

**СЕКЦИЯ I. НЕФТЕХИМИЯ И
НЕФТЕПЕРЕРАБОТКА**

СОДЕРЖАНИЕ

У-И-1	8
У-И-2	11
У-И-3	16
У-И-4	18
У-И-5	21
У-И-6	23
У-И-7	26
У-И-8	29
У-И-9	31
У-И-10	36
У-И-11	41
У-И-12	45
У-И-13	49
У-И-14	51
У-И-15	54
У-И-16	59
У-И-17	63
У-И-18	65
У-И-19	68
У-И-20	72
У-И-21	74
У-И-22	77

Y-I-23	80
Y-I-24	82
Y-I-25	86
Y-I-26	89
Y-I-27	92
Y-I-28	94
C-I-1	96
C-I-2	98
C-I-3	101
C-I-4	104
C-I-5	106
C-I-6	110
C-I-7	113
C-I-8	116
C-I-9	118
C-I-10	120
C-I-11	125
C-I-12	127
C-I-13	131
C-I-14	135
C-I-15	140
C-I-16	142
3-I-1	147
3-I-2	149

3-I-3.....	151
3-I-4.....	155
3-I-5.....	157
3-I-6.....	159
3-I-7.....	164
3-I-8.....	169
3-I-9.....	171
3-I-10.....	175
3-I-11.....	179
3-I-12.....	181
3-I-13.....	185
3-I-14.....	188
3-I-15.....	189
3-I-16.....	194
3-I-17.....	197
3-I-18.....	198
3-I-19.....	203
3-I-20.....	205
3-I-21.....	207
3-I-22.....	209
3-I-23.....	212
3-I-24.....	214
3-I-25.....	216
3-I-26.....	219

3-I-27.....	221
3-I-28.....	224
3-I-29.....	229
3-I-30.....	231
3-I-31.....	233
3-I-32.....	238
3-I-33.....	243
3-I-34.....	247
3-I-35.....	250
3-I-36.....	255
3-I-37.....	259
3-I-38.....	265
3-I-39.....	270
3-I-40.....	273
3-I-41.....	277
3-I-42.....	280
3-I-43.....	286
3-I-44.....	288
3-I-45.....	290
3-I-46.....	295
3-I-47.....	300
3-I-48.....	305
3-I-49.....	306
3-I-50.....	308

3-I-51.....	313
3-I-52.....	318
3-I-53.....	321
3-I-54.....	328
3-I-55.....	331
3-I-56.....	333
3-I-57.....	335
3-I-58.....	337
3-I-59.....	340
3-I-60.....	342
3-I-61.....	347
3-I-62.....	349
3-I-63.....	355
3-I-64.....	359
3-I-65.....	361
3-I-66.....	366
3-I-67.....	369
3-I-68.....	373
3-I-69.....	379
3-I-70.....	382
3-I-71.....	384
3-I-72.....	387
3-I-73.....	389
3-I-74.....	391

3-I-75.....	395
3-I-76.....	397
3-I-77.....	399

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НЕФТЯНЫХ ТВЕРДЫХ ПАРАФИНОВ С ПОМОЩЬЮ БИК-СПЕКТРОСКОПИИ

Капустин В.М., Махин Д.Ю., Пронченков И.А.

RESEARCH OF THE PARAFFIN WAX PROPERTIES USING BY NEAR- INFRARED SPECTROSCOPY

РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина

E-mail: d.makhin@mail.ru

Значительное количество исследований, посвященных применению БИК-спектрометрии в нефтепереработке, уделено светлым фракциям, таким как бензин и дизельное топливо, и в меньшей степени остаточным нефтепродуктам [1-4]. Основной причиной такого различия является сложный характер взаимодействия электромагнитного излучения с нефтяными дисперсными системами, обусловленный высоким содержанием сложных структурных единиц [5].

Масляные фракции занимают промежуточное положение между светлыми и темными нефтепродуктами, поэтому в их компонентном составе в меньшей степени содержатся смолисто-асфальтеновые вещества, затрудняющие проведение фотометрического анализа. Побочным продуктом при получении базовых масел являются нефтяные твердые углеводороды, представленные нефтяными твердыми парафинами.

Проводившиеся ранее исследования свойств нефтяных парафинов с применением БИК-спектрометрии затрагивают влияние нормальных алкановых углеводородов на протекающие процессы кристаллизации в нефтяных фракциях, но не показывают полной картины взаимосвязи физико-химических свойств нефтяных твердых парафинов с его составом. При исследовании свойств нефтяных твердых парафинов особое внимание уделено следующим параметрам: вязкость кинематическая (при 100°C), температура плавления, содержание масла (%), содержание *n*-алкановых и ароматических углеводородов, которые оказывают наибольшее влияние на свойства и области применения парафинов. Использование БИК-спектрометрии в качестве альтернативного, в значительной степени более простого, менее затратного и быстрого метода, выглядит перспективным направлением исследования и прогнозирования свойства нефтяных твердых парафинов.

На рис. 1 представлено графическое отображение исследования вязкости нефтяных твердых парафинов с применения БИК-спектрометрии, показывающее сходимость между аналитическими (полученными в лаборатории) и предсказанными (прогнозируемыми) значениями.

