера для заполнения и герметизации микротрещин сланца, в основном с использованием метода инертного заполнения и тампонирования. Wang B. с сотр. разработали систему бурового раствора на базе сланцевой воды с низкой активностью свободной воды (PSW-2), основанную на нанотампонировании. Промысловое применение показывает, что ее можно эффективно диспергировать в различных трещиноватых пластах, при этом наночастицы значительно улучшают тампонирующие свойства, снижают ингибирующий эффект повышения активности жидкой фазы и обеспечивают устойчивость ствола скважины [10].

В настоящее время в различных странах возрастает актуальность вопросов охраны окружающей среды, поэтому разработка экологически чистого реагента, препятствующего оседанию пластов, неизбежна. В работе Qu Y.Z. с сотр. проведена оценка свойств легкоразлагаемых щелочных диаминов как реагентов, препятствующих обрушению стенок скважин. Результаты тестов на погружение и эксперименты с линейным расширением показывают,

что с увеличением содержания C^+ растворяющая способность и биотоксичность щелочных диаминов снижались и они имели лучшие экологические характеристики [11]. Одновременно Qu Y.Z. с сотр. разработали реагент, препятствующий оседанию пластов, с высокой способностью к биоразложению и хорошими экологическими характеристиками, используя алкилдиамин в качестве основного материала [12]. Wang S. с сотр. приготовлен экологически чистый новый низкотемпературный буровой раствор с растительной камедью кули. После экспериментальных проверок оказалось, что эта система бурового раствора придает скважине хорошую устойчивость к обрушению и имеет низкотемпературные реологические свойства [13].

Duarte A.C.R. с сотр. проанализировали растворы для подводного бурения различного молярного состава на основе глицерина (100% глицерина, 50% глицерина/50% морской воды и 40% глицерина и 60% воды). Результаты экспериментов показали, что растворы имеют сходную плотность и реологические свойства с синтетическим буровым раствором при температуре $20\text{--}80^\circ\text{C}$ и давлении $0\text{--}55$ МПа [14]. Paixão M.V.G. с сотр. изучали влияние наночастиц на улучшение характеристик аккумуляции тепла, чтобы свести к минимуму влияние охлаждения на реологические свойства бурового раствора [15]. Zhu W. с сотр. исследовали применение бурового раствора на основе коллоидного газового аэрозоля в глубоких скважинах при температуре выше 150°C . Результаты показали, что новые экологически безопасные производные камеди XG-AA/AM/AMPS могут сохранять приемлемые свойства и реологические параметры при температуре 180°C [16]. Mech D. с сотр. [17] разработали неповреждающий буровой раствор на основе рисовой шелухи, который может уменьшить растрескивание пласта. В соответствии с результатами экспериментов, реологические свойства нового бурового раствора стабильны, а фильтрационные потери значительно снижены. Однако поскольку в этом исследовании проблема гидратации не изучалась, данный раствор нельзя использовать в качестве бурового раствора, препятствующего обрушению стенок скважины.

Различные компоненты в буровом растворе могут замещать друг друга и оказывать взаимное влияние, но для каждого конкретного пласта необхо-

димо проводить оценку оптимизации. Murtaza M. с сотр. использовали плоды окры для замены ингибитора в буровом растворе и проводили с ней эксперименты [18]. Результаты показывают, что окру можно использовать в качестве заменителя крахмала в буровом растворе, не изменяя другие его характеристики. Rezaei A. с сотр. изучили возможность повторного использования пластовой воды в качестве ингибитора для буровых растворов на водной основе. С помощью измерения индекса свободного набухания, скорости седиментации и дзета-потенциала, экспериментов с буровым шламом и диспергированием, а также анализа среднеквадратичных ошибок (MSE) было показано, что пластовую воду можно использовать в качестве бурового раствора на водной основе [19]. Кроме того, была изучена возможность ингибирования воды буровым раствором. Ettehad A. с сотр. испытали два буровых раствора – сепиолитовый и бентонитовый. Результаты показали, что при температуре 50°C бентонитовый раствор обладал большей стойкостью геля и более высокой механической устойчивостью, чем образцы сепиолитового раствора [20]. Gao X. с сотр. использовали порошок семян базилика (BSP) в качестве добавки к буровому раствору на водной основе и проверяли его химический состав, водопоглощение и реологические свойства [21]. Результаты показали, что добавление BSP в бентонитовую суспензию эффективно улучшало реологические свойства и характеристики фильтрации при высокой температуре и ингибировало ксантановую камедь. Порошок семян базилика оказался пригодным для замены традиционных полимеров.

Peixoto R.D.L. с сотр. синтезировали децилметилкарбонат и исследовали его непрерывную фазу в качестве синтетической основы бурового раствора. Результаты показали, что пластическая вязкость, начальный предел текучести геля и фильтрация являются удовлетворительными, это позволяет использовать данный состав в качестве заменителя бурового раствора на синтетической основе [22].

После продолжительной закачки буровой раствор может оказывать определенное влияние на проницаемость пласта. Так, Shen X. с сотр. получили нанокристаллы карбоксиметилцеллюлозы и превратили их в ингибиторы коррозии сланцев в буровых растворах на водной основе [23]. Не J.

с сотр. изучали изменения стойкости к фильтрационным потерям и газоотдачи сланцев после закачки бурового раствора. Результаты показали, что после закачки бурового раствора проницаемость значительно уменьшилась, а сопротивление просачиванию и потери газа возросли с увеличением времени закачки [24]. Bavoh C.B. с сотр. синтезировали новую систему бурового раствора и оценили ее. Результаты показали, что удельная теплоемкость новой системы выше, чем у воды [25].

Zhao K. [26], Liu X.L. [27] и Chen Z.X. с сотр. [28] также начали изучение вопроса с причины неустойчивости ствола скважины, вызванной изменениями минерального состава породы, чтобы найти буровой раствор, который может помочь решить такие проблемы.

Однако проблема гидратации пласта, вызванная буровым раствором, не рассматривалась. Поэтому в данной работе в качестве объекта исследования был выбран блок А Джунгарского бассейна, очень подверженный гидратации пласта во время бурения. Для разрешения проблемы неустойчивости ствола скважины в ходе большого количества экспериментов были найдены оптимальные композиционные антифрикционные реагенты для предотвращения обрушения стенок скважины, обеспечения совместимости и тампонирующего. Получена эффективная система бурового раствора против осыпания породы для сложных пластов, которая решает проблему неустойчивости ствола скважины.

АНАЛИЗ НЕУСТОЙЧИВОСТИ СТВОЛА СКВАЖИНЫ

Джунгарский бассейн обладает богатыми запасами нефти и газа, что является одним из важных направлений разведки и разработки данных ресурсов в Китае. Пласт залегает на большой глубине, поэтому в процессе разведки и разработки была обнаружена неустойчивость ствола скважины, что стало серьезной проблемой при бурении. Основные отложения Джунгарского бассейна (снизу вверх) – каменноугольные, пермские, триасовые, юрские, меловые, палеогеновые, неогеновые и четвертичные [29, 30]. Песок и аргиллиты в слоях верхнего палеогена и неогена относительно мягкие и хорошо поддаются бурению, но песчаник обладает высокой проницаемостью и легко образует толстые

глинистые корки, а аргиллит хорошо гидратируется и набухает, сужая зазоры. Блок А Джунгарского бассейна выделяется наиболее сложным пластом и наиболее серьезной неустойчивостью ствола скважины. Поэтому большое значение имеет изучение технологии стабилизации ствола скважины на этом блоке [31].

Статистические данные показывают, что в пяти из восьми пробуренных скважин в блоке А Джунгарского бассейна случаются прихваты, а неустойчивость ствола скважины в пласте ниже реки Циншуй (Qingshui River) – очень распространенное явление, приводящее к многочисленным прихватам при бурении (до 15 раз). Частота обрушения и падения породы возрастает с увеличением времени пропитки буровым раствором. В процессе бурения крутящий момент бурового долота сильно меняется, в этих условиях поворотный стол бурового ротора регулярно останавливался. Буровое долото часто сталкивается с препятствиями и заклинивает во время спуска и бурения. Основная причина этого заключается в том, что в данной области велико поперечное напряжение пласта. Для компенсации напряжения, вызывающего обрушение пласта, постепенно увеличивают плотность бурового раствора на участке скважины с 1.35 до 1.85 г/см³, улучшая ситуацию в забое. Так, в скважинах X1 и X2 блока А Джунгарского бассейна произошли аварии с прихватом из-за обрушения ствола скважины в группе Тугулу (Tugulu) мелового периода. В связи с аварией и длительным периодом строительства, в скважине X1 коэффициент расширения диаметра частичного участка при измерении во время заканчивания скважины составляла 40–198%. Это свидетельствует об увеличении вероятности обрушения пласта в этой области с возрастанием времени закачки бурового раствора.

Предыдущий анализ состояния напряжения земной коры показывает, что коэффициенты ее напряжения для пластов Сишаньяо (Xishanyao) и Сангунхе (Sangonghe) составляют 0.0013 и 0.0007 соответственно. В сочетании с предыдущими лабораторными испытаниями и результатами теоретических расчетов можно увидеть, что земная кора в этом регионе в целом находится в нормальном напряженном состоянии. В глубоких слоях пласта Тугулу напряжение земной коры сильно меняется; при этом устойчивость ствола скважины остается

низкой.

Для изучения механизма неустойчивости ствола скважины были отобраны керны скважин X1 и X2 в блоке А Джунгарского бассейна и проанализированы с помощью методов дифракционного рентгеновского анализа (XRD) и сканирующей электронной микроскопии (SEM). Результаты анализа целлюнопородных минералов и глинистых минералов в скважинах X1 и X2 приведены в табл. 1 и 2. На рис. 1 показано содержание целлюнопородных минералов пласта Сишаньяо в скважине X1.

В соответствии с данными табл. 1, 2 и рис. 1, среднее общее содержание глины в пласте Сишаньяо на участке X1 составляет 7.25–9.8%; кроме того, отмечается определенная степень чувствительности к воде. Минеральный состав глины скважины X1 в основном представлен хлоритом, составляющим 55.2%, иллитом – 17.4%, каолинитом – 14%, смешанным слоем иллита и монтмориллонита – 13.4%. В глинистых минералах скважины X2 также преобладают хлорит, составляющий в среднем 44.5%, смешанный слой иллита и монтмориллонита – 23.75%, иллит – 22.25%, каолинит – 10%. Содержание хлорита в пласте относительно высокое, также в составе имеются каолинит, иллит и смешанный слой иллита и смектита. Смешанный слой иллита и смектита обладает свойствами расширения, которые способствуют повышению чувствительности к воде. Анализ показал, что на поверхности располагаются целлюнопородные минералы, а глинистые минералы в легко обрушающихся толщах являются твердыми и хрупкими.

Кроме того, методом электронной микроскопии был проанализирован детрит пласта Циншуйхэ (Qingshuihe) в скважине X2 (рис. 2). Видно, что микротрещины и микропоры детрита в этом пласте развиты, а это способствует образованию каналов гидратации и обрушению.

Анализ керна и бурового шлама осыпавшегося пласта показывает, что микротрещины, образовавшиеся сами по себе, обеспечивают естественный канал поступления фильтрата, а гидратационное действие водочувствительных глинистых минералов, содержащихся в пласте, после взаимодействия с фильтратом становится одной из важных причин неустойчивости ствола скважины в пласте.

На основе изучения механизма и проведения

Таблица 1. Анализ целнопородных и глинистых минералов в керне пласта Сишаньяо скважины X1

Номер	Относительное содержание целнопородных минеральных компонентов, %					Относительное содержание глинистых минеральных компонентов, %				
	кварц	плагноклаз	калийный полевой шпат	кальцит	общее количество глины	каолинит	хлорит	иллит	иллито-монтмориллонитовый смешанный слой	соотношение смешанных слоев, %
4	48	35	6	2	9	10	58	20	12	10
5	46	36	6	2	10	9	57	21	13	10
7	48	32	9	2	9	9	66	11	14	10
8	54	26	7	2	11	32	41	16	11	10
9	49	32	7	2	10	10	54	19	17	10

Таблица 2. Анализ целнопородных и глинистых минералов в керне пласта скважины X2

Номер	Относительное содержание целнопородных минеральных компонентов, %					Относительное содержание глинистых минеральных компонентов, %				
	кварц	плагноклаз	калийный полевой шпат	кальцит	общее количество глины	каолинит	хлорит	иллит	иллито-монтмориллонитовый смешанный слой	соотношение смешанных слоев, %
1	54	18	8	2	9	10	39	21	30	20
2	49	16	7	2	5	10	43	25	22	20
3	61	14	5	2	8	10	51	21	18	20
4	53	14	7	2	7	10	45	22	25	20

анализа определен коэффициент давления обрушения легко обрушающихся слоев в блоке А Джунгарского бассейна. Результаты представлены на рис. 3.

Согласно результатам, показанным на рис. 3, плотность бурового раствора не может быть точно определена на начальном этапе строительства, поскольку она зависит в основном от порового давления пласта. Данное давление обрушения может эффективно уравнивать плотность бурового раствора.

На рис. 3а коэффициент давления обрушения демонстрирует тенденцию к постепенному расширению с поворотом на глубине 5364 м, после чего постепенно стабилизируется. Согласно результатам, коэффициент давления обрушения группы Турпан (Turpan) составляет 1.20–1.69, группы Сишаньяо (Xishanyao) – 1.53–1.81, группы Сангунхе (Sangonghe) – 1.23–1.39, а общий коэффициент обрушения – около 1.475.

Высокая степень расширения ствола скважины также является причиной его неустойчивости, кото-

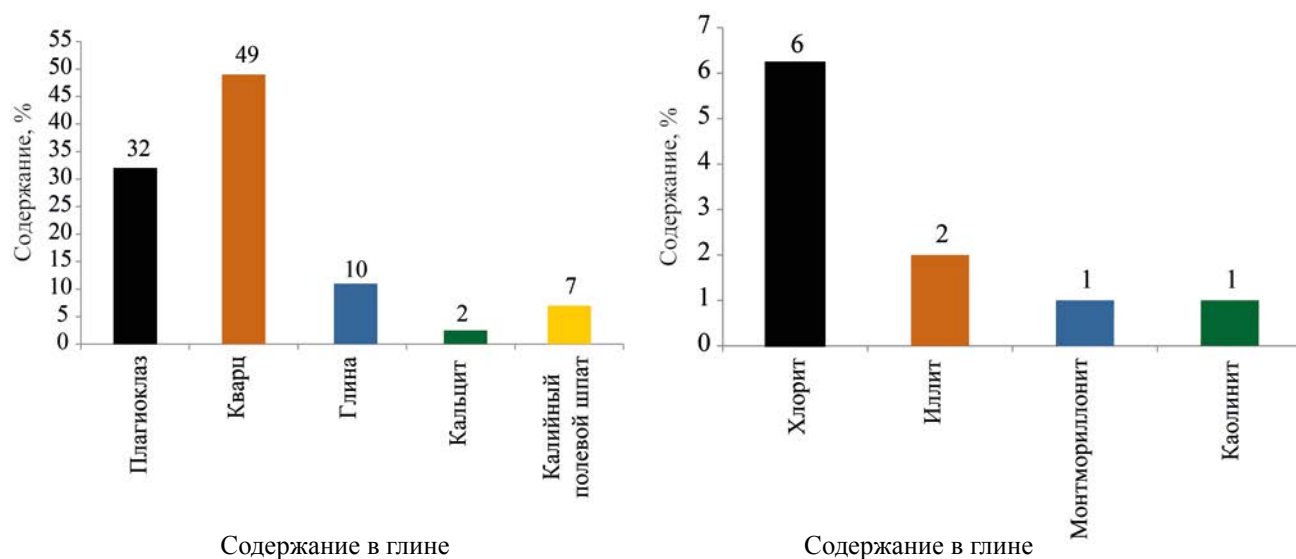


Рис. 1. Результаты анализа общего содержания минералов в пласте Сишаньяо скважины X1.