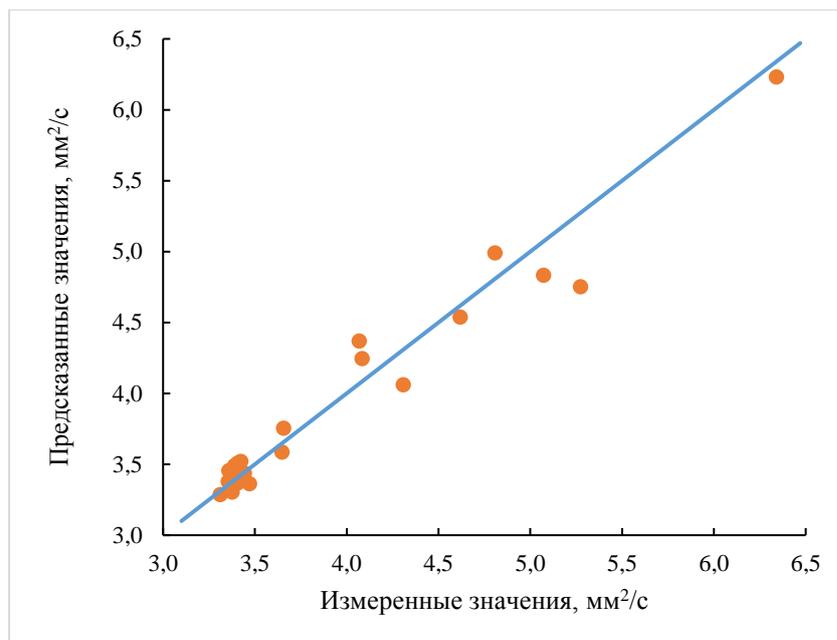


Рис. 1. График «прогноз – измерение» кинематической вязкости при 100°C

Полученные коэффициенты детерминации (0.96) и значения средней квадратичной ошибки (0.08) позволяют утверждать возможность определения физико-химических свойств твердых нефтяных углеводородов, в частности, кинематической вязкости при 100°C, посредством метода БИК-спектрометрии с высокой точностью.

Разработаны специальные калибровочные модели, позволяющие определять такие качественные показатели как кинематическая вязкость при 100°C для твердых нефтяных парафинов со значением ошибки не более 0.08, среднеквадратичной погрешностью перекрестной проверки (RMSECV) не более 0.0011 и среднеквадратичной погрешностью предсказания (RMSEP) не более 0.0009. Данный факт подтверждает возможность использования БИК-спектрометрии в качестве альтернативы стандартных методик.

Литература

1. Никулин С.Г., Зайцев Е.В., Пульдас Л.А. Вестник ТюмГУ. Физико-математическое моделирование. Нефть, газ, энергетика. 2016. №4. С. 69–79.
2. Mabood F., Al-Broumi M., Alameri S. Detection and estimation of Super premium 95 gasoline adulterations with Premium 91 gasoline using new NIR spectroscopy combined with multivariate methods. Fuel. 2017. №197. P. 388-3964.
3. Сафиева Р.З., Иванова И.В. Труды Российского государственного университета нефти и газа им. И.М. Губкина. 2014. №2. С. 67–82.

4. Fernanda, P.M., Ribeiro, G.M.G.S., Da Cruz, R.S. *Microchemical Journal*. 2006. №2. P. 201–206.

5. Филатов В.М., Сафиева Р.З., Сюняев Р.З. Научно-технический сборник вестей газовой науки. 2010. №1. С. 253–259.

**БИЦИКЛАР – ИННОВАЦИОННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ СОВМЕСТНОЙ
АРОМАТИЗАЦИИ ЛЕГКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ С МЕТАНОМ**

Ечевский Г.В.

**BICYCLAR - INNOVATIVE TECHNOLOGY FOR CO-AROMATIZATION OF
LIGHT HYDROCARBONS WITH METHANE¹**

Институт катализа им. Г.К.Борескова СО РАН, г. Новосибирск

E-mail: egv@catalysis.ru

Основные попытки реализовать процесс ароматизации легких парафиновых углеводородов были предприняты в конце 80 –х, начале 90 гг. прошлого столетия. Наиболее известной и проработанной технологией среди остальных является процесс «Циклар», совместная разработка «Бритиш Петролеум» и «Юниверсал Ойл Продактс».

Для процесса используется установка с движущимся слоем катализатора, разработка фирмы «Юниверсал Ойл Продактс», с регенерацией закоксованного катализатора вне реактора и рециркуляцией не превращенных продуктов. Для отделения водорода в этом процессе предлагается использование криогенной секции. В качестве сырья используются сжиженные нефтяные газы, в основном, пропан и бутаны. Выход ароматических углеводородов по превращенному сырью составляет 55-63 мас.% в зависимости от состава сырья. Разработчики процесса отмечали, что олефины и углеводороды C₅₊, содержащиеся в сырье, превращаются в условиях процесса на 100% и вызывают более быструю дезактивацию катализатора, чем основные компоненты сырья. Данный процесс в начале 90-х гг. прошлого столетия был доведен до опытно-промышленного уровня и затем более 10 лет был законсервирован в связи с экономической нецелесообразностью его промышленной реализации. И только в 2003 году в Катаре был пущен завод мощностью 1 млн. 300 тыс.т/год по сырью.

В Институте катализа разработана инновационная, не имеющая аналогов в мире, технология совместной ароматизации легких углеводородов с метаном БИЦИКЛАР и катализатор для ее осуществления ИК-17М. Технология БИЦИКЛАР предназначена для каталитической ароматизации попутного нефтяного газа, ШФЛУ, СПБТ, отходящих газов процессов нефтепереработки совместно с метаном с получением смеси ароматических углеводородов (бензол, толуол, ксилолы, фракция C₉₊). Проведение ароматизации легких углеводородов совместно с метаном приводит к нескольким положительным эффектам:

- увеличение парциального давления метана в сырье приводит к значительному уменьшению доли крекинга и гидрогенолиза жирных углеводородов за счет

смещения равновесия реакции метанирования влево, что приводит к увеличению выхода ароматических углеводородов в расчете на жирную компоненту сырья

- при достижении некоего оптимального соотношения метан/C₃₊ наблюдается вовлечение метана в процесс ароматизации
- наличие значительного количества метана в реакционной смеси замедляет процесс закоксования катализатора, увеличивая тем самым длительность межрегенерационного пробега и общий срок службы катализатора
- уменьшение скорости накопления кокса приводит к образованию плотного кокса равномерного состава, что приводит к значительному упрощению процесса регенерации катализатора, что также положительно влияет на срок службы последнего.

Таблица 1. Сравнительная характеристика катализаторов технологии ЦИКЛАР и БИЦИКЛАР

Показатели	Предлагаемый катализатор	Катализатор технологии Циклар
Содержание активного компонента, %	Не менее 80	Не более 70
Гранулометрический состав	Экструдаты диаметром 3 мм и длиной до 10 мм	Мелкая сфера диаметром 1.2-1.6 мм
Возможность использования в реакторах	В адиабатических с неподвижным слоем катализатора	С движущимся слоем катализатора
Регенерация катализатора	периодическая	непрерывная
Срок службы катализатора	Не менее 1,5 лет	Менее 1 года

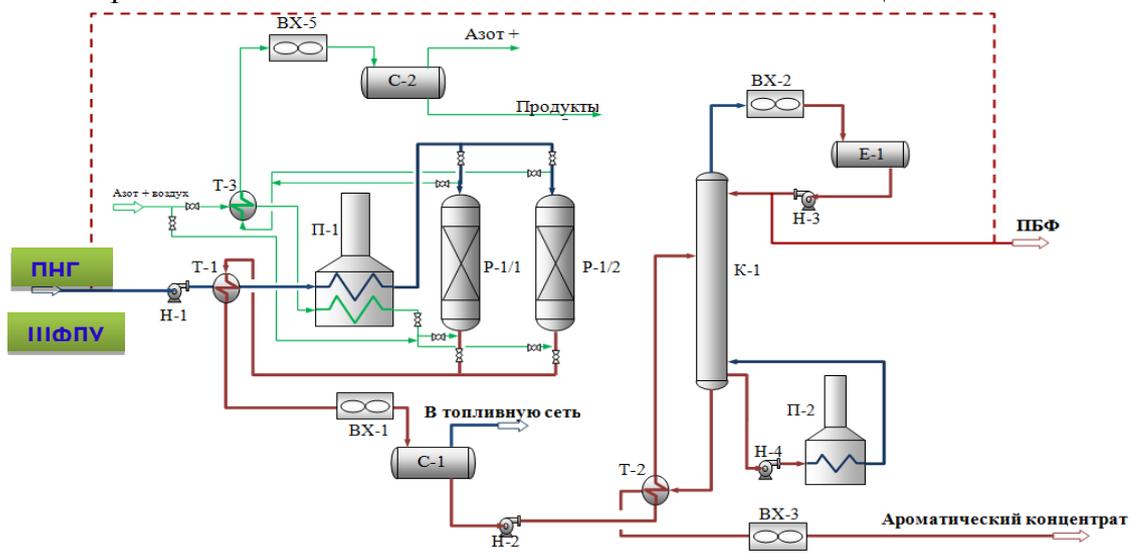
Основные технические параметры технологии:

- ✓ Эффективная проектная мощность – от 50 тыс. тонн/год по сырью.
- ✓ Средний выход концентрата ароматических углеводородов в расчете на жирную компоненту поданного сырья составляет около 70-75 мас.%, а с учетом рециркуляции до 95 мас.%. В отдельных случаях возможно вовлечение метана в процесс ароматизации
- ✓ Для ещё большего увеличения выхода ароматических углеводородов необходимо использование мембранного блока для удаления водорода из рециркулируемого сырья

- ✓ Процесс проводится в режиме со ступенчатым подъемом температуры в интервале – 490-540°C
- ✓ Давление процесса – 0.3–1.6 Мпа

Между каталитическими системами, используемыми в существующей к настоящему времени технологии Циклар и предлагаемой технологии, существует принципиальное отличие, которое и приводит к более эффективным и экономически выгодным результатам. Технология Циклар из-за быстрого закоксования цеолитного компонента реализована в варианте с движущимся слоем катализатора. Следствием этого является непрерывная регенерация катализатора. Необходимость постоянного движения катализатора по замкнутому технологическому циклу приводит к повышенным требованиям к прочностным характеристикам и сопротивлению к истираемости. Для увеличения этих показателей требуется повышенная доля связующего, а это, в свою очередь, приводит к снижению активного компонента катализатора ароматизации, следовательно, к уменьшению его удельной активности. Более того, повышенная истираемость катализатора в процессе Циклар приводит к необходимости установки на выходе из реактора пыле- и маслоулавливателей. Это становится причиной повышенной металлоемкости установки и ее удорожанию. Наконец, истираемость катализатора является причиной повышенного удельного расхода катализатора на массу произведенной продукции. Следовательно, использование движущегося слоя катализатора приводит к повышенной стоимости и сложности оборудования для обеспечения этого процесса, В предлагаемой технологии с неподвижным слоем катализатора эти недостатки полностью устранены.

Принципиальная технологическая схема технологии БИЦИКЛАР



Текущий уровень разработки технологии

- Технология и катализатор запатентованы
- Промышленное производство катализатора освоено
- Теоретические исследования, лабораторные, пилотные, опытно-промышленные испытания катализатора проведены
- Проведен полный цикл НИОКР по разработке катализатора
- Номенклатура ИК-17М внедрена в промышленном масштабе на производственных площадях ПАО «НЗХК» технологическая линия производительностью до 120 тонн в год



Технологическая линия производства катализатора ИК-17М на производственных площадях ПАО «НЗХК»

- Необходимо освоение и наладка промышленного производства катализатора на другой катализаторной фабрике с модернизацией существующей технологической линии
- Проведены опытно-промышленные испытания технологии на установке с адиабатическими реакторами мощностью 1000 т/год по продукту



Комплекс опытных установок ОАО «НИПИгазпереработка», пос. Афицкий

- Проведены полномасштабные пилотные испытания технологии БИЦИКЛАР на реакторном блоке с реакторами изотермического типа (ООО РРТ, Санкт-Петербург, для ООО «ФГ «ДОГА»).