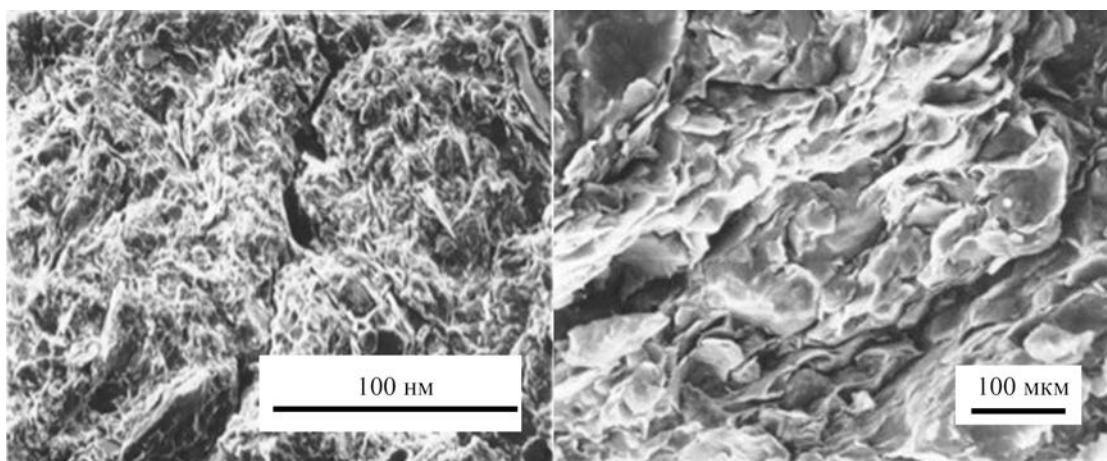


Рис. 2. СЭМ-анализ обломков аргиллита пласта Циншуйхэ скважины X2.

рую необходимо устранять. Рисунок 3б характеризует степень расширения скважины: более высокая соответствует глубине в диапазонах 1500–2000 м, 3000–3500 м и 5000–5300 м. В сочетании с коэффициентом давления обрушения она полностью отражает склонность пласта к обрушению на глубине 1500–5300 м. Для решения проблемы обрушения пласта требуется обработать буровой раствор, что-

бы синтезировать противодействующий обрушению реагент, подходящий для данного пласта.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Чтобы преодолеть обрушение аргиллита, применяют главным образом тампонирующее и ингибирование. Предыдущий анализ показывает, что в чувствительной толще (Сишаньяо) преобладает

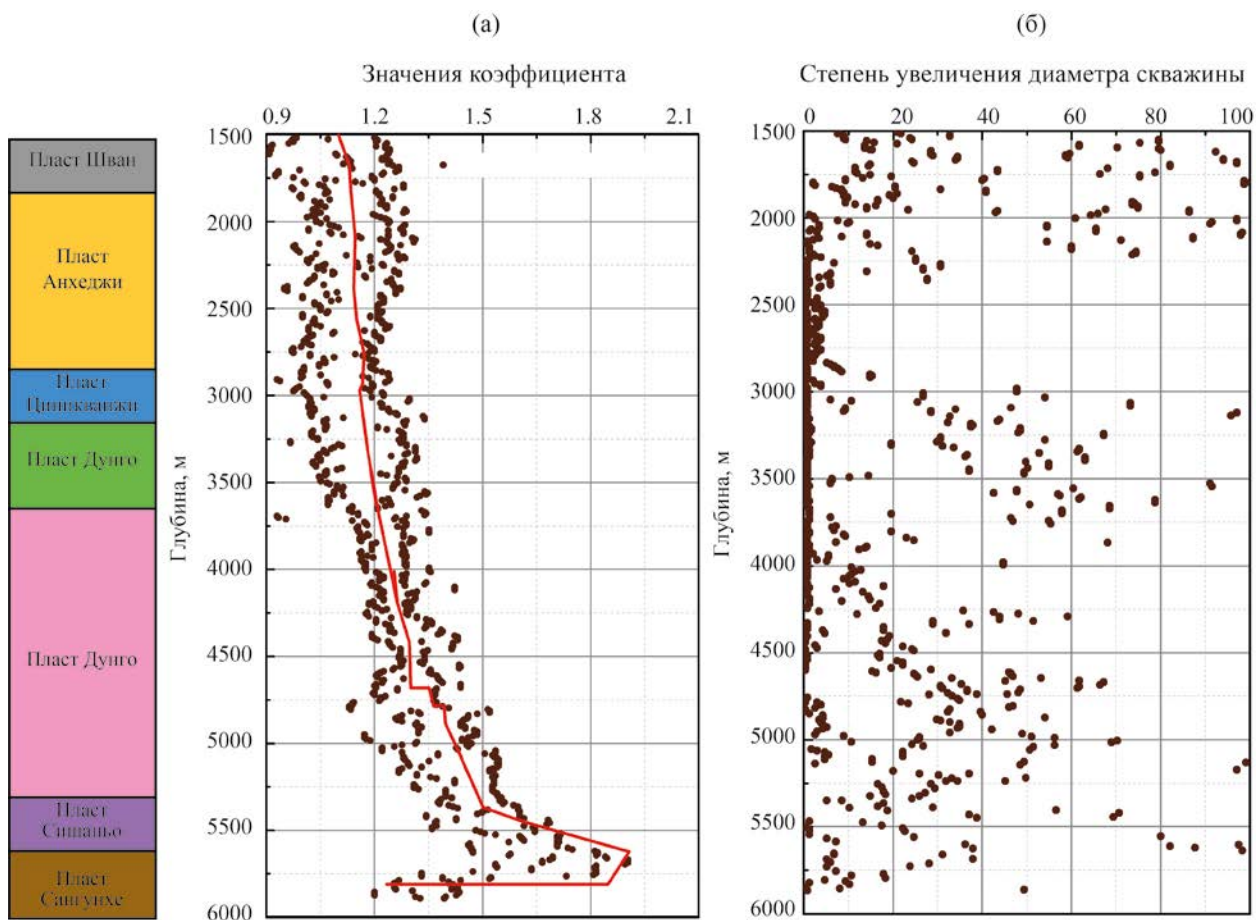


Рис. 3. Результаты определения коэффициента давления обрушения пласта в блоке А Джунгарского бассейна: а – коэффициент давления обрушения; б – степень расширения скважины.

твёрдый и хрупкий аргиллит, имеющий первичные и наведенные трещины (рис. 4). Тампонирование микротрещин может блокировать каналы гидратации, препятствовать проникновению воды в породу



Рис. 4. Развитие микротрещин в аргиллите пласта Сяньшань.

и улучшать ингибирование фильтрации бурового раствора, что может дополнительно ингибировать гидратацию пласта.

Для «слипания» песчаных аргиллитов необходимо тампонирование и уменьшение прироста давления обрушения. Наблюдая за керном пласта Циншуйхэ (рис. 5), можно увидеть, что на долю гравия приходится около 55%, а его диаметр обычно составляет 15–40 мм, что обеспечивает хорошую проницаемость. Тампонирование и снижение проницаемости могут быть реализованы по двум направлениям: с использованием высококачественной глинистой корки и тампонирующего материала с подходящей гранулометрией. В то же время рекомендуется выбрать соответствующую плотность бурового раствора, уменьшить положительный перепад давления и минимизировать приращение давления обрушения, насколько это возможно.



Рис. 5. Пестрый песчаный конгломерат пласта Циншуйхэ.

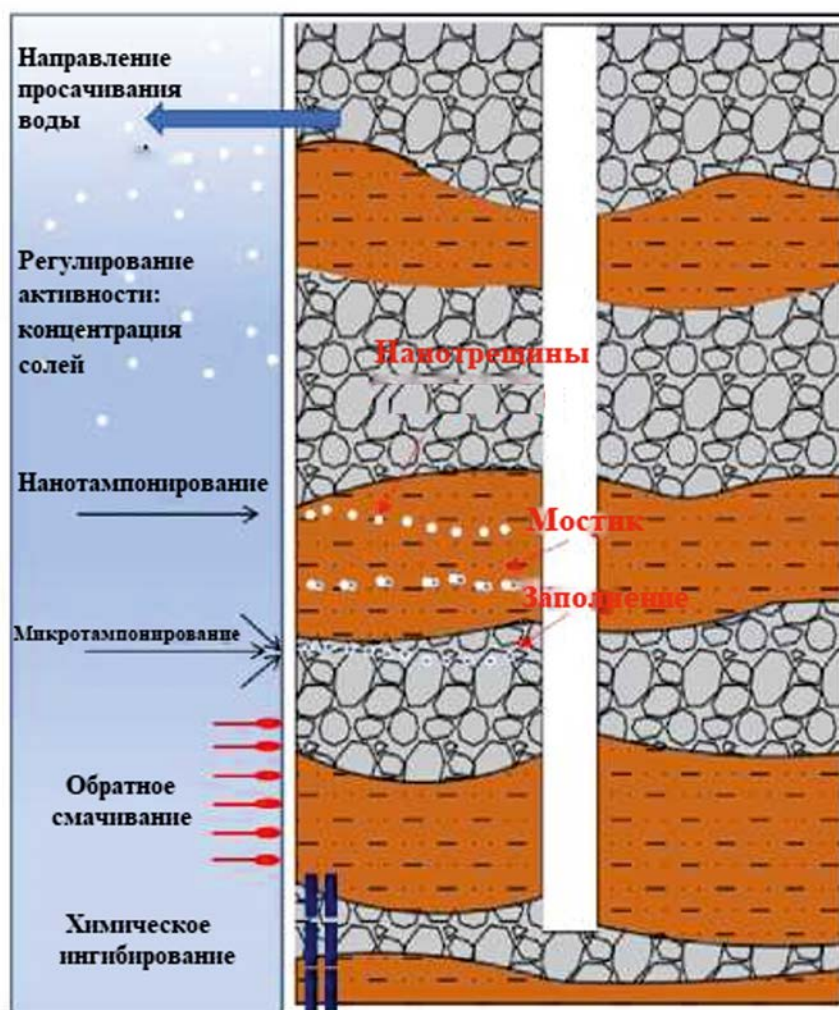


Рис. 6. Общая схема действия бурового раствора, препятствующего осыпанию породы пласта.

Для предотвращения обрушения аргиллитов могут быть приняты такие меры, как улучшение тампонирувания, подавление способности препятствовать обрушению и выбор приемлемой плотности бурового раствора. Для того чтобы обеспечить слипание песчаника, необходимо улучшить тампонирующие, противofiltrационные и смазывающие свойства бурового раствора, чтобы он обладал высокой способностью предотвращать обрушение стенок скважины и сводил к минимуму приращение давления обрушения $\Delta P_{collapse}$.

На рис. 6 показана конструктивная идея тампонирувания и предотвращения обрушения [32, 33]; при этом для физического закупоривания наномикронных трещин используется асфальтовый реагент, препятствующий осыпанию породы пласта. Химическое ингибирование для предотвращения осыпания породы пласта заключается в регулировании поглощения поверхностных вод путем обратного увлажнения, внутренней гидратации с помощью химического ингибирования, выборе подходящей плотности бурового раствора, минимизации активности бурового раствора и поддержании механического равновесия.

Эксперимент по оптимизации закупоривающего реагента, предотвращающего осыпание породы пласта. В настоящее время существует множество видов реагентов для буровых растворов, препятствующих осыпанию породы пласта, которые можно условно разделить на две категории по механизму действия. Одни из них снижают деформацию при гидратации сланцев, а также выполняют функции «смягчения» и «ослабления»; другие являются физическими тампонирующими реагентами, которые предотвращают быструю миграцию буровых растворов в глубокие пласты под действием перепада давления [34–36].

Были исследованы несколько противодействующих обрушению реагентов в соответствии с системой бурового раствора, применявшейся в периферийной зоне нефтяного месторождения Тахе (Tahe) на ранней стадии, и проведена оценка экспериментального метода в соответствии с SY-T5613-2016 «Испытание физических и химических свойств глинистых сланцев» [37].

Для экспериментов были выбраны шесть групп реагентов:

- 1) вода;
- 2) вода + 3% полиэфирполиола;
- 3) вода + 1% SMJA (ингибитора полиаминов);
- 4) вода + 1% HA-1 (гилауроновой кислоты);
- 5) вода + 5% хлорида калия;
- 6) вода + 0.5% NW-1 ($C_{10}H_8O_4S$)

Эксперимент выполняли в следующем порядке: образец представлял собой каменноугольный сланец из скважины X1. Измельчали чистые и сухие сланцевые керны и отсеивали частицы размером от 2.0 до 3.2 мм с помощью двухслойных сит. Отобранные частицы общим весом 500 г сначала помещали в высокотемпературный контейнер с дистиллированной водой, а затем ставили его в роликовую печь для бурового раствора при температуре 80°C. После прокалки в печи при постоянной температуре в течение 16 ч контейнер вынимали и охлаждали до комнатной температуры. После охлаждения жидкость и частицы помещали в сито с ячейками диаметром 0.42 мм, промывали водой в течение 1 мин и сушили в печи в течение 4 ч. Температуру устанавливали 105°C. После высушивания охлаждали частицы до комнатной температуры и отстаивали 24 ч перед взвешиванием.

Эксперимент по оптимизации реагента совместимости. При определении реагента совместимости сначала выбирается реагент полимерного покрытия, а затем понизитель фильтрации. В базовую суспензию были добавлены четыре вида обычно используемых ингибиторов полимерного покрытия: полиакрилат калия (КРАМ), полианионная целлюлоза (РАС-HV), цвиттер-ионный полимерный загуститель (FA367) и высокотемпературный стойкий полимерный понизитель фильтрации (PFL) для экспериментального определения их влияния на управление потоком. Формула базовой суспензии: 3% бентонита + 1% карбоксиметилцеллюлозы (СМС-LV) + 0.3% NaOH + 5% KCl (хлорида калия) + 1% полиаминового ингибитора (SMJA) + 3% сульфированной буроугольной смолы (SPNH).

Экспериментальный процесс заключается в добавлении жидкости в замкнутое пространство между двумя концентрическими цилиндрами оборудования с помощью ротационного вискозиметра. В ходе эксперимента считывали значения на каждой скорости и рассчитывали параметры по формулам:

$$AV = \frac{1}{2} \Phi_{600}, \quad (1)$$

$$PV = \Phi_{600} - \Phi_{300}, \quad (2)$$

$$YP = \frac{1}{2} (\Phi_{300} - PV), \quad (3)$$

где AV – кажущаяся вязкость, МПа·с; Φ_{600} – значение кажущейся вязкости при 600 об/мин; PV – пластическая вязкость, МПа·с; Φ_{300} – значение пластической вязкости при 300 об/мин; YP – динамическая сила сдвига, Па.

Затем проверили покрывающий реагент с помощью приведенного выше численного расчета. Эффективность понизителей фильтрации измеряли экспериментально; для этого шесть обычно используемых антисолевых понизителей фильтрации (SML-4, CXP-2, SPNH SHC, SMP-2, SMC) добавляли в солевой раствор. Состав раствора на основе рассола: 3% бентонита + 0.6% LV-CMC + 0.3% PFL-H + 0.3% едкого натра + 5% хлорида калия + 1% SMJA + 1% смазочного материала.