- Длительность межрегенерационного пробега промышленного образца катализатора ИК-17М составляет в адиабатических реакторах 600 часов, в изотермических реакторах 800 часов. Срок службы катализатора составляет от 1.5 до 3 лет в зависимости от режима работы и состава сырья.
- Разработан технологический регламент на проектирование промышленной установки переработки газов дегазации конденсата мощностью 57 млн.м³/год с адиабатическими реакторами (для ООО «Севернефть-Уренгой», Новый уренгой).
- Ведутся работы по оптимизации конструкции реакторного блока технологии в ходе разработки технологического регламента на проектирование промышленной установки переработки фракции ББФ, отходящей с установки крекинга FCC, в ароматические углеводороды. Мощность установки 120 тыс. тонн в год по фракции ББФ (г. Салават, ООО «ФГ «ДОГА»)

Сводный анализ рисков для установки мощностью 120 тыс. т/год по ББФ с получением 28 тыс. т бензола, 40 тыс. т толуола 11.5 тыс. т ксилолов и 10.9 тыс. т фракции C₉₊ (сырье ББФ плюс метан – мольное отношение ББФ/метан 1/4)

Фактор	Оценка чувствительности NPV		
	Изменение фактора на, %	Изменение NPV, \$ млн.	Запас прочности фактора, %
Цены на сырье и продукцию	Минус 10%	14.1	34%
Капитальные затраты	Плюс 10%	3.4	238%
Объемы производства	Минус 10%	10.7	44%
Сроки строительства	Плюс 10%	2.6	165%

Общий показатель риска внедрения технологии: низкий

СИНТЕЗ И МЕТАТЕЗИСНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ N-ЗАМЕЩЕННЫХ НОРБОРНЕНДИКАРБОКСИИМИДОВ

Назаров И.В., Алентьев Д.А., Бермешев М.В.

SYNTHESIS AND METATHESIS POLYMERIZATION OF OPTICALLY ACTIVE N-SUBSTITUTED NORBORNENEDICARBOXYIMIDES

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

E-mail: bmv@ips.ac.ru

Разработка простых, эффективных и масштабируемых методов получения энантиомеров в настоящее время является одной из актуальных проблем фармацевтической и пищевой промышленности. Несмотря на впечатляющий прогресс в асимметричном синтезе, на сегодняшний день доминирующим методом получения оптически чистых соединений в промышленных масштабах является разделение рацемических смесей. Это связано, прежде всего, с более высокой стоимостью и большими трудностями при масштабировании асимметричного синтеза. В то же время среди методов выделения энантиомеров из рацемических смесей (преимущественная кристаллизация из растворов, кристаллизация из растворов диастереомерных солей, хроматография и кинетическое разделение), разделение энантиомеров с помощью мембран представляется одним из наиболее перспективных, т.к. обладает рядом существенных преимуществ: универсальностью, низкой стоимостью и невысокими энергозатратами, способностью к масштабированию и высокой эффективностью. В настоящей работе мы синтезировали серию оптически-активных норборненов (схема 1) и вовлекли их в метатезисную полимеризацию (схема 2) с целью получения новых полимерных мембранных материалов для разделения энантиомеров.

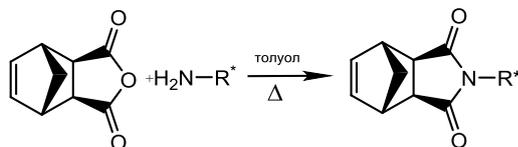


Схема 1. Получение замещенных экзо-5,6-норборнендикарбоксиимидов.

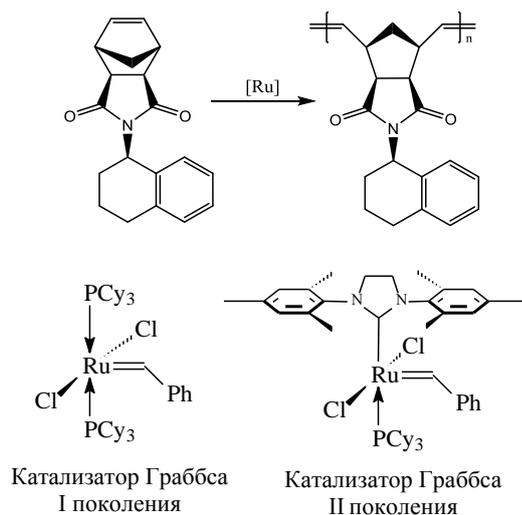


Схема 2. Метатезисная полимеризация производных норборнена.

Строение полученных соединений подтверждено с использованием современных физико-химических методов анализа. Свойства синтезированных полимеров в настоящее время изучаются.

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (РНФ, соглашение № 20-13-00428).

ОПТИМИЗАЦИЯ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА СУДОВОГО ТОПЛИВА С ЦЕЛЬЮ СНИЖЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ СЕРЫ

Капустин В.М., Чернышева Е.А., Ершов М.А., Сердюкова Е.Ю.
OPTIMIZATION OF THE COMPONENT COMPOSITION OF MARINE FUEL IN
ORDER TO REDUCE THE CONTENT OF SULFUR

РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Москва

E-mail: ymkapustin@mail.ru

Водный транспорт представляет собой инструмент развития международных торгово-экономических отношений, туризма, является неотъемлемой частью оборонных комплексов государств. Устойчивое развитие индустрии морских и речных перевозок чрезвычайно важное направление для всего мира. Мировой флот к 2019 году насчитывал в своем арсенале более 95 тысяч судов, из которых 63% составляет коммерческий флот, а остальную долю (37%) – военный флот. Совокупный дедвейт мирового флота достиг более 1.9 млрд. тонн. При этом мировое потребление судового топлива оценивается на уровне 267 млн. тонн [1].