На рис. 7 показана схема установки для измерения потерь от фильтрации. Экспериментальный процесс заключался в следующем: полученную смесь наливали в контейнер так, чтобы уровень

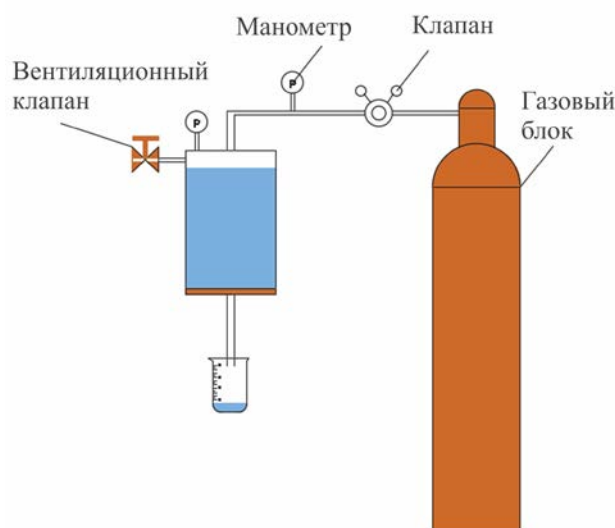


Рис. 7. Экспериментальная установка для измерения фильтрации.

жидкости находился на расстоянии 20 мм от верха контейнера. Помещали фильтрационный кек на дно контейнера для достижения фильтрации. В контейнере повышали давление до 690 кПа и начинали отсчет времени. Через 30 мин закрывали клапан повышения давления, сбрасывали давление и измеряли объем жидкости, просочившейся в мерный цилиндр.

Эксперимент по оптимизации наномикронного физического тампонирующего реагента. Наномикронный тампонирующий реагент широкого спектра действия (GF-1), состоящий из наномикроволокна, деформируемого тампонирующего реагента и наномикронного жесткого тампонирующего реагента, был оптимизирован по распределению размеров частиц. Экспериментальный метод соответствовал описанному выше, но в качестве базового раствора был выбран следующий состав: 6% грунта пласта Сязицзе (Xiazijie), поставленного компанией Xia Zi Street Bentonite Co., Ltd., и 6% грунта Сязицзе + 2% SMGF-1 двух типов.

Эксперимент по оптимизации составного понизителя сопротивления трению. Наноэмульсия – новый тип средства обработки бурового раствора, который активно разрабатывается в последние годы. Она выполняет функции смазывания, снижения потерь бурового раствора, предотвращения расширения и диспергирования глины и закупоривания микротрещин. Эффективность наноэмульсии существенно выше, когда ее смешивают с обычными смазочными материалами.

В лаборатории смешивали наноэмульсию и противозадирную смазку в различных соотношениях и тестировали смазочные характеристики в базовой суспензии (5.0% бентонита + 0.1–0.5% PFL + 3–5% KCl + 1% QS-2 + 1–3% PB-1).

Для экспериментов были выбраны следующие группы различных составов:

- 1) базовая суспензия
- 2) базовая суспензия + 2% RH-97D
- 3) базовая суспензия + 2% графита
- 4) базовая суспензия + 2% SMJH-1
- 5) базовая суспензия + 2% парафиновой наноэмульсии
- 6) базовая суспензия + 2% SMJH-1 + 1% парафиновой наноэмульсии

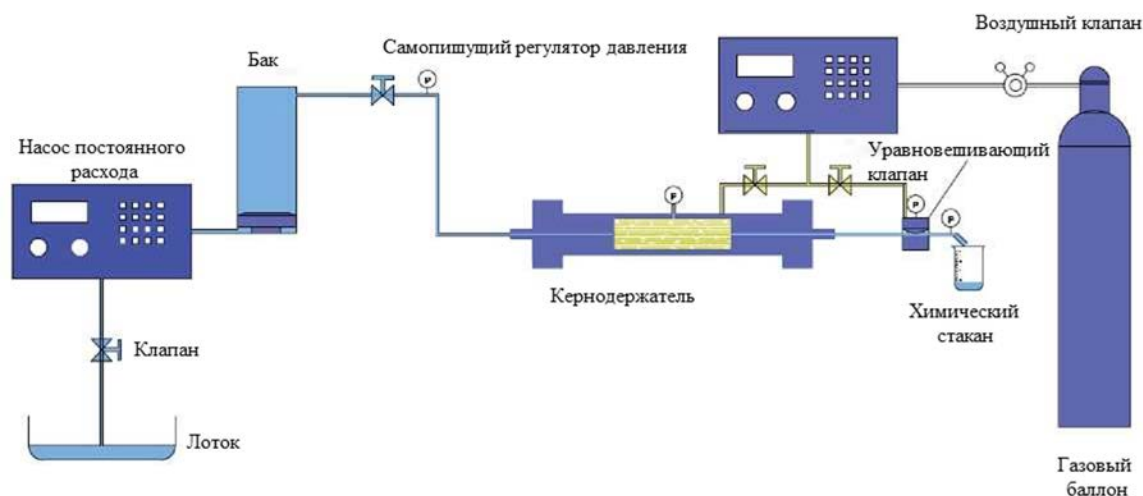


Рис. 8. Схема экспериментальной установки для испытания бурового раствора на расширение ствола скважины.

7) базовая суспензия + 2% SMJH-1 + 2% парафиновой наноэмульсии

8) базовая суспензия + 2% SMJH-1 + 3% парафиновой наноэмульсии;

9) базовая суспензия + 2% SMJH-1 + 4% парафиновой наноэмульсии.

Парафиновые наносuspensions получены из Tween-40, Sipan-40 и парафинового воска, размер частиц составляет 50~500 нм (предоставлено Shandong Yushuo Chemical Technology Co. LTD). Кажущуюся вязкость и водоотдачу измеряли в соответствии с описанным выше экспериментом, а коэффициент эффективности смазки вычисляли с помощью прибора для исследования противозадирной смазки E-P.

Формула и стандартный эксперимент по оценке эффективности системы бурового раствора, препятствующего обрушению скважины. Оптимизировали реагент полимерного покрытия, противосолевой понизитель фильтрации, соотношение компонентов смазки и добавляемое количество реагента, закупоривающего трещины и препятствующего обрушению. Буровой раствор с оптимизированным составом, препятствующий осыпанию породы пласта, подлежит оценке с помощью обычных лабораторных испытаний, описанных выше, и испытаний на тампонирующие свойства бурового раствора, как показано на рис. 8.

Чтобы соответствовать фактическим требованиям, для изготовления керна использовали порошок аргиллита. Эксперимент заключался в переливании подготовленного бурового раствора в резервуар с регистрацией давления на входе по мере протекания данного раствора в резервуаре. Буровой раствор поступает в кернодержатель, давление в котором называется ограничивающим, и поддерживается на постоянном уровне с помощью газового баллона. На правой стороне кернодержателя располагается выпускное отверстие, где можно измерять утечку, давление на выходе и противодействие в керне. В эксперименте сравнения удаляли буровой раствор и измеряли утечку воды, протекающей через керн с разной степенью растрескивания, в течение определенного времени. Конкретные экспериментальные данные показаны в табл. 3.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Закупоривающий реагент, препятствующий осыпанию породы пласта. Шесть групп результатов экспериментов приведены в табл. 4.

Экспериментальные данные показывают, что степень извлечения сланца из SMJA (ингибитора полиаминов) и хлорида калия относительно высока. SMJA и хлорид калия можно использовать в комбинации для усиления ингибирования системы. Причина, по которой SMJA обладает

Таблица 3. Параметры эксперимента по расширению бурового раствора при интенсивности притока 1 мл/с (отношение диаметра керна к его длине 10/50)

Номер эксперимента	Давление в кольцевом пространстве, МПа	Противодавление в керне породы, МПа	С буровым раствором или без бурового раствора
1	3	1.5	без
2	3	1.5	с
3	5	3.5	без
4	5	3.5	с
5	7	5.5	без
6	7	5.5	с
7	9	7.5	без
8	9	7.5	с
9	11	9.5	без
10	11	9.5	с

Таблица 4. Экспериментальные данные по исследованию реагентов, препятствующих осыпанию породы пласта

Испытываемый раствор	Степень извлечения, %
Вода	28.7
Вода + 3% полиэфирполиола	30.2
Вода + 1% SMJA (ингибитора полиаминов)	67.1
Вода + 1% НА-1	46.5
Вода + 5% хлорида калия	55.5
Вода + 0.5% NW-1 ($C_{10}H_8O_4S$)	29.2

сильным ингибированием, заключается в том, что он в ходе диссоциации превращается в катионное соединение, которое адсорбируется глинистыми отрицательными электрическими частицами. Это препятствует диспергированию гидратации, а концентрация аминогруппы слишком высока, чтобы обеспечить хорошие характеристики адсорбции и эффект ингибирования свободного амина. Слабощелочные свойства SMJA и его низкая способность к диссоциации также могут поддерживать равновесие концентрации полиамина в течение длительного времени и продолжают взаимодействовать с наиболее активной группой гидратации в глине на поверхности пор пласта, поглощая и покрывая поверхность для предотвращения гидратации.

Кроме того, были оптимизированы и оценены обычно используемые реагенты, препятствующие осыпанию породы пласта. К ним относятся эмульгированный асфальт FF-III и SY-A01, тампонирующий асфальт, препятствующий осыпанию породы пласта SMNA-1, катионный асфальтовый порошок

УК-Н, полисульфонатный реагент, препятствующий осыпанию породы пласта, SPT-2, и т. д. Состав базовой суспензии: 3% бентонита + 1% CMC-LV + 0.3% NaOH + 5% KCl + 1% SMJA + 3% SPNH, а добавленное количество реагента, препятствующего осыпанию породы пласта, – 3%. Результаты оптимальной оценки реагентов, препятствующих осыпанию породы пласта (рис. 9), показывают, что большее влияние на фильтрационные потери в условиях высокой температуры и высокого давления (НТНР) оказывает температура. Учитывая, что участок открытого ствола блока А длиной почти 5000 м имеет большой диапазон температур, фактическое применение должно варьироваться на различных глубинах скважины. В зависимости от температуры пласта и температуры в скважине подбираются различные комбинации реагентов, препятствующих обрушению. Например, при температуре менее 100°C лучше выбрать FF-III с более низкой температурой размягчения. После того, как температура составит 120°C, можно выбрать

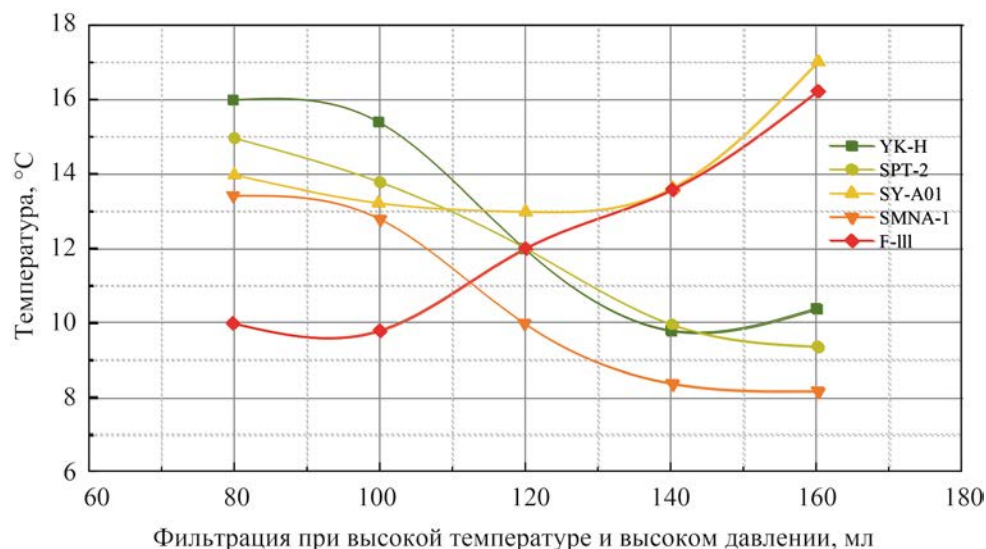


Рис. 9. Результаты оценки реагентов, препятствующих обрушению породы пласта.

SMNA-1 или два вида реагентов для смешивания, чтобы добиться предотвращения обрушения.

SMNA-1 представляет собой средство для высокотемпературного тампонирувания и предотвращения обрушения, обладающее стойкостью к воздействию высоких температур и способностью к высокотемпературной деформации. SMNA-1 может внедряться в микротрещины глубоких аргиллитовых пород под действием положительного перепада давления в стволе скважины с образованием гидрофобного тампонирующего слоя. Кроме того, SMNA-1 является средством обработки бурового раствора с несколькими функциональными группами.

Реагент совместимости. В этом разделе также рассматриваются покрывающие реагенты и понизители фильтрации. Результаты экспериментов с покрывающим агентом представлены в табл. 5. После добавления 0.3% PFL к базовой суспензии

динамическая сила сдвига увеличивается с 7 до 14 Па, а фильтрационные потери снижаются с 8 до 5 мл. Лучше всего на повышение стабильности бурового раствора влияет увеличение вязкости. Поэтому в качестве основного регулятора расхода системы выбран PFL.

Результаты экспериментов по оптимизации понизителя фильтрации представлены в табл. 6. Видно, что SPNH обладает наибольшим влиянием на снижение фильтрации. После добавления 3% SPNH (буроугольной смолы) фильтрационные потери уменьшаются с 8.5 до 5.5 мл и мало влияют на вязкость. Поэтому SPNH выбран в качестве понизителя фильтрации.

Наномикронный физический тампонирующий реагент. Размер частиц GF-1 составляет от 200 нм до 20 мкм, результаты экспериментов с наномикронным физическим тампонажным агентом представлены в табл. 7. Для сравнения были

Таблица 5. Результаты испытаний по оптимизации покрывающего реагента

Формула	AV, МПа·с	PV, МПа·с	YP, Па	FL _{API} , мл
Базовая суспензия	29	22	7	8.0
Базовая суспензия + 0.3% КРАМ	36	23	13	7.0
Базовая суспензия + 0.3 % PACHV	37	26	11	6.5
Базовая суспензия + 0.3% FA367	38	24	13	5.6
Базовая суспензия + 0.3% PFL	39	25	14	5.0

Таблица 6. Результаты испытаний по оптимизации понизителя фильтрации

Формула	AV, МПа·с	PV, МПа·с	YP, Па	FL _{API} , мл
Базовая суспензия	29	21	8	7.6
Базовая суспензия + 3% SML-4	32.5	21	11.5	5.5
Базовая суспензия + 3% CXP-2	39	28	11	6.2
Базовая суспензия + 3% SPNH	28.5	18	10.5	4.8
Базовая суспензия + 3% SHC	35.5	20	12.5	6.6
Базовая суспензия + 3% SMP-2	28	20	8	6.2
Базовая суспензия + 3% SMC	27	17	10	5.9

Таблица 7. Результаты экспериментов с наномикронным физическим тампонажным агентом

Номер	Формула	Условия испытаний	AV, МПа·с	PV, МПа·с	YP, Па	FL, мл
1	6% почвы пласта Сязице	120°C × 16 ч	8	4	4	27
2	6% почвы пласта Сязице + 2% SMGF-1	120°C × 16 ч	9	5	4	20
3	Смоделированная скважинная суспензия	120°C × 16 ч	20	16	4	6.0
4	Смоделированная скважинная суспензия + 2% SMGF-1	120°C × 16 ч	20.5	17	3.5	4.2

выбраны две группы схем, а именно: почва пласта Сязице и смоделированная скважинная суспензия. Добавление GF-1 обеспечивает эффективное снижение фильтрации. Добавление смоделированного бурового раствора также значительно снизило фильтрацию. Это свидетельствует о том, что GF-1 имеет хорошую совместимость с буровым раствором, мало влияет на адгезию и может значительно уменьшать фильтрацию.