До 1 января 2020 года судовое дистиллятное и остаточное топливо, применяемое для бункеровки, характеризовалось содержанием серы порядка 2.5-3.5 мас.% [2]. Однако, требования по содержанию сернистых соединений в судовом топливе ужесточились в связи с вступлением в действие новых правил Международной морской организации (International Maritime Organization, IMO) в соответствии с Приложением VI Международной конвенции по предотвращению загрязнения с судов (конвенция MARPOL) [3]. С января 2020 года международными организациями установлены новые нормы по содержанию серы в топливах – снижение произошло до 0.5 мас.%. Дополнительно к глобальным требованиям конвенцией MARPOL введены особые требования по содержанию серы – не более 0.1 мас.% в судовом топливе при эксплуатации судов в районах контроля за выбросами (Emission Control Areas, ECA), рис. 1. [4]

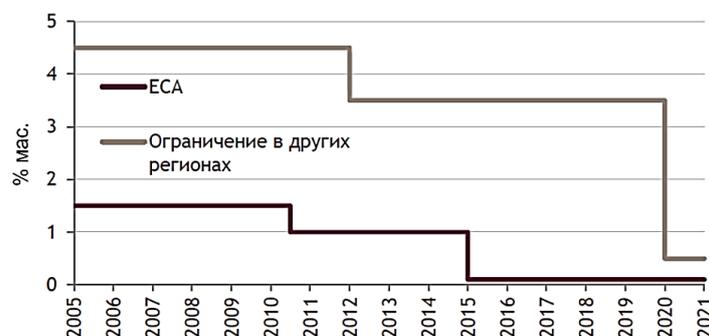


Рис. 1. График ужесточения норм по содержанию серы в судовом топливе

Требования MARPOL, вступившие в силу с 1 января 2020 году, повлекли за собой резкое сокращение содержания высокосернистых компонентов в судовых топливах, которые являлись базовыми до настоящего времени. В России 65% мазута в структуре внутреннего пользования, по состоянию на 2019 год, было направлено на производство бункеровочного топлива. Содержание высокосернистых компонентов в судовых топливах составляло: 16.3% - с серой 2-2.5 мас.%, 33.8% - с серой 2.5-3 мас.% и 33.0% - с серой 3–3.5 мас.%. Преобладание высокосернистого мазута вызвано тем, что он значительно дешевле низкосернистых дистиллятных компонентов.

Потенциально возможными решениями для соблюдения требований MARPOL по снижению серы в судовом топливе до 0.5 мас.% являются следующие варианты [5]:

1. Производство низкосернистого остаточного или смесового топлива с содержанием не более 0.1 мас.% (ULSFO) и не более 0.5 мас.% (VLSFO) судового топлива.
2. Установка системы очистки выхлопных газов (скруббера) и использование высокосернистого судового топлива (не более 3.5 мас.%) – HFO.
3. Установка оборудования, позволяющего судну работать на сжиженном природном газе (СПГ)

Скорее всего мировое сообщество пойдет по пути использования смесового топлива (по первому варианту), так как установка системы очистки выхлопных газов требует определенных технических характеристик судна, а также значительных инвестиций. Говоря о применении СПГ в качестве топлива, следует отметить слабо развитую инфраструктуру обслуживания и невысокую мощность производства.

Рассматривая производство смесового судового топлива, отвечающего требуемым нормам MARPOL, предлагается следующий потенциальный усредненный пул для производства низкосернистого судового топлива: 10% мазута с серой 3.5 мас.%, 30% - вакуумного газойля с серой 0.5 мас.% и 60% - дизельного топлива с содержанием серы 0.0001 мас.% и дистиллятного судового топлива при смешении мазут с серой 1 мас.% и дистиллятного судового топлива с серой 0.1 мас.% в соотношении 1:2. Другим способом получения низкосернистого судового топлива является гидрообессеривание тяжелых нефтяных остатков. Это дорогостоящий процесс, но на рынке сегодня присутствуют предложения мазута с содержанием серы до 0.5 мас.%. Гидроочистка мазута имеет высокую стоимость в связи с быстрым отравлением катализатора гидроочистки тяжелыми металлами – ванадием и никелем. Альтернативные виды топлива (СПГ, биотоплива) не будут иметь в ближайшее время практического значения в виду неразвитости инфраструктуры и дороговизны. В России для внутреннего водного

транспорта введение требований по сере перенесли на 2024 год, а на бункеровку по прогнозам необходимо иметь порядка 12 млн.т в год, что возможно обеспечить ресурсами российских НПЗ нефтяных компаний. Безусловно, стоимость смесового судового топлива, возрастет на 15-30% в зависимости от направления использования, что позволит увеличить инвестиции на гидрогенизационные процессы.

Заключение:

1. Повышение требований к содержанию серы в судовом топливе до 0.5 мас.% и 0.1 мас.% приведет к существенному изменению состава смесового сырья.
2. Наиболее предпочтительным окажется смесовое судовое топливо с содержанием 10% мазута с серой 3.5 мас.%, 30% - вакуумного газойля с содержанием серы 0.5 мас.% и 60% дизельного топлива с содержанием серы 10 ppm.
3. Гидрообессеривание мазута до 0.5 мас.% по сере возможно с высокими операционными затратами и большими капиталовложениями.
4. Применение скрубберов по очистке газов сгорания возможно на новых судах, но с высокими инвестиционными затратами.

Литература

1. Судостроительная промышленность России. – URL: <https://infoline.spb.ru/upload/iblock/62d/62d1e117f281662a52ae2c431a5c11c0.pdf> (дата обращения 23.11.2019).
2. Капустин В.М. Технология переработки нефти в 4-х частях. Часть первая. Первичная переработка нефти. – М.,: Колос С, 2012, 451.
3. MARPOL: Annex VI and NTC2008 with Guidelines for Implementation. – IMO, 2013.
4. FuelsEurope. – URL: https://www.fuelseurope.eu/wp-content/uploads/FuelsEurope-Statistical-Report_2019.pdf (дата обращения 26.11.2019)
5. Justin A. Savage. INSIGHT: Preparing Ships for New Fuel Rules under IMO 2020/ Justin A. Savage, Peter Whitfield, Marshall R. Morales[Электронный ресурс] – URL: https://www.sidley.com/-/media/publications/bloomberg-law_preparing-ships-for-new-fuel-rules-under-imo-2020.pdf (дата обращения 26.11.2019)

**ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ ПЛАТИНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА
ОСНОВЕ СЛОИСТЫХ ДВОЙНЫХ ГИДРОКСИДОВ ДЛЯ РЕАКЦИИ
ДЕГИДРИРОВАНИЯ ПРОПАНА**

**Леонтьева Н.Н.¹, Черепанова С.В.², Степанова Л.Н.¹,
Дроздов В.А.¹, Лавренов А.В.¹**

**STRUCTURAL FEATURES OF THE PLATINUM CATALYSTS ON THE BASE OF
LAYERED DOUBLE HYDROXIDES FOR PROPANE DEHYDROGENATION**

¹ *Центр новых химических технологий ИК СО РАН, ИК СО РАН, Омск*

E-mail: science@ihcp.ru

² *Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск*

Оксидные системы на основе слоистых двойных гидроксидов (СДГ) имеют основной характер поверхности и являются перспективными носителями платиновых катализаторов дегидрирования пропана в пропилен.

Структура СДГ близка к структуре минерала гидроталькита и состоит из положительно заряженных октаэдрических слоев, где статистически распределены катионы двух- и трехвалентных металлов, и отрицательно заряженных межслоевых пространств, где расположены анионы и молекулы воды. Простота синтеза позволяет получать СДГ различного катионного состава, тем самым изменяя свойства носителя. Наиболее изученными являются MgAl-СДГ. Введение в состав СДГ катионов галлия, позволяет увеличить селективность образования пропилена до 98-99%, по сравнению с носителем на основе MgAl-СДГ, при сохранении высокой активности и стабильности каталитического действия. Известно, что традиционно используемые алюмоплатиновые катализаторы дегидрирования проявляют низкую селективность в образовании алкенов и быстро дезактивируются, поэтому использование носителей основного типа обеспечивает высокую стабильность катализаторов в условиях дегидрирования.

Свойства катализаторов определяются не только свойствами поверхности, но также и способом закрепления платины в структуре СДГ. Возможность варьировать способы закрепления активного компонента для СДГ связана со структурными особенностями самого материала: оксид, полученный в интервале температур 350-700°C, восстанавливает слоистую структуру при контакте с водой или водными растворами (ОН-форма). Во многом это свойство обусловлено катионным составом, а, следовательно, и структурой оксида. Введение анионов платины возможно как при непосредственном контакте оксида с платиносодержащим раствором, так и сорбцией анионов на ОН-форме ($t_{\text{прокал.}}=550^{\circ}\text{C}$) из избытка раствора. Такие способы закрепления способны обеспечить максимальное взаимодействие платины с носителем на стадии окислительных и восстановительных термообработок в ходе синтеза катализатора.

В результате проведенных исследований было установлено, что структура оксидного носителя шпинелеподобна и содержит дефекты по всем трем кристаллографическим направлениям. При минимальном содержании галлия (молярная доля $Ga^{3+}=0.33$) гидратация оксидной фазы в воде приводит к полной реконструкции исходной слоистой структуры. Именно такой характер дефектной структуры оксидной фазы оказывает значительное влияние на способность к восстановлению исходной слоистой структуры при контакте с водой.

В рамках данной работы будут представлены результаты исследования кристаллической структуры не только гидроксидного (исходный СДГ, ОН-форма) и оксидного предшественников катализатора дегидрирования пропана на основе MgGa-СДГ, но и образцов после введения платины двумя разными способами: сорбция на ОН-форме из избытка раствора (1) и реконструкция оксида непосредственно в растворе, содержащем анионы платины (2).

Основной метод исследования в работе – это метод рентгеновской дифракции, который позволяет определить локализацию анионов: при закреплении анионов в межслоевом пространстве наблюдается смещение базальных рефлексов в ту или иную сторону в зависимости от размеров этих анионов.

Дополнительно будут представлены результаты исследования процесса формирования оксида до и после нанесения платины с применением метода *in situ* терморентгенографии. Результаты терморентгенографических исследований исходных образцов СДГ показали наличие метастабильной дегидратированной фазы при $t=200^{\circ}C$, структура которой является слоистой и смещения слоев в результате удаления молекул воды и изменения симметрии карбонат анионов приводят к формированию дефектов упаковки и возникновению небольшой доли турбостратного разупорядочения. Введение платины в структуру слоистого предшественника в значительной степени влияет на фазовые и структурные изменения при терморазложении.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и Высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011890076-8).

**ПОДГОТОВКА СЫРЬЯ ДЛЯ ЭФФЕКТИВНОГО ПРОВЕДЕНИЯ РЕАКЦИИ
АЛКИЛИРОВАНИЯ ИЗОБУТАНА БУТИЛЕНАМИ НА ЦЕОЛИТНЫХ
КАТАЛИЗАТОРАХ**

Сайтов З.А., Герзелиев И.М., Максимов А.Л.

**PREPARATION OF RAW MATERIALS FOR THE EFFECTIVE
IMPLEMENTATION OF THE ALKYLATION REACTION ISOBUTANE WITH
BUTYLENES ON ZEOLITE CATALYSTS**

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

E-mail: saitov@ips.ac.ru

Цеолиты, благодаря их специфическим свойствам (определенная микропористая структура, наличие кислотности) по классу экологической безопасности и технико-экономическим показателям могут в перспективе заменить коррозионно-активные и токсичные промышленные катализаторы алкилирования изобутана олефинами, как серная и фтористоводородная кислоты [1, 2]. Однако цеолитные катализаторы крайне требовательны к наличию определенных примесей в сырье, обладающих высокой дезактивирующей активностью (серу-, азот-, арсенит-содержащие соединения). Для реакции алкилирования изобутана олефинами нежелательными соединениями являются также диеновые и ацетиленовые углеводороды, и в частности, дивинил.