Составной понизитель сопротивления трению. Экспериментальные результаты по составу смазочного материала приведены в табл. 8. Видно, что после добавления смазки SMJH-1, коэффициент эффективности смазочного материала сильно снижается. Соответствующее увеличение вязкости может значительно уменьшить водоотдачу. Более того, эффект отчетливее заметен при добавлении наномульсии и SMJH-1. В данном эксперименте наилучшее соотношение смешивания SMJH-1 и наномульсии составляет 2:3. Поэтому, исходя из предпосылки обеспечения низкой скорости потери воды, выбираем восьмой набор экспериментальных параметров.

Оценка эффективности бурового раствора, препятствующего обрушению. После оптимизации полимерного покрывающего реагента,

солестойкого реагента и реагента, снижающего фильтрацию, соотношения смазочных материалов и добавляемого количества тампонирующего и препятствующего осыпанию породы пласта реагента состав сильного ингибирующего и сильного тампонирующего полисульфонатного бурового раствора на основе амина калия выглядит следующим образом: (3–5%) бентонитовой суспензии + (0.1–0.5%) PFL + (2–4%) SML-4 + (0.5–1%) SMJA-1 + (3–6%) SMC\SMP\SPNH + (1–2%) SMJA + (3–7%) KCl + (2–4%) реагента, препятствующего осыпанию породы пласта (FF-III\SMNA-1) + (2–3%) GF-1 + (1–3%) PB-1 + 1% QS-2 + (2–3%) парафиновой наномульсии + (1–2%) SMJH-1. Общие результаты оценки эффективности системы приведены в табл. 9.

Результаты испытаний показывают, что потери воды в системе в условиях высокой температуры и высокого давления (НТНР) составляют менее 10 мл, степень извлечения образца породы – более 86%, а адгезия является приемлемой, что в основном соответствует требованиям промышленного строительства.

Определим изменение проницаемости K в ходе 60-минутного эксперимента по расширению жидкости, которое выражается формулой Дарси:

Таблица 8. Определение состава составного смазочного материала

№	Состав	Коэффициент смазки	Кажущаяся вязкость, МПа·с	Водоотдача при промежуточном давлении, мл
1	Базовая суспензия	0.21	29	8.0
2	Базовая суспензия + 2% RH-97D	0.11	30	6.4
3	Базовая суспензия + 2% графита	0.14	30	7.2
4	Базовая суспензия + 2% SMJH-1	0.09	32	6.0
5	Базовая суспензия + 2% наноэмульсии	0.12	32	6.0
6	Базовая суспензия + 2% SMJH-1 + 1 наноэмульсии	0.090	33	5.6
7	Базовая суспензия + 2% SMJH-1 + 2% наноэмульсии	0.071	34	5.2
8	Базовая суспензия + 2% SMJH-1 + 3% наноэмульсии	0.061	34.5	5.0
9	Базовая суспензия + 2% SMJH-1 + 4% наноэмульсии	0.058	35	5.0

Таблица 9. Общие результаты оценки эффективности системы

Условия испытаний	ρg , см ³	PV , МПа·с	YP , Па	FLAPI, мл	FLHTRP, мл	Коэффициент эффективности смазки	Степень извлечения породы при прокатке в печи, %
150°C/16 ч	1.40	20	5.5	3.2	8.0	–	88.6
	1.82	28	6	3.6	8.8	–	87.4
	1.95	32	7.5	3.6	9.2	0.07	86.2
	2.15	38	10.5	3.8	9.8	0.08	88.1

$$K = \frac{Q\mu L}{\Delta P A},$$

где Q – расход жидкости через керн в единицу времени, мм³/с; μ – вязкость жидкости, Па·с; L – длина сердечника, мм; ΔP – перепад давления до и после прохождения жидкости через керн, Па; A – площадь поперечного сечения при фильтрации жидкости через керн, мм².

Степень расширения бурового раствора NPAР-2 может быть установлена как отношение экспериментальной относительной проницаемости бурового раствора к результатам сравнительного экспериментального исследования проницаемости:

$$\text{Степень расширения бурового раствора NPAР-2} = \left(1 - \frac{\text{Проницаемость бурового раствора}}{\text{Проницаемость воды}} \right) \times 100\%$$

Средний перепад давлений представляет собой среднее значение разности между давлением в кольцевом пространстве и противодавлением в

керне (рис. 10–14). В табл. 10 приведены данные эксперимента по расширению бурового раствора и результаты расчета проницаемости. Эксперименты 1, 3, 5, 7, 9 – по водопроницаемости, а остальные – по проницаемости бурового раствора.

Эксперименты были разделены на 10 групп, степень расширения бурового раствора NPAР-2 рассчитывали по просачиваемости воды и NPAР-2 через керн. Ограничивающее давление в эксперименте начиналось с 3.2 МПа и увеличивалось каждый раз на 2 МПа до 11.2 МПа. В соответствии с рис. 10–14, при повышении ограничивающего давления значения входного и выходного давлений также будут увеличиваться. По мере возрастания ограничивающего давления разность между ним и давлением на входе находится в пределах 1 МПа, а разность между давлением на выходе и ограничивающим давлением составляет около 2 МПа. Точно так же изменение ограничивающего давления мало влияет на степень расширения. При ограничивающем давлении 3.2 МПа степень расширения составляет 89.73%, при 5.2–11.2 МПа – 89.72%.

Таблица 10. Параметры экспериментов по расширению воды и бурового раствора NPAP-2, время проведения эксперимента 60 мин

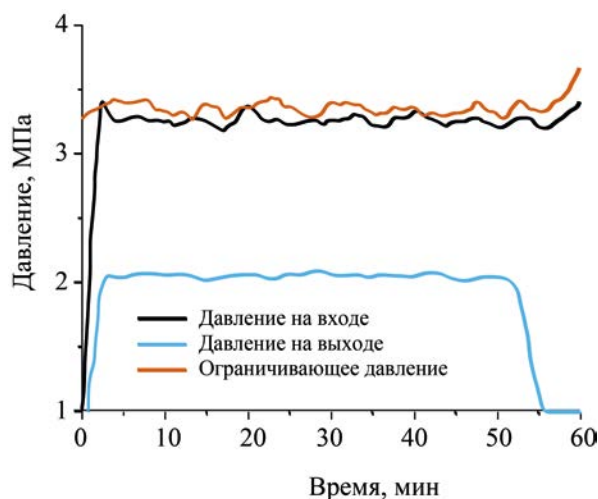
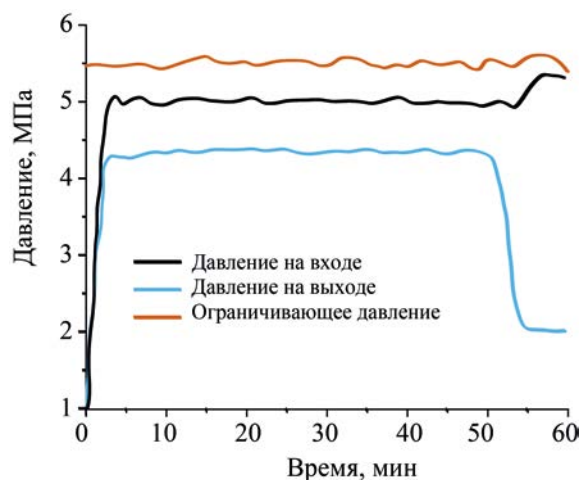
Номер эксперимента	Q , мм ³ /с	A , мм ²	μ , Па·с	ΔP , Па	Степень расширения, %
1	78.5	78.5	2.98×10^{-3}	5.9×10^5	89.73
2	78.5	78.5	29×10^{-3}	5.9×10^5	
3	78.5	78.5	2.98×10^{-3}	7.6×10^5	
4	78.5	78.5	29×10^{-3}	7.6×10^5	89.72
5	78.5	78.5	2.98×10^{-3}	1.08×10^6	
6	78.5	78.5	29×10^{-3}	1.08×10^6	89.72
7	78.5	78.5	2.98×10^{-3}	1.13×10^6	
8	78.5	78.5	29×10^{-3}	1.13×10^6	89.72
9	78.5	78.5	2.8×10^{-3}	1.69×10^6	
10	78.5	78.5	29×10^{-3}	1.69×10^6	89.72

Таким образом, в условиях высокого пластового давления система NPAP-2 по-прежнему позволяет выполнять операцию тампонирувания и обладает хорошими тампонажными свойствами.

При ограничивающем давлении 3.2 МПа (см. рис. 10) наблюдались пульсации входного давления, так как на закачиваемую систему NPAP-2 влияло давление насоса и в определенной степени ограничивающее давление, в то время как выходное давление сильно не колебалось. В начале закачки система NPAP-2 не могла сразу проникать в керн из-за высокого давления в кольцевом пространстве, поэтому давление на входе начинало постепенно повышаться. Система NPAP-2 не проникала в керн

до тех пор, пока давление на входе не сравнялось с давлением в кольцевом пространстве. Значение выходного давления указывает на эффективность расширения NPAP-2. Через 55 мин оно начинало снижаться, а наночастицы в NPAP-2 стали расширяться и закупоривать поры керна. По мере непрерывной закачки NPAP-2 давление на входе и в кольцевом пространстве демонстрировало тенденцию к росту, а значит эффективность расширения NPAP-2 была выше.

По мере дальнейшего роста давления в кольцевом пространстве входное и выходное давления увеличиваются, а время расширения NPAP-2 сокращается (см. рис. 10–14). При давлении в коль-

**Рис. 10.** График изменения давления в эксперименте по расширению № 2.**Рис. 11.** График изменения давления в эксперименте по расширению № 4.

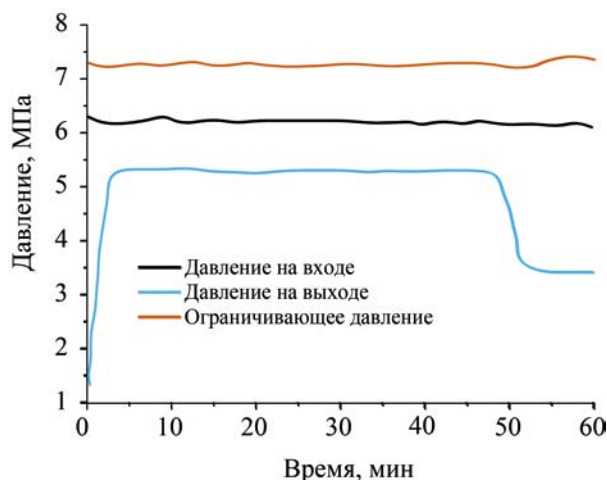


Рис. 12. График изменения давления в эксперименте по расширению № 6.

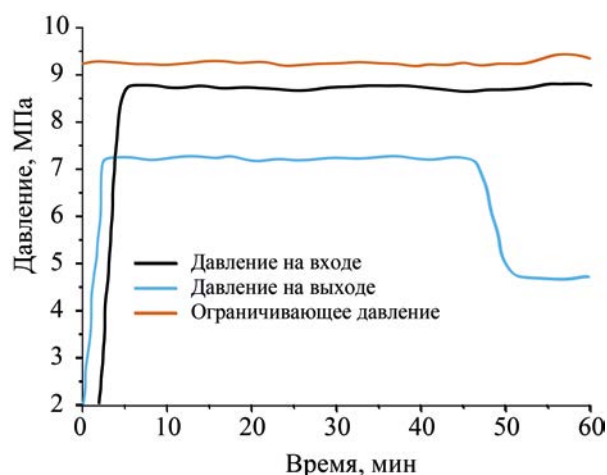


Рис. 13. График изменения давления в эксперименте по расширению № 8.

цевом пространстве 5.2, 7.2, 9.2 и 11.2 МПа время расширения увеличивалось на 1, 2, 2 и 2 мин соответственно. При повышении давления на 2 МПа время тампонирования сокращается на 3.18%, так как под действием давления поры в породе сужаются, что уменьшает количество наночастиц, которым требуется расширение, а это ведет к повышению эффективности тампонирования. В то же время NPAР-2 взаимодействует с покрывающим реагентом и противосолевым понизителем потерь от фильтрации, способствуя вытеснению воды из керна и предотвращению гидратации.

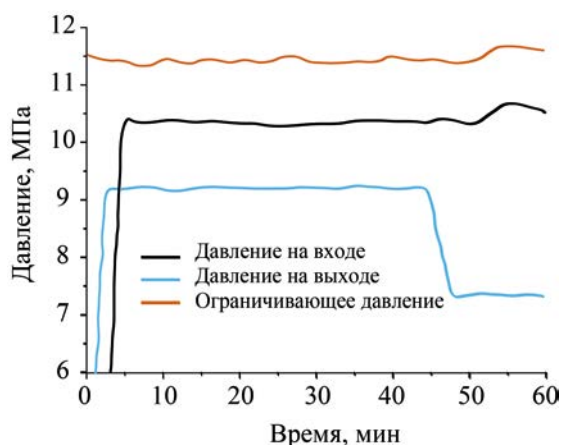


Рис. 14. График изменения давления в эксперименте по расширению № 10.

Механизм действия системы NPAР-2. Поток в каналах трещин и пор блокируется по мере расширения GF-1 (рис. 15), но одного GF-1 недостаточно для выполнения задачи тампонирования. Под действием снижения фильтрации закачкой SPNH происходило уплотнение глины, а объединение SPNH с реагентом SMNA-1, препятствующим обрушению, способствовало формированию первого слоя тампонирования. Затем в этот первый слой тампонирования под потоком SMJH-1 закачивали GF-1, который постепенно расширялся и формировал второй слой тампонирования. Наконец, ингибитор SMJA за счет собственной диссоциации и адсорбции катионных соединений ингибировал гидратационную дисперсию, адсорбируясь на поверхности глины и породы, покрытой расширенным GF-1, образуя последний слой защиты от проникновения жидкости. Это обеспечивает абсолютное закупоривание трещин и пор, прекращая дальнейшую гидратацию пласта, и позволяет достичь предотвращения обрушения.

ВЫВОДЫ

На примере блока А Джунгарского бассейна было установлено, что неустойчивость ствола скважины в сложных пластах связана с возникновением гидратации. Причинами гидратации являются твердость и хрупкость толщи глинистого минерала, склонной к образованию микротрещин,

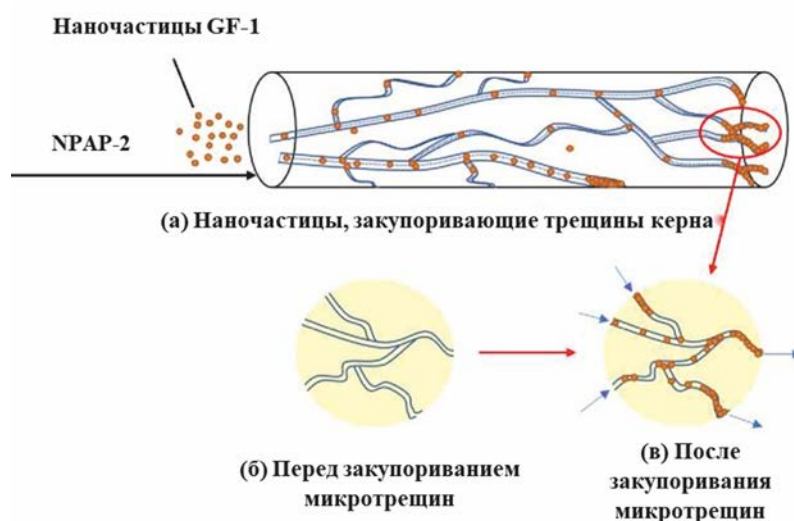


Рис. 15. Микроскопический механизм действия NPAP-2.

которые способствуют фильтрации бурового раствора в естественные каналы. В то же время после фильтрации повышалась чувствительность пластовой воды к содержанию глинистых минералов при гидратации. В ходе анализа коэффициента давления обрушения установлено, что степень расширения скважины высока, а это также является причиной неустойчивости ствола скважины. Следовательно, необходимо разработать препятствующий обрушению буровой раствор с высокой скоростью расширения для предотвращения гидратации.

Для решения проблемы гидратации в сложных пластах была разработана соответствующая наносильная ингибирующая и сильная тампонирующая система бурового раствора на основе полисульфоната калия (NPAP-2). Основные компоненты системы: (3–5%) бентонитовой суспензии + (0.1–0.5%) PFL + (2–4%) SML-4 + (0.5–1%) SMJA-1 + (3–6%) SMC\SMР\SPNH + (1–2%) SMJA + (3–7%) KCl + (2–4%) реагента, препятствующего обрушению (FF-III\SMNA-1) + (2–3%) GF-1 + (1–3%) PB-1 + 1% QS-2 + (2–3%) наносмазывающего реагента + (1–2%) SMJH-1.

Эксплуатационные испытания системы NPAP-2 показали, что потери воды в условиях высокой температуры и высокого давления (НТНР) составили менее 10 мл, степень извлечения образца породы – более 86%, а слипание бурового шлама находилось на приемлемом уровне. Испытание на расширение

использовалось для оценки состава бурового раствора в целом. В диапазоне перепадов давления 5.9×10^5 – 1.69×10^6 Па степень расширения бурового раствора NPAP-2 составляла более 89%, а эффект расширения был сильным, что полностью подходило для обработки гидратированного пласта с целью предотвращения обрушения.

БЛАГОДАРНОСТИ

Данная работа была проведена при совместной поддержке программ Инновационного фонда Petro-China: Исследование интеллектуального прогнозирования сложных рисков в буровой практике на основе машинного обучения (2020D-5007-0307), Исследование механизма и технологии защиты от эрозии песка из среднего и мелкого геотермального ствола, Фонда социального развития Чанчжоу (CE20205053) и Государственной ключевой программы НИОКР: Термальная защита пласта рыхлого песчаника и эффективные технологии и материалы для бурения и заканчивания скважин (2019YFB1504201).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Shuo Yang, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2173-1876>

Song Deng, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4322-8534>

Yixin Zhang, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0291-7352>

Caibao Wang, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4996-8376>

Lei Wang, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5219-4589>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zheng L., Chen B., Zhang Z., Tang J., Sun H. Anti-collapse mechanism of CBM fuzzy-ball drilling fluid // *Natural Gas Industry B*. 2016. V. 3. P. 152–157. <https://doi.org/10.1016/j.ngib.2016.03.011>
2. Yang L., Xie C., Ao T., Cui K., Jiang G., Bai B., Zhang Y., Yang J., Wang X., Tian W. Comprehensive evaluation of self-healing polyampholyte gel particles for the severe leakoff control of drilling fluids // *J. Petrol. Sci. Eng.* 2022. V. 212. P. 110249. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2022.110249>
3. Kai C.-M., Zhang F.-J., Cheng C.-L., Chen Q.-B. Design synthesis and performance of anti-collapse drilling polymer mud with higher stability // *Pigment & Resin Technology*. 2022. V. 51. P. 101–109. <https://doi.org/10.1108/PRT-10-2020-0111>
4. Sun W.J., Tian G.Q., Huang H.J., Lu G.M., Ke C.Y., Hui J.F. Synthesis and characterisation of a multifunctional oil-based drilling fluid additive // *Environ. Earth Sci.* 2018. V. 77. P. 793. <https://doi.org/10.1007/s12665-018-7982-5>
5. You F.-c., Zhou S.-s., Ke D., Huang Y. Effect of a novel lubricant embedded with alcohol ether, amide and amine motifs for silicate drilling fluid on bit balling and lubrication: an experimental study // *Arab. J. Sci. Eng.* 2022. <https://doi.org/10.1007/s13369-022-06730-8>
6. Jiang G., Ning F., Zhang L., Tu Y. Effect of agents on hydrate formation and low-temperature rheology of polyalcohol drilling fluid // *J. Earth Sci.* 2011. V. 22. P. 652. <https://doi.org/10.1007/s12583-011-0216-3>
7. Zhang G., He S., Tang M., Kong L. The mechanism and countermeasures of inclined well wellbore instability in Dibe deep coal seam // *J. Pet. Explor. Prod. Technol.* 2022. V. 1. P. 16. <https://doi.org/10.1007/s13202-022-01483-4>
8. Xiong Z., Tao S., Li X., Shan W., Dong H. Development and application of anti-collapse & anti-drag agent for drilling fluid // *Procedia Engineering*. 2014. V. 73. P. 55–62. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2014.06.170>
9. Xionghu Z., Egwu S.B., Jingen D., Liujie M., Xiangru J. Synthesis of asphalt nanoparticles and their effects on drilling fluid properties and shale dispersion // *SPE Drill & Compl.* 2022. V. 37. № 01. P. 67–76. <https://doi.org/10.2118/208589-PA>
10. Wang B., Sun J., Shen F., Li W., Zhang W. Mechanism of wellbore instability in continental shale gas horizontal sections and its water-based drilling fluid countermeasures // *Natural Gas Industry B*. 2020. V. 7. P. 680–688. <https://doi.org/10.1016/j.ngib.2020.04.008>
11. Qu Y.Z., Tian K.P., Deng M.Y., Wang R., Xie G. Environmental protection performance of anti-collapse agents with different hydrophobic chain lengths // *Chem. Technol. Fuels Oils*. 2020. V. 56. P. 363–372. <https://doi.org/10.1007/s10553-020-01147-1>
12. Qu Y.Z., Tian K.P., Deng M.Y., Wang R., Xie G. Influence of various hydrocarbon groups on the effectiveness and environmental characteristics of anti-collapse agent for drilling fluids // *Chem. Technol. Fuels Oils*. 2020. V. 56. P. 420–428. <https://doi.org/10.1007/s10553-020-01153-3>
13. Wang S., Shu Z., Chen L., Yan P., Li B., Yuan C., Jian L. Low temperature green nano-composite vegetable-gum drilling fluid // *Appl. Nanosci.* 2019. V. 9. P. 1579–1591. <https://doi.org/10.1007/s13204-019-01033-1>
14. Duarte A.C.R., Ribeiro P.R., Kim N.R., Mendes J.R.P., Policarpo N.A., Vianna A.M. An experimental study of gas solubility in glycerin based drilling fluid applied to well control // *J. Petrol. Sci. Eng.* 2021. V. 207. P. 109194. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2021.109194>
15. Paixão M.V.G., da Silva Fernandes R., de Souza E.A., de Carvalho Balaban R. Thermal energy storage technology to control rheological properties of drilling fluid // *J. Mol. Liq.* 2021. V. 341. P. 116931. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116931>
16. Zhu W., Zheng X., Shi J., Wang Y. A high-temperature resistant colloid gas aphron drilling fluid system prepared by using a novel graft copolymer xanthan gum-AA/AM/AMPS // *J. Petrol. Sci. Eng.* 2021. V. 205. P. 108821. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2021.108821>
17. Mech D., Das B.M., Sunil A., Areekan M., Imaad S. Formulation of a rice husk based non-damaging drilling fluid and its effect in shale formations // *Energy and Climate Change*. 2020. V. 1. P. 100007. <https://doi.org/10.1016/j.egycc.2020.100007>
18. Murtaza M., Tariq Z., Zhou X., Al-Shehri D., Mahmoud M., Kamal M.S. Okra as an environment-friendly fluid loss control additive for drilling fluids: Experimental & modeling studies // *J. Petrol. Sci. Eng.* 2021. V. 204. P. 108743. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2021.108743>
19. Rezaei A., Shadizadeh S.R. State-of-the-art drilling fluid made of produced formation water for prevention of clay swelling: Experimental investigation // *Chem. Eng. Res. Des.* 2021. V. 170. P. 350–365. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2021.04.012>

20. *Ettehad A., Ülker C., Altun G.* Nonlinear viscoelastic rheological behavior of bentonite and sepiolite drilling fluids under large amplitude oscillatory shear // *J. Petrol. Sci. Eng.* 2022. V. 208. Pt. B. P. 109210. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2021.109210>
21. *Gao X., Zhong H., Zhang X., Chen A., Qiu Z., Huang W.* Application of sustainable basil seed as an eco-friendly multifunctional additive for water-based drilling fluids // *Petrol. Sci.* 2021. V. 18. № 4. P. 1163–1181. <https://doi.org/10.1016/j.petsci.2021.05.005>
22. *Shen X., Jiang G., Li X., He Y., Yang L., Cui K., Li W.* Application of carboxylated cellulose nanocrystals as eco-friendly shale inhibitors in water-based drilling fluids // *Colloids Surf. A. Physicochem. Eng. Asp.* 2021. V. 627. P. 127182. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.127182>
23. *He J., Lu Y., Tang J., Ou C.* Effect of seepage flow on gas loss during the removal of shale core immersed in a drilling fluid // *J. Nat. Gas Sci. Eng.* 2021. V. 94. P. 104080. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2021.104080>
24. *Bavoh C.B., Adam J.M., Lal B.* Specific heat capacity of xanthan gum/PAC polymer-based drilling fluids: An experimental and correlation study // *Materials Today: Proceedings.* 2021. V. 57. Pt. 3. P. 1002–1007. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.08.028>
25. *Zhao K., Fan J., Yu B., Han J.Y., Xu Y.H., Gao S.H.* Research progress of wellbore stability in hard brittle shale // *Oil Drilling and Production Technology.* 2016. V. 38. № 03. P. 277–285. <https://doi.org/10.13639/j.odpt.2016.03.001>
26. *Liu X.L., You F.C., Wu S.Z., Yan R., Deng C.* Mechanism analysis of shale wellbore instability and drilling fluid countermeasures // *Contemporary Chemical Industry.* 2020. V. 49. № 01. P. 129–133. <http://dx.doi.org/10.3969/j.issn.1671-0460.2020.01.032>
27. *Chen Z.X., Lan F., Liang W., Zhang S.Q.* Research and application of anti-high-temperature and anti-collapse drilling fluid in deep well in niudong area of North China // *Oilfield Chem.* 2019. V. 36. № 1. P. 1–6. <https://doi.org/10.19346/j.cnki.1000-4092.2019.01.001>
28. *Zheng S.* Sedimentary pattern of the shallow-water delta in the sangonghe formation of central junggar basin and its significance for hydrocarbon exploration // *Special Oil and Gas Reservoirs.* 2019. V. 26. № 01. P. 87–93. <https://doi.org/10.3969/j.issn.1006-6535.2019.01.015>
29. *Tan S.Q.* Definition of hydrocarbon accumulation key period in central area of Junggar Basin and its petroleum geology significance // *Fault-block Oil and Gas Field.* 2013. V. 20. № 5. P. 551–555. <https://doi.org/10.6056/dkyqt201305002> <http://www.dkyqt.com/#/digest?ArticleID=3180>
30. *Vivas C., Salehi S.* Rheological investigation of effect of high temperature on geothermal drilling fluids additives and lost circulation materials // *Geothermics.* 2021. V. 96. P. 102219. <https://doi.org/10.1016/j.geothermics.2021.102219>
31. *Xiao Y., Yang H.Y., Li C.C.* Study on drilling fluid system for Shahejie Formation of paleogene in offshore oilfield // *Contemporary Chemical Industry.* 2018. V. 47. № 02. P. 316–319. <https://doi.org/10.3969/j.issn.1671-0460.2018.02.026>
32. *Wang X.B.* Application of strong-inhibition water-based drilling fluid in shale gas horizontal wells of Changning Block // *Nature Gas Exploration and Development.* 2017. V. 40. № 01. P. 93–100. <http://dx.doi.org/10.12055/gaskk.issn.1673-3177.2017.01.016>
33. *Li Y., Yang G.X., Fan Z.G.* The research on polyamine and anti-sloughing polymer drilling fluid and its application in Sichuan // *J. Oil Gas Technol.* 2014. V. 36. № 12, P. 137–142. <https://doi.org/10.3969/j.issn.1000-9752.2014.12.033>
34. *Chen Y.J., Deng C.G., Ma T.S.* A risk assessment method of wellbore instability based on the reliability theory // *Nature Gas Industry.* 2019. V. 39. № 11. P. 97–104. <http://dx.doi.org/10.3787/j.issn.1000-0976.2019.11.013>
35. *Kong Y., Yang X.H., Xu J.* Study and application of a high temperature drilling fluid with strong plugging capacity // *Drill. Fluid Complet. Fluid.* 2016. V. 33. № 06. P. 17–22. <http://dx.doi.org/10.3969/j.issn.1001-5620.2016.06.003>
36. *Test method for physical and chemical properties of shale by drilling fluid: SY/T 5613-2016 [S], 2016.*

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА КИСЛОТНЫХ КОМПОНЕНТОВ ВЫХЛОПНЫХ ГАЗОВ НА МЕХАНИЗМ ИХ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ ВЫСОКОЩЕЛОЧНЫМИ ПРИСАДКАМИ В СУДОВЫХ МАСЛАХ

© 2023 г. В. Н. Бакунин^{1,*}, В. В. Волков², Ю. Н. Бакунина¹

¹ *Всероссийский институт по переработке нефти (ВНИИ НП), Москва, 111116 Россия*

² *Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН, Москва, 119333 Россия*

**E-mail: victor.bakunin@mail.ru*

Поступила в редакцию 22 октября 2022 г.

После доработки 12 января 2023 г.

Принята к публикации 25 января 2023 г.

Методами ИК-спектроскопии и малоуглового рассеяния рентгеновских лучей изучены начальные стадии процесса нейтрализации коммерчески доступных присадок – высокощелочных алкилбензолсульфоната и алкилсалицилата кальция – модельными кислотными продуктами горения судовых топлив – серной и азотной и уксусной кислотами. Показано, что в случае сульфонатной присадки происходит кристаллизация аморфного ядра карбоната кальция с образованием преимущественно ватерита; одновременно происходит небольшой рост размеров твердого ядра присадки. В случае салицилатной присадки процесс кристаллизации CaCO_3 не имеет места, наблюдается небольшое снижение размеров твердого ядра. Предложено объяснение наблюдаемых изменений на основе силы кислот, формирующих оболочку наночастиц присадки, а также на различии в растворимости образующихся солей кальция.

Ключевые слова: высокощелочные присадки, нейтрализация кислот, водородная энергетика, полиморфизм карбоната кальция, ИК-спектроскопия, малоугловое рассеяние рентгеновских лучей

DOI: 10.31857/S0028242123010112, **EDN:** UOHSRG

Высокощелочные присадки к маслам – один из важнейших классов присадок к маслам для двигателей внутреннего сгорания, применяемый как в автомобильных, так и судовых маслах [1]. Основная роль этих компонентов масла состоит в нейтрализации кислотных продуктов, появляющихся в масле в процессе эксплуатации либо из камеры сгорания через кольца цилиндра, либо образующихся в результате окисления самого масла. Применяемые высокощелочные моюще-диспергирующие присадки представляют собой наночастицы карбоната кальция (иногда магния), стабилизированные соответствующими солями алкилбензолсульфокислот, или алкилсалициловых кислот [2].

Относительно большое содержание высокощелочных присадок в судовых маслах до недавнего времени было связано с высоким допустимым

уровнем серы в судовых топливах (до 4.5 мас. %). Соответственно, главным кислотным компонентом, влияющим на деградацию судовых смазочных материалов, являются оксиды серы SO_x (в основном SO_2) и в меньшей степени оксиды азота NO_x , а также продукты окисления смазочных материалов – карбоновые кислоты. Одновременно во всем мире с выхлопными газами выбрасывается большое количество оксидов серы, и в 2020 г. Международная морская организация (ИМО, <https://www.imo.org/>) ограничила уровень содержания серы в судовых топливах до 0.5 мас. % [3–5]). Предполагалось, что в результате можно снизить уровень щелочности судовых смазочных материалов. В настоящее время для мазута с указанным низким содержанием серы требуется щелочное число от 20 до 30 мг КОН/г, в то время как для судового дизельно-

го топлива или газойля требуется щелочное число порядка 12–15 мг КОН/г. Для судов, оборудованных скрубберами, которые продолжают использовать мазут с высоким или средним содержанием серы, требуются цилиндрические масла с щелочным числом 30–55 мг КОН/г масла [5]. Однако это не означает, что уменьшение количества кислотных компонентов должно приводить к почти полному удалению высокощелочных присадок, поскольку NO_x и карбоновые кислоты по-прежнему могут вызывать деградацию смазочного материала.

В рамках решения проблемы декарбонизации активно обсуждается использование безуглеродного топлива – водорода. Технические проблемы с хранением жидкого водорода и дальние поездки без возможности подзарядки топливных элементов в случае судовых двигателей затрудняют быстрый переход к водородной энергетике, но возможности использования жидкого аммиака именно для судовых двигателей подробно изучаются [6]. Это решение позволит полностью удалить оксиды серы/серную кислоту из продуктов разложения топлива, хотя карбоновые кислоты и особенно NO_x , образующиеся при окислении аммиака [7, 8], останутся актуальными. Нами проведено сравнение начальных стадий процесса нейтрализации при взаимодействии сверхосновных сульфоната и салицилата кальция с серной и азотной кислотами, а также с продуктами окисления – карбоновыми кислотами.

Обзор работ по изучению механизма нейтрализации

Механизм нейтрализации неорганических кислот маслорастворимыми высокоосновными моющими добавками исследовали несколькими методами, так как он включает, помимо общей химической реакции нейтрализации, как минимум два межфазных переходных процесса. Таким образом, процесс можно в целом классифицировать как процесс, контролируемый диффузией.

Обзор ранних исследований механизма нейтрализации кислоты представлен Hudson и др. [2 и цитируемые там ссылки], включая модельную реакцию с неорганическими (HCl , H_2SO_4) и органическими кислотами. Предполагалось, что кислоты существуют в нефти в виде водных капель (микроэмульсий), стабилизированных поверхностно-ак-

тивными веществами, и реакция происходит после контакта кислых капель воды с наночастицами карбоната металла. Неорганические кислоты реагируют быстро (миллисекунды), а органические – медленнее, на уровне минут. Продукты нейтрализации (соли) остаются внутри образовавшегося пузырька или дополняют его внешний слой в случае органических кислот. Исследования с применением малоуглового рассеяния нейтронов (SANS) не выявили существенного изменения формы и размеров образующихся частиц [9].

Papadopoulos и др. [10–13] разработали метод нейтрализации с применением микрореактора с подогревом капилляра для визуализации в реальном времени взаимодействия кислотных и щелочных капель в случае судовых и моторных смазочных материалов. Авторы подчеркивают двухступенчатый механизм, включающий как межфазный процесс, так и реакцию в объеме. Lejre и др. [14, 15] сообщили о результатах экспериментов в проточном реакторе для моделирования нейтрализации серной кислоты и газообразного SO_2 в смазочном масле в применении к двухтактному дизельному двигателю, в то время как Kjemtrup и др. [16] исследовали коррозионное влияние SO_2 по сравнению с H_2SO_4 на гильзы цилиндров судовых двигателей. Все лабораторные модели процесса нейтрализации подразумевают взаимодействие относительно крупных (около 100 мкм) кислых водных капель с наноразмерными частицами высокощелочных присадок, содержащих карбонат кальция.

В целом современные исследования охватывают кинетику нейтрализации, межфазные явления, некоторые термодинамические параметры. Предполагается, что процесс нейтрализации представляет собой простую химическую реакцию между кислотами и основными соединениями кальция. Однако в самом начале работы свежего масла можно предположить низкие концентрации кислых компонентов, которые недостаточны для завершения процесса нейтрализации, но могут влиять на внутреннюю структуру кальций-карбонатного ядра в высокощелочных добавках.

Хорошо известно, что карбонат кальция в природе встречается в различных формах в зависимости от характеристик кристаллической решетки, т.е. кальцита (ромбоэдрическая), арагонита (орторомбическая) и ватерита (гексагональная струк-

Таблица 1. Свойства используемых присадок

Параметр	Ca-Sul	Ca-Sal
Щелочное число, мг КОН/г	300	320
Кинематическая вязкость при 100°C, мм ² /с	<150	75

тура) [17]. Высокощелочные смазочные присадки состоят из карбоната кальция в аморфной форме в сочетании с некоторым количеством непрореагировавшего гидроксида щелочноземельного металла [18]. Один из наиболее известных методов преобразования высокощелочных присадок на основе сульфоната кальция в комплексную кальций-сульфонатную смазку с кристаллическим карбонатным ядром включает обработку присадки карбоновой кислотой [19]. Процесс состоит из нескольких стадий, но основной стадией является превращение аморфного ядра CaCO_3 в кристаллический кальцит (иногда ватерит), который придает всей жидкости тиксотропные свойства [20].

Цель настоящей работы – исследование начальных стадий нейтрализации кислоты высокощелочными присадками сульфоната и салицилата кальция с точки зрения структуры карбонатного ядра.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Используемые высокощелочные присадки представляли собой: коммерчески доступные алкилбензолсульфонат кальция (Ca-Sul, TBN 300 мг КОН/г) и алкилсалицилат кальция (Ca-Sal, TBN 300 мг КОН/г) (табл. 1). Кислоты H_2SO_4 , HNO_3 (70%) и $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ (99%), а также этиловый спирт имели квалификацию ч.д.а. В качестве разбавителя было использовано масло И-20А (группа I, ν_{40} 32 мм²/с).

Общая методика взаимодействия высокощелочной присадки с кислотами в присутствии воды [17]: 20 г присадки (0.142 экв. Ca-Sul и 0.108 экв. Ca-Sal) и 10 г масла И-20А перемешивали при 70–75°C в течение 40 мин, затем добавляли 4 мл дистиллированной воды и перемешивали дополнительно 40 мин. Добавляли кислоту (1 мл уксусной кислоты / 0.73 мл азотной кислоты / 0.46 мл серной кислоты; 17.5×10^{-3} экв./ 17.3×10^{-3} экв./ 17.2×10^{-3} экв. кислот соответственно) по каплям при постоянном перемешивании; через 2 ч температуру постепенно по-

вышали до 130–140°C для удаления воды и возможных низкокипящих продуктов. Избыток CaCO_3 по отношению к H^+ составлял около 84–88%. Оставшуюся смесь собирали для спектрального анализа.

При использовании в качестве косурфактанта этилового спирта была использована аналогичная методика, где спирт (5 мл) вводили после добавления воды и реакцию смесь перед введением кислот также перемешивали в течение 40 мин.

ИК-спектры регистрировали с использованием ИК-Фурье-спектрометра Bruker Alpha II для тонких слоев присадок. Интенсивности малоуглового рентгеновского рассеяния измеряли в растворе циклогексана на автоматизированном малоугловом рентгеновском дифрактометре АМУР-К (ФИЦ «Кристаллография и фотоника», Москва, Россия) с линейным позиционно-чувствительным детектором (3300 каналов) при фиксированной длине волны $\lambda = 0.1542$ нм (CuK_α -линия острофокусной трубки, монохроматор из пиролитического графита) и коллимационной системой Кратки. Сечение рентгеновского пучка составляло 0.2 на 8 мм, а диапазон углов $0.07^\circ < 2\theta < 7.0^\circ$. Образец помещали в вакуумную камеру на расстоянии от образца до детектора 700 мм. Время измерения 1 ч. Экспериментальные данные нормировали на интенсивность падающего пучка, после чего вводили поправку на коллимационные искажения [21].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полиморфы карбоната кальция можно охарактеризовать различными способами, но достаточно информативными методами являются ИК- и рамановская спектроскопия [22, 23]. Изменение размеров карбонатного ядра высокоосновных добавок часто исследуют с помощью малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (SAXS) [2, 24] – этот метод позволяет определить форму и размер наноразмерных частиц, их внутреннюю структуру, ориентацию и распределение по размерам.

Данные ИК-спектров: влияние добавления кислот на полиморфизм CaCO_3

Для CaCO_3 показано (например, [25] и цитируемые там ссылки), что полосы поглощения полиморфов довольно схожи, хотя могут быть использованы для идентификации, а именно кальцит имеет

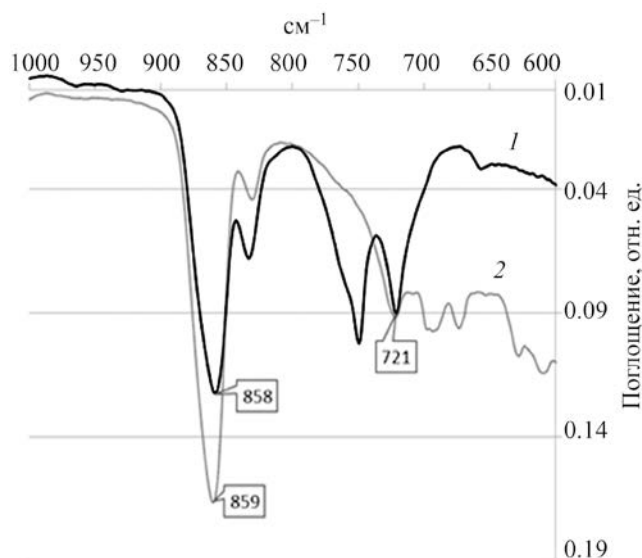


Рис. 1. Типичные полосы поглощения аморфного карбоната кальция в присадках сульфоната (Ca-Sul) и салицилата (Ca-Sal) в ИК-диапазоне. Обозначения образцов: 1 – Ca-Sal, 2 – Ca-Sul.

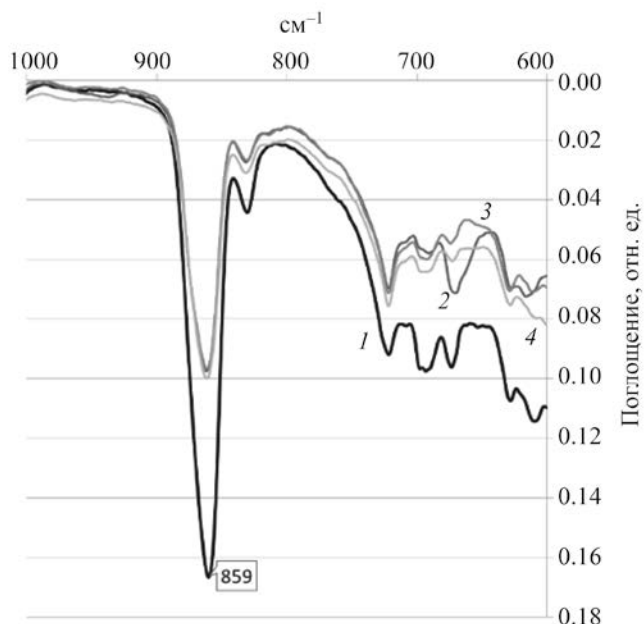


Рис. 2. Полосы поглощения продуктов реакции сульфонатной добавки Ca-Sul с кислотами в присутствии воды в ИК-диапазоне 600–1000 см^{-1} . Обозначения образцов: 1 – Ca-Sul, 2 – Ca-Sul + $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, 3 – Ca-Sul + HNO_3 , 4 – Ca-Sul + H_2SO_4 .

три характерные полосы поглощения в ИК-области: 713, 874 и 1420 см^{-1} ; отличие от ватерита в том, что полоса плоской деформации смещена на 744 см^{-1} , а полосы при 1464 см^{-1} шире. В то же время характерными полосами поглощения аморфного карбоната кальция являются полосы при 721 и 858 см^{-1} . Карбонатное наноразмерное ядро в присадках может показывать определенные сдвиги в положении полос из-за примесей, т.е. ватерит поглощает при 1460, 1410, 1045, 876 и 720 см^{-1} , кальцит – при 1410, 883 и 714 см^{-1} и аморфный карбонат кальция – при 1494, 1460, 1045, 859 и 721 см^{-1} [26, 27]. ИК-спектры высокощелочных присадок незначительно отличаются от соответствующих спектров объемных неорганических полиморфов из-за наличия оболочки, образованной поверхностно-активными веществами, а также из-за некоторых примесей в используемых промышленных продуктах (например, разбавления масел на углеводородной основе). Поэтому полосы в области 1000–1500 см^{-1} обычно сложны и трудно поддаются анализу.

Наиболее подходящая область для ИК-анализа 600–1000 см^{-1} . Эта область как для добавок Ca-Sul, так и для добавок Ca-Sal представлена на рис. 1, и положение полос соответствует аморфному карбонату кальция в добавках как сульфоната (Ca-Sul), так и салицилата (Ca-Sal), а именно полос поглощения при 721 и 858–859 см^{-1} . Полоса поглощения при ~750–760 см^{-1} относится к карбоксильной группе салициловой кислоты.

Для изучения механизма первичной нейтрализации кислых продуктов сгорания топлива (NO_x , SO_x) и карбоновых кислот были проведены реакции в присутствии соответствующих кислот (азотной, серной и уксусной) с добавлением воды, часто присутствующей в судовых смазочных материалах. Использованное количество кислоты обеспечивало лишь частичную нейтрализацию карбоната кальция на уровне 12–16%. Как видно из спектров (рис. 2), при обработке высокощелочной сульфонатной добавки Ca-Sul водой и кислотами положение полосы поглощения карбоната кальция не

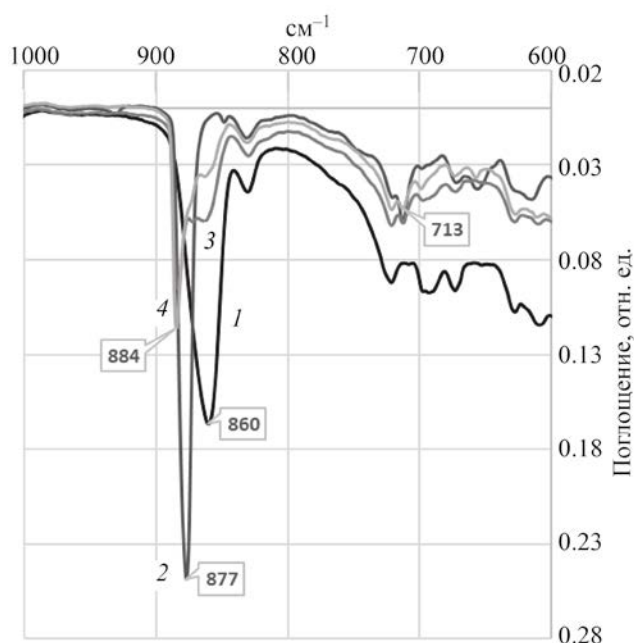


Рис. 3. Полосы поглощения продуктов реакции сульфонатной присадки Ca-Sul с кислотами в присутствии этилового спирта в ИК-диапазоне 600–1000 см^{-1} . Обозначения образцов: 1 – Ca-Sul, 2 – Ca-Sul + $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, 3 – Ca-Sul + HNO_3 , 4 – Ca-Sul + H_2SO_4 .

меняется, хотя общая интенсивность значительно снижается, что свидетельствует о снижении содержания группы CO_3^{2-} (нейтрализация). Можно сделать вывод, что в этом случае нейтрализация протекает без изменения структуры карбоната кальция.

Как указывалось выше, взаимодействие основных и кислотных компонентов регулируется диффузией полярных кислотных частиц по крайней мере через две границы раздела фаз (воздух–нефть и нефть–карбонатное ядро) и должно быть чувствительным к поверхностно-активным веществам, присутствующим на указанных границах раздела. В качестве модели таких ПАВ (косурфактантов) нами был выбран этанол [13]. Добавление спиртов сильно изменяет ИК-спектр высокощелочных сульфонатов в процессе нейтрализации (рис. 3). В случае уксусной кислоты в спектре появляется полоса при 877 см^{-1} , которую можно отнести к полиморфной модификации ватерита, а добавление более сильных неорганических кислот HNO_3 и H_2SO_4 приводит к появлению дополнительной полосы при 884 см^{-1} (кальцит, дополнительно

подтверждается наличием полосы поглощения при 713 см^{-1}) в сочетании с остаточной аморфной формой карбоната кальция. Эти результаты наглядно демонстрируют, что процесс нейтрализации в присутствии косурфактанта сопровождается структурными изменениями карбонатного ядра – аморфная структура карбоната кальция частично заменяется кристаллической.

Кроме того, можно утверждать, что превращение в кальцит в случае серной кислоты происходит более полно по сравнению с реакцией с азотной кислотой, где ИК-спектр показывает более высокое содержание аморфного карбоната кальция при 860 см^{-1} . Это можно объяснить различной растворимостью образующейся неорганической соли кальция в воде: сульфат кальция практически нерастворим в воде по сравнению с хорошо растворимым нитратом кальция, что смещает потенциальное равновесие реакции в сторону конечного продукта. В случае уксусной кислоты мы имеем реакцию слабой кислоты с относительно слабым основанием (CaCO_3), и это приводит к более равновесному состоянию аморфная структура – кристалл. Кроме того, ацетат кальция также растворим в воде, что не способствует сдвигу равновесия в сторону ацетата кальция.

Аналогичные эксперименты были проведены с высокощелочной салицилатной присадкой Ca-Sal. Однако превращения в кристаллические полиморфы в этом случае не происходит ни в присутствии, ни в отсутствие этилового спирта; можно отметить лишь незначительные изменения в ИК-спектре ниже 700 см^{-1} , которые в настоящее время трудно объяснить.

Для сравнения приведены спектры продуктов реакции с азотной кислотой сульфонатной Ca-Sul и салицилатной Ca-Sal присадок, на которых отчетливо видно различие полос поглощения между аморфным карбонатом кальция (салицилатом) и кристаллическими полиморфами в сочетании с исходной аморфной формой для Ca-Sul (рис. 4).

Данные SAXS: влияние добавления кислот на гранулометрический состав высокощелочных присадок

В качестве полидисперсной модели взята система из M невзаимодействующих сферических

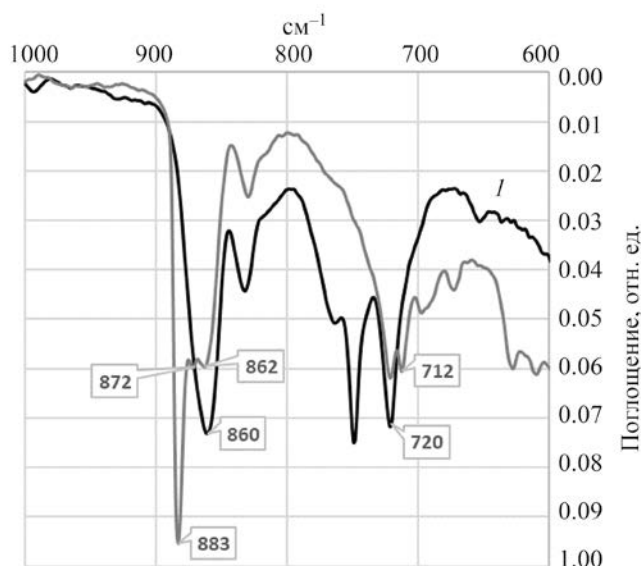


Рис. 4. Сравнительные ИК-спектры частично нейтрализованных сульфонатных и салицилатных присадок в присутствии этанола и азотной кислоты. Обозначения образцов: 1 – Ca-Sal + HNO₃, 2 – Ca-Sul + HNO₃.

частиц радиусом R_i . Теоретическая интенсивность рассеяния из модели может быть записана в виде:

$$I(q)_{\text{mod}} = I_e \sum_{i=1}^M D_V(R_i) v(R_i) \Phi^2(qR_i), \quad (1)$$

где $I(q)_{\text{mod}}$ – интенсивность рассеяния от образца в относительных единицах (мы анализируем связь формы кривой рассеяния с формой контура распределения, также представленного в относительных единицах); $D_V(R_i)$ – объемное распределение частиц; $\Phi^2(qR_i)$ – интенсивность малоуглового рассеяния от однородного шара радиуса R_i ; $v(R_i)$ – соответствующий объем шара; q – модуль вектора рассеяния $[4\pi \sin(\theta)]/\lambda$, θ – половина угла рассеяния в радианах, λ – длина волны излучения, нм.

Распределение по размерам искали в виде гистограммы $D_V(R_i)$ методом наименьших квадратов с использованием программы VOLDIS. В этой программе используется модифицированная версия алгоритма Левенберга–Марквардта [28]. Целевой функцией в VOLDIS является полная квадратичная разность между экспериментальной и теоретической интенсивностью рассеяния. Для того чтобы выровнять относительные вклады в общую раз-

ность при малых и больших углах рассеяния, интенсивности возводят в степень 0.2–0.8 так, чтобы отношение максимальной к минимальной интенсивности составляло 5–10. Поскольку степенное преобразование является нелинейной операцией, был применен соответствующий линейный оператор преобразования, приводящий к аналогичному результату. Аргументами целевой функции являются значения гистограммы $D_V(R_i)$, рассчитанной на сетке радиусов сферических частиц от 0.1 нм до значения, в 5–6 раз превышающего радиус инерции, рассчитанный по начальному участку кривой рассеяния по закону Гинье [29]. Количество точек на гистограмме выбирают в пределах 200–300. Однако в этом случае форма кривых интенсивности рассеяния от частиц близкого радиуса настолько подобна, что в процессе поиска возрастающий вклад в рассеяние от частиц одного радиуса компенсируется уменьшающимся вкладом от частиц с близким радиусом, что приводит к распределению, состоящему из нескольких десятков узких максимумов, что не имеет физического смысла. Поэтому в VOLDIS теоретическая кривая рассеяния рассчитывается по сглаженной кривой распределения и ищется набор решений с различной степенью сглаживания. В качестве алгоритма сглаживания используется непараметрический алгоритм с ядром Хэмминга [30]. Под ядром понимается колоколообразная весовая функция w_i , применяемая внутри окна шириной $K = 2k + 1$ (с точечными индексами $i-k, \dots, i+k$), в котором средневзвешенное значение

$$\langle f_i \rangle = \sum_{i-k}^{i+k} D_V(R_i) \cdot w_i$$

при условии, что

$$\sum_{i-k}^{i+k} w_i = 1.0.$$

Полученные значения $\langle f_i \rangle$ образуют сглаженную гистограмму распределения, из которой вычисляется теоретическая интенсивность рассеяния по формуле (1). Ширина окна K (степень сглаживания) варьируется в пределах от 3 до 20 полного углового диапазона данных, но не менее 3 точек.

Из полученных решений выбирается наиболее гладкое распределение, соответствующее значению критерия разности (χ^2), не превышающему

Таблица 2. Размерные параметры наночастиц (в нанометрах) по данным малоуглового рассеяния. Разброс значений определен путем анализа серии решений с различной степенью гладкости

Номер пика		1			2		
Образец		относительная интенсивность	средний диаметр, нм	полуширина распределения, нм	относительная интенсивность	средний диаметр, нм	полуширина распределения, нм
Ca-Sul		0.06±0.02	3.3±0.1	1.2±0.2	0.2±0.03	7.1±0.2	2.4±0.2
	+CH ₃ CO ₂ H	0.16±0.03	4.5±0.2	1.7±0.3	0.05±0.02	7.9±0.3	2.2±0.2
	+HNO ₃	0.11±0.03	4.5±0.3	2.2±0.4	0.10±0.02	7.9±0.3	2.5±0.3
	+H ₂ SO ₄	0.020±0.004	3.5±0.2	1.1±0.2	0.16±0.2	8.3±0.2	3.5±0.4
Ca-Sal		0.18±0.03	5.4±0.2	2.5±0.3	0.030±0.003	10.0±0.3	2.3±0.2
	+CH ₃ CO ₂ H	0.25±0.03	4.3±0.1	1.9±0.2	0.010±0.002	7.3±0.3	1.1±0.2
	+HNO ₃	0.20±0.03	4.4±0.1	1.9±0.2	—	—	—
	+H ₂ SO ₄	0.26±0.02	4.2±0.2	2.2±0.2	—	—	—

минимальное найденное значение (это решение с малой степенью сглаживания, содержащие большое число узких пиков на распределении, которые с увеличением сглаживания объединяются в меньшее число максимумов) более чем в 1.5 раза. Величина χ^2 не превышала 1.1 для всех образцов.

Результаты анализа SAXS представлены на рис. 5а–г. Обе высокощелочные присадки демонстрируют бинарное распределение по размерам; при этом данные для Ca-Sul включают два пика распределения по размерам примерно при 3.0 нм и 7.0 нм, а данные для Ca-Sal включают пики при примерно 4.9 нм и 8.0 нм, соответственно. Сравнение экспериментальных и модельных интенсивностей рассеяния показано на рис. 6, численные параметры максимумов на распределениях приведены в табл. 2.

Добавление кислот к сульфонату кальция (распределение по размерам а) приводит к уменьшению фракции более мелких частиц около 3.0 нм и общему сдвигу пиков распределения по размерам в сторону больших размеров. В то же время бинарное распределение по размерам сохраняется, но различно для разных кислот. В случае уксусной кислоты фракция более мелких частиц около 4.5 нм становится преобладающей, а более крупная фракция около 7.5 нм становится меньше. В случае азотной кислоты обе фракции становятся более широкими и одинаковыми по количеству, в то время как в случае серной кислоты меньшая фракция остается на том же уровне распределения

по размерам 3.0 нм и уменьшается в концентрации, в то время как крупная фракция смещается с 7.5 нм до 8.0 нм. Скорее всего, это различие в размерах твердого ядра связано с результирующей растворимостью солей в воде: и ацетат кальция, и нитрат кальция растворимы в воде, а сульфат кальция не растворим в воде. Известно, что вода всегда присутствует в виде тонкого слоя (толщиной в одну или две молекулы воды) вокруг наночастиц карбоната кальция [31, 32].

Для протекания реакции нейтрализации необходимо чтобы молекула кислоты, как таковой, или в растворе в капле воды, сначала диффундировала через слой поверхностно-активного вещества сульфоната/салицилата кальция, а затем взаимодействовала с ядром CaCO₃. Роль косурфактанта этанола в этом процессе представляется определяющей. Трудно утверждать, что алифатические спирты, выступающие в качестве модельного косурфактанта, присутствуют в минеральном турбинном масле в значительных количествах, однако эту роль может выполнять другие полярные молекулы, образующиеся либо из примесей в базовом масле, либо из присадок, или продукты окисления масла.

Аморфный карбонат кальция (АКК) может представлять собой протокристаллическую структуру типа неорганического полимера, которая превращается в кальцит через промежуточную структуру ватерита [33]. До сих пор внутренний механизм кристаллизации не ясен, особенно в структурах мицеллярного типа [34]. Два предложенных меха-

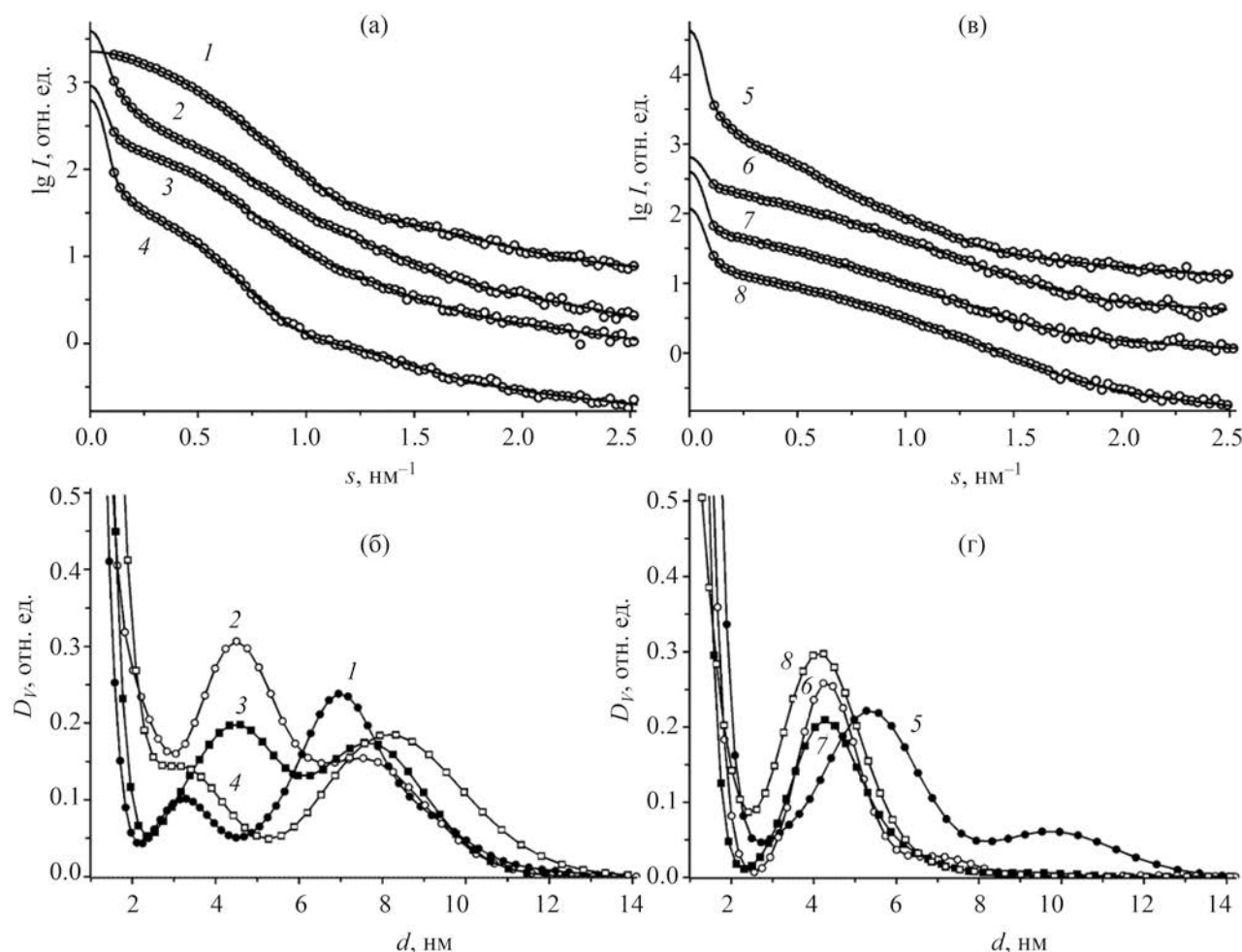


Рис. 5. Данные малоуглового рассеяния рентгеновских лучей для добавок Ca-Sul (а, б) и Ca-Sal (в, г) в присутствии этилового спирта (в, г). Верхние графики: экспериментальные (точки) и теоретические (линии) интенсивности рассеяния. Внизу – объемные распределения. Обозначения образцов: 1 – Ca-Sul; 2 – Ca-Sul + $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$; 3 – Ca-Sul + HNO_3 ; 4 – Ca-Sul + H_2SO_4 ; 5 – Ca-Sal; 6 – Ca-Sal + $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$; 7 – Ca-Sal + HNO_3 ; 8 – Ca-Sal + H_2SO_4 .

низма кристаллизации объемного аморфного карбоната кальция включают опосредованное водой «растворение–перекристаллизацию» и «твердое–твердое фазовое превращение» [35].

Превращение аморфного карбоната кальция в высокощелочных присадках сульфоната кальция в кальцит при взаимодействии с уксусной кислотой приводит к несимметричной форме наночастиц [36]. В результате стабилизирующая оболочка ПАВ становится рыхлой и наночастицы начинают слипаться с увеличением среднего размера. Кроме того, смазка становится тиксотропной, и в этом заключается описанный метод получения сульфонатной смазки [37]. Таким образом, ранние этапы

нейтрализации кислоты высокощелочными сульфонатами кальция теоретически могут привести к увеличению вязкости. Поскольку об этом эффекте не сообщается, следует предположить, что избыток воды в судовых смазках обеспечивает превращение относительно сухих наночастиц карбоната кальция в набухшие обращенные мицеллы с водным ядром и либо растворенными, либо осажденными солями кальция внутри.

Можно утверждать, что величина щелочного числа в случае высокощелочных присадок на основе сульфоната и салицилата кальция складывается из разных компонентов, так как сульфокислота относится к сильным кислотам ($\text{pK}_a = -2,4$ [38]), а

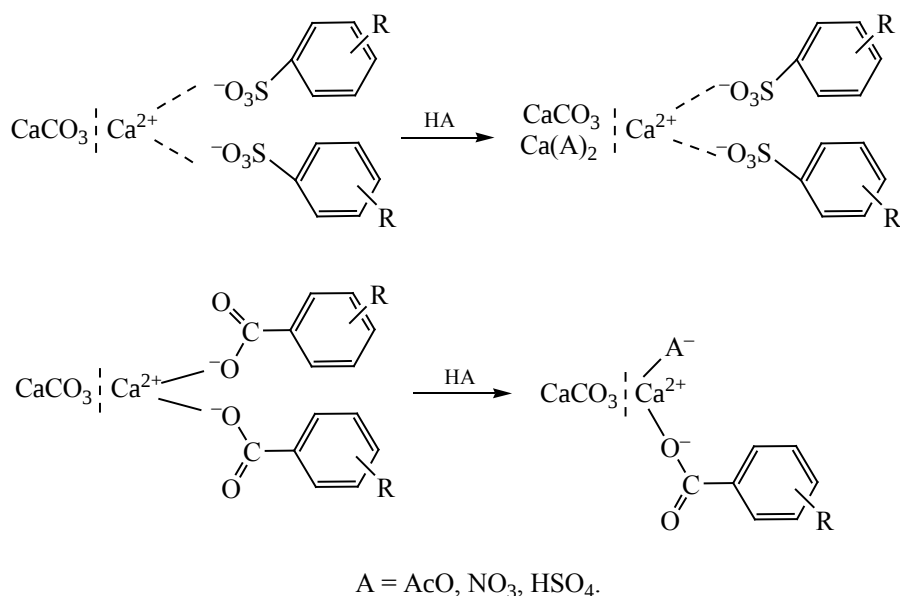


Рис. 6. Схема нейтрализации высокощелочных присадок на основе алкилсульфоната и алкилсалицилата кальция.

салициловая кислота относится к слабым кислотам ($pK_a = + 2.98$ [39]). Следовательно, значение щелочного числа сульфоната кальция определяется карбонатом кальция и гидроксидом кальция, тогда как значение щелочного числа салицилата кальция включает также поверхностно-активное вещество – салицилат кальция. Таким образом, одинаковое значение щелочного числа около 300 мг KOH/г как для добавок Ca-Sul, так и для добавок Ca-Sal обеспечивается разным составом основных соединений: в случае салицилатных добавок значительное количество основного компонента представлено самим ПАВ, т.е. кальциевой солью алкилсалициловой кислоты. Следовательно, начальные этапы процесса нейтрализации сульфонов и салицилатов кальция должны быть разными: в случае сульфонов кислота взаимодействует непосредственно с твердым ядром карбоната кальция, а в случае салицилатной присадки первоначально происходит взаимодействие кислот с оболочкой салицилата кальция, и происходит нейтрализация ядра карбоната кальция (рис. 6).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, переход не судовые топлива с пониженным содержанием серы, а в перспективе

на водород-содержащие топлива не снижает необходимость введения высокощелочных присадок в судовые масла. Снижение концентрации, или полное удаление окислов серы из продуктов сгорания компенсируется ростом концентрации оксидов азота, которые также должны быть нейтрализованы. Начальные стадии нейтрализации высокощелочных присадок в судовых маслах кислотными продуктами сгорания современных и перспективных судовых топлив различаются для сульфонатных и салицилатных присадок: в случае сульфонатных присадок процесс нейтрализации идет за счет ядра карбоната кальция, а в случае салицилатных присадок первоначально в реакцию вступает оболочка присадки, состоящая из алкилсалицилата кальция. Структура ядра карбоната кальция переходит из аморфного состояния в кристаллическое, предпочтительно в структуру ватерита, только для сульфонатных присадок. Одновременно происходит увеличение размера сульфонатных присадок, тогда как размер твердого ядра салицилатных присадок несколько уменьшается. Переход на водород-содержащие топлива (например, жидкий аммиак) потребует дальнейших исследований вследствие различной растворимости продуктов нейтрализации – сульфата и нитрата кальция – в воде.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН в части развития программ анализа данных малоуглового рассеяния. Измерения рентгеновского рассеяния выполнены на оборудовании ЦКП ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» при поддержке Минобрнауки (проект RFMEFI62119X0035).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Бакунин Виктор Николаевич, д.х.н., с.н.с, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9755-9983>

Волков Владимир Владимирович, д.х.н., гл.н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3107-8068>

Бакунина Юлия Николаевна, вед. специалист, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1488-1737>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ma P. Detergents. Chapter 4 in Lubricant additives: Chemistry and Applications. Third Edition. Ed. Rudnick L.R. CRC Press, Taylor and Francis, 2017. (ISBN 9781498731744).
2. Hudson L.K., Eastoe J., Dowding P.J. Nanotechnology in action: overbased nanodetergents as lubricant oil additives // *Adv. Coll. Interface Sci.* 2006. V. 123–126. P. 425–431. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2006.05.003>
3. Seddiek I.S., Elgohary M.M. Eco-friendly selection of ship emissions reduction strategies with emphasis on SOx and NOx emissions // *Int. J. Nav. Archit. Ocean Eng.* 2014. V. 6. P. 737–748. <https://doi.org/10.2478/IJNAOE-2013-0209>
4. Ni P., Wang X., Li H. A review on regulations, current status, effects and reduction strategies of emissions for marine diesel engines // *Fuel*. 2020. V. 279. P. 118477. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118477>
5. Sullivan T. More changes foreseen for marine lubricants // *Lubes'N'Greases*. 2021, July 7. <https://www.lubesngreases.com/lubereport-americas/more-change-foreseen-for-marine-lubes/>
6. Tullo A.H. Is ammonia the fuel of future? // *Chemical & Engineering News*. 2021. V. 99. № 8. <https://cen.acs.org/business/petrochemicals/ammonia-fuel-future/99/i8>
7. Kobayashi H., Hayakawa A., Somarathne K.D.K.A., Okafor E.C. Science and technology of ammonium combustion // *Proc. Combust. Inst.* 2019. V. 37. P. 109–133. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2018.09.029>
8. Lee H., Lee M. Recent advances in ammonia combustion technology in thermal power generation system for carbon emission reduction // *Energies*. 2021. V. 14. P. 5604. <https://doi.org/10.3390/en14185604>
9. Hone D.C., Robinson B.Y., Steytler D.C., Glyde R.W., Galsworthy J.R. Mechanism of acid neutralization by overbased colloidal additives in hydrocarbon media // *Langmuir*. 2000. V. 16. № 2. P. 340–346. <https://doi.org/10.1021/la9904354>
10. Fu J., Lu Y., Campbell C.B., Papadopoulos K.D. Acid neutralization by marine cylinder lubricants inside a heating capillary: strong/weak-stick collision mechanism // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2006. V. 45. № 16. P. 5619–5627. <https://doi.org/10.1021/ie051209u>
11. Duan Y., Rausa R., Fiaschi P., Papadopoulos K.D. Neutralization of acetic acid by automobile motor oil // *Tribol. Intern.* 2016. V. 98. P. 94–99. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2016.01.053>
12. Duan Y., Rausa R., Zhao Q., Papadopoulos K.D. Neutralization mechanism of acetic acid by overbased colloidal nanoparticles // *Tribol. Lett.* 2016. V. 64. P. 8. <https://doi.org/10.1007/s11249-016-0742-3>
13. Chen C.-Y., Papadopoulos K.D. Ethanol's effects on acid neutralization by motor oils // *Tribol. Int.* 2019. V. 132. P. 24–29. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2018.12.006>
14. Lejre K.H., Glaborg P., Christensen H., Mayer S., Kiil S. Mixed flow reactor experiments and modelling of sulfuric acid neutralization in lube oil for large two-stroke diesel engines // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2019. V. 58. № 1. P. 138–155. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b05808>
15. Lejre K.H., Glaborg P., Christensen H., Mayer S., Kiil S. Experimental investigation and mathematical modeling of the reaction between SO₂(g) and CaCO₃(s)-containing micelles in lube oil for large two-stroke marine diesel engines // *Chem. Engin. J.* 2020. V. 388. P. 124188. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124188>
16. Kjemtrup L., Cordtz R.F., Jensen M.V., Schramm J. An experimental investigation of the corrosive influence of SO₂ relative to H₂SO₄ of marine engine cylinder liners // *Lubr. Sci.* 2020. V. 32. № 3. P. 131–144. <https://doi.org/10.1002/ls.1492>
17. Бакунин В.Н., Алексанян Д.Р., Бакунина Ю.Н. Полиморфы карбоната кальция в высокощелочных присадках к маслам и в смазках (обзор) // *Ж. Прикл. химии*. 2022. Т. 95. № 4. С. 410–421. <https://doi.org/10.31857/S0044461822040016>
18. Manso J.L., Hallouis M., Martin J.M. Colloidal antiwear additives. 1. Structural study of overbased calcium

- alkylbenzene sulfonate micelles // *Colloids Surf. A: Physicochem. Engin. Asp.* 1993. V. 71. № 2. P. 123–134. [https://doi.org/10.1016/0927-7757\(93\)80336-D](https://doi.org/10.1016/0927-7757(93)80336-D)
19. Sulfonate grease improvement // Патент США № 5338467. 1994.
20. Denis R., Sivik M. Calcium sulfonate grease-making process // *NLGI Spokesman*. 2009. V. 73. № 5. P. 30–37.
21. Feigin L.A., Svergun D.I. Structure Analysis by Small-Angle X-Ray and Neutron Scattering. Plenum 1987. 321, 6624. <https://doi.org/10.1007/978-1-4757-6624-0>
22. Inoue K., Watanabe H., Nose Y. Infrared study of solubilization of carboxylic acid by alkaline earth metal salts of dinonylnaphthalenesulfonic acid in hexane // *J. Colloid Interface Sci.* 1983. V. 94. № 1. P. 229–236. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(83\)90253-9](https://doi.org/10.1016/0021-9797(83)90253-9)
23. Vagenas N.V., Gatsouli A., Kontoyannis C.G. Quantitative analysis of synthetic calcium carbonate polymorphs using FT-IR spectroscopy // *Talanta*. 2003. V. 59. № 4. P. 831–836. [https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(02\)00638-0](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(02)00638-0)
24. Delfort B., Daoudal B., Barré L. Particle size determination of (functionalized) colloidal calcium carbonate by small angle X-ray scattering – relation with antiwear properties // *Tribol. Trans.* 1999. V. 42. № 2. P. 296–302. <https://doi.org/10.1080/10402009908982220>
25. Toffolo M.B., Regev L., Dubernet S., Lefrais Y., Boaretto E. FTIR-based crystallinity assessment of aragonite-calcite mixtures in archaeological lime binders altered by diagenesis // *Minerals*. 2019. V. 9. № 2. P. 121. <https://doi.org/10.3390/min9020121>
26. Liu D., Zhang M., Zhao G., Wang, X. Tribological behavior of amorphous and crystalline overbased calcium sulfonate as additives in lithium complex grease // *Tribol. Lett.* 2012. V. 47. P. 265–273. <https://doi.org/10.1007/s11249-011-9884-5>
27. Liu D., Zhao G., Wang X. Tribological performance of lubricating greases based on calcium carbonate polymorphs under boundary lubrication condition // *Tribol. Lett.* 2012. V. 47. P. 183–194. <https://doi.org/10.1007/s11249-012-9976-x>
28. Dennis J.E.Jr., Gay D.M., Welsh R.E. Algorithm 573: NL2SOL – an adaptive nonlinear least-squares algorithm [E4] // *ACM Trans. Math. Soft.* 1981. V. 7. № 3. P. 369–383. <https://doi.org/10.1145/355958.355966>
29. Guinier A. X-Ray diffraction in crystals, imperfect crystals, and amorphous bodies. W.H. Freeman and Company, San Francisco and London, 1963. 378 p.
30. Harris F.J. On the use of windows for harmonic analysis with the discrete Fourier transform // *Proc. IEEE*. 1978. V. 66. № 1. P. 51–83. <https://doi.org/10.1109/PROC.1978.10837>
31. Tavecchi J.W., Dowding P.J., Steytler D.C., Barnes D.J., Routh A.F. Effect of water on overbased sulfonate engine oil additives // *Langmuir*. 2008. V. 24. № 8. P. 3807–3813. <https://doi.org/10.1021/la703680e>
32. Lee S.Y., O'Sullivan M., Routh A.F., Clarke S.M. Thin water layers on CaCO₃ particles dispersed in oil with added salts // *Langmuir*. 2009. V. 25. № 7. P. 3981–3984. <https://doi.org/10.1021/la802616n>
33. Du H., Steinacher M., Borca C., Huthwelker T., Murello A., Stellacci F., Amstad E. Amorphous CaCO₃: influence of the formation time on its degree of hydration and stability // *J. Amer. Chem. Soc.* 2018. V. 140. № 43. P. 14289–14299. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b08298>
34. Leukel S., Panthöfer M., Mondeshki M., Kieslich G., Wu Y., Krautwurst N., Tremel W. Trapping amorphous intermediates of carbonates – a combined total scattering and NMR study // *J. Amer. Chem. Soc.* 2018. V. 140. № 44. P. 14638–14646. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b06703>
35. Xu X., Han J.T., Kim D.H., Cho K. Two modes of transformation of amorphous calcium carbonate films in air // *J. Phys. Chem. B*. 2006. V. 110. № 6. P. 2764–2770. <https://doi.org/10.1021/jp055712w>
36. Bearchel C.A., Heyes D.M., Moreton D.J., Taylor S.E. Overbased detergent particles: experimental and molecular modelling studies // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2001. V. 3. P. 4774–4783. <https://doi.org/10.1039/B103628A>
37. Mackwood W., Muir R. Calcium sulfonate grease. One decade later // *NLGI Spokesman*. 1999. V. 63. № 5. P. 23–37.
38. Guthrie J.P. Hydrolysis of esters of oxy acids: pK_a values for strong acids; Brønsted relationship for attack of water at methyl; free energies of hydrolysis of esters of oxy acids; and a linear relationship between free energy of hydrolysis and pK_a holding over a range of 20 pK units // *Can. J. Chem.* 1978. V. 56. № 17. P. 2342–2354. <https://doi.org/10.1139/v78-385>
39. Williams R. pK_a data compiled by R. Williams. https://organicchemistrydata.org/hansreich-/resources/pka/pka_data/pka-compilation-williams.pdf