В докладе приведены результаты исследований по алкилированию изобутана бутан-бутиленовой фракции (ББФ) установки каталитического крекинга до и после удаления дивинила методом селективного гидрирования на проточной установке с загрузкой 40 см³ палладийсодержащего катализатора (МА-15), после адсорбционной очистки от серо-, азот-, кислородсодержащих соединений. Условия реакции: температура 35-50⁰С, давление 0.7 МПа, объемная скорость подачи сырья 1-1.5 ч⁻¹, объемная скорость подачи водорода до 4 ч⁻¹.

Из экспериментальных данных следует, что целевой реакции селективного гидрирования дивинила (его концентрация в составе ББФ снижается с 300 ppm до 40 ppm) сопутствуют побочные, которые ведут к изменениям компонентного состава бутан-бутиленовой фракции (рис. 1). Наблюдается превращение бутена-1 преимущественно в *транс*-бутен-2 и некоторое повышение концентрации *n*-бутана. Общая концентрация бутиленов практически не изменяется.

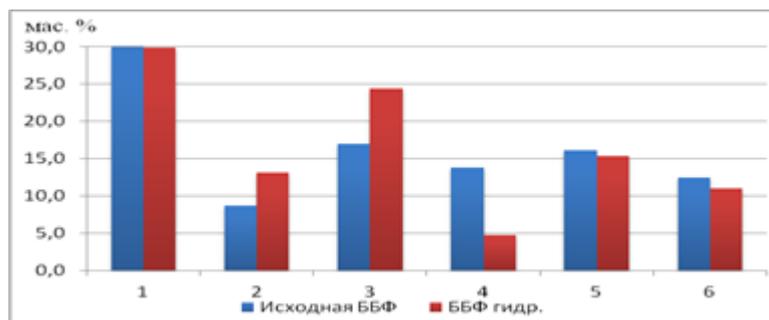


Рис.1. Компонентный состав фракции С₄-С₅ в составе ББФ до и после гидрирования (1- изобутан; 2 - *n*-бутан; 3 - *транс*-бутен-2; 4 - бутен-1; 5 - изобутен; 6 - *цис*-бутен-2.)

Алкилирование изобутана бутиленами проводили на пилотной непрерывно действующей установке с загрузкой катализатора 0,1 л, при температуре 80÷85⁰С, давлении 1.2÷1.5 МПа, отношении изобутан:бутилены в сырье 10:1, объемной скорости подачи по олефинам 0.15 ч⁻¹ и длительностью подачи сырья 24 часа.

При использовании гидрированного сырья, возрастает выход алкилата (рис. 2),

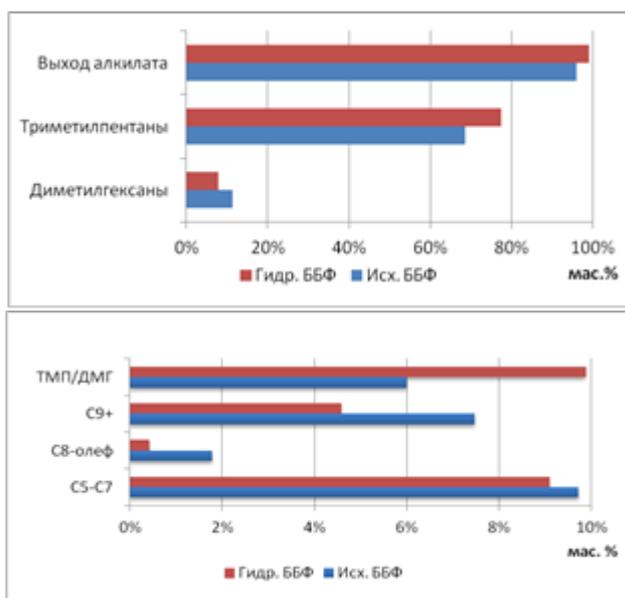


Рис.2. Выход алкилата и компонентный состав алкилата при алкилировании изобутана ББФ до и после гидрирования

существенно увеличивается содержание триметилпентанов во фракции углеводородов С₈ (на 10%), наряду с этим доля олефинов С₈ и выход фракции С₉+ значительно снижаются в сравнении с составом продуктов реакции алкилирования негидрированного сырья. Содержание углеводородов С₅-С₇ остается практически на прежнем уровне. Увеличение (на 64%) соотношения триметилпентанов к диметилгексанам (ТМП/ДМГ), указывает на повышение селективности образования триметилпентанов. Следовательно, важна также и изомеризирующая способность катализатора селективного гидрирования

бутена-1 (ответственного за образование диметилгексанов и фракции C₉+) в *транс*-бутен-2; реакция последнего с изобутаном приводит к образованию преимущественно триметилпентанов. Дивинил, даже в сравнительно небольших количествах, ввиду своей более высокой реакционной способности конкурентно необратимо адсорбируется на активных центрах катализатора. Доля активированного изобутана на поверхности катализатора снижается, что приводит к возрастанию роли реакции олигомеризации бутиленов и последующей дезактивации катализатора. Достижение высоких результатов по выходу и качеству алкилата и селективности работы цеолитного катализатора алкилирования изобутана бутиленами возможно лишь при использовании сырья, тщательно очищенного от дезактивирующих примесей, в частности дивинила.

Литература

1. Feller A., Lercher J.A. Adv. Catal. 2004. Vol. 48. P. 229.
2. Герзелиев И.М., Темникова В.А., Сайтов З.А., Асылбаев Д.А., Басханова М.Н. Синтез перспективного для промышленного процесса катализатора алкилирования изобутана бутиленами. Наногетерогенный катализ. 2020. Том 5. № 2. С. 156-161.

**ДИСПЕРСНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ СУЛЬФИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ
МЕТАЛЛОВ ДЛЯ ГИДРОПРЕВРАЩЕНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ И
СЕРООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В УСЛОВИЯХ РЕАКЦИИ ВОДЯНОГО
ГАЗА: ВЛИЯНИЕ ТИПА ПРЕКУРСОРА НА АКТИВНОСТЬ СИСТЕМ**

Байгильдин И.Г.¹, Вутолкина А.В.¹, Максимов А.Л.^{1,2}, Караханов Э.А.¹

**DISPERSED TRANSITION METAL SULFIDE CATALYSTS FOR
HYDROCONVERSION OF AROMATICS AND ORGANOSULFUR COMPOUNDS
UNDER WATER GAS SHIFT CONDITIONS: THE INFLUENCE OF
PRECURSORS ON CATALYTIC ACTIVITY**

¹ *Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва*

E-mail: i.baygildin@bk.ru

² *Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН, Москва*

Преимуществом катализаторов без носителя, распределенных в углеводородной среде, в сравнении с традиционными системами на основе оксида алюминия и цеолитов является высокое содержание активной фазы. Применение таких систем позволяет исключить влияние стерических и диффузионных ограничений, а также процессов массопереноса. Каталитические системы без носителя менее подвержены дезактивации за счет доступности активных сульфидных центров, на которых происходит быстрое связывание предшественников кокса и гидрирование, за счет чего предотвращается их полимеризация и поликонденсация [1]. Химическая природа, активность и стоимость дисперсных катализаторов являются ключевыми факторами для оптимизации гидропроцессов с их участием.

В большинстве случаев катализаторы без носителя получают путем прямого диспергирования прекурсоров металлов в реакционной среде при повышенной температуре и атмосферном давлении, после чего полученный катализатор в оксидной форме подвергается осернению. Перспективным способом получения сульфидных катализаторов без носителя является высокотемпературное (при температуре выше 300°C) разложение-сульфидирование прекурсоров металлов в присутствии осерняющего агента. Такой способ позволяет получать стабильные дисперсные частицы с высоким содержанием активной фазы непосредственно в реакционной среде [2-5]. В качестве прекурсоров металлов могут использоваться их масло- или водо-растворимые соли. При этом состав катализатора, его текстурные параметры и геометрические характеристики активного компонента определяются условиями процесса, а также природой и соотношением реагентов. Так, дисперсность катализатора можно контролировать путем выбора прекурсора, растворимость которого в углеводородном сырье оказывает влияние на размер частиц катализатора, и условий его разложения [6].

В рамках данного исследования было изучено влияние типа прекурсоров металлов на активность катализаторов без носителя, образующихся *in situ* в реакционной среде, в гидропревращении ароматических и сероорганических соединений в условиях реакции водяного газа. Формирование активной фазы катализаторов происходило непосредственно в реакционной среде, представляющей собой эмульсию вода-масло, содержащей субстрат и элементарную серу, под давлением монооксида углерода, взаимодействие которого с водой обеспечивает образование водорода *in situ*.

Было установлено, что способ, основанный на высокотемпературном разложении как масло-, так и водорастворимых солей металлов в присутствии сульфидирующего агента, обеспечивает получение высокодисперсных наноразмерных катализаторов с высоким содержанием сульфидной фазы (рис. 1). При этом на ее состав и структуру оказывают влияние, главным образом, тип используемого прекурсора и состав реакционной среды, в то время как температура, в конечном итоге, значима лишь с точки зрения активности каталитических систем и наличия термодинамических и кинетических ограничений для реакции водяного газа и гидрирования ароматических соединений.

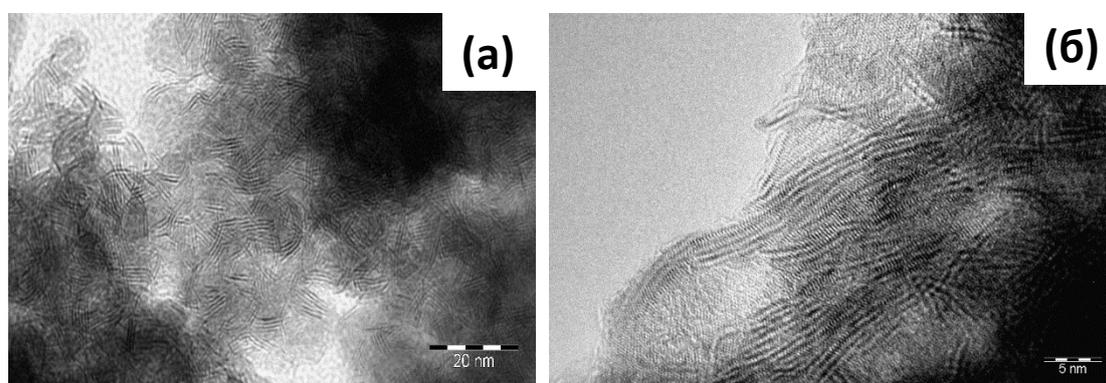


Рис. 1. Микрофотографии ПЭМ Ni-Mo-сульфидных катализаторов без носителя, полученных из водно-масляных эмульсий *in situ* в ходе высокотемпературного разложения масло- (а) и водорастворимых (б) солей металлов в присутствии сульфидирующего агента под давлением CO в присутствии H₂O. Условия реакции: $p(\text{CO})=5 \text{ МПа}$, $\omega(\text{H}_2\text{O}) = 20 \text{ мас.}\%$, $\text{CO}:\text{H}_2\text{O}=2.0 \text{ (мольн.)}$, (а) $T = 380^\circ\text{C}$, $t = 6 \text{ ч}$, (б) $T=400^\circ\text{C}$, $t = 8 \text{ ч}$, $\omega(\text{SPAN-80})=4 \text{ мас.}\%$.

Показано, что в случае использования водорастворимых прекурсоров целесообразно применение стабилизатора обратных эмульсий, оптимальное содержание которого составляет 4 мас.%. Наибольшую активность обладают Ni-Mo системы, а максимальные конверсии ароматических и сероорганических субстратов достигаются

при температурах 380-420°C, мольном соотношении CO:H₂O=1.5-2.0 (содержание воды в системе 20 мас.%) и давлении CO=5 МПа. Так, при гидрировании бензотиофена и дибензотиофена, наибольшую активность Ni-Мо сульфидные катализаторы проявляют при температуре 420°C (рис. 2).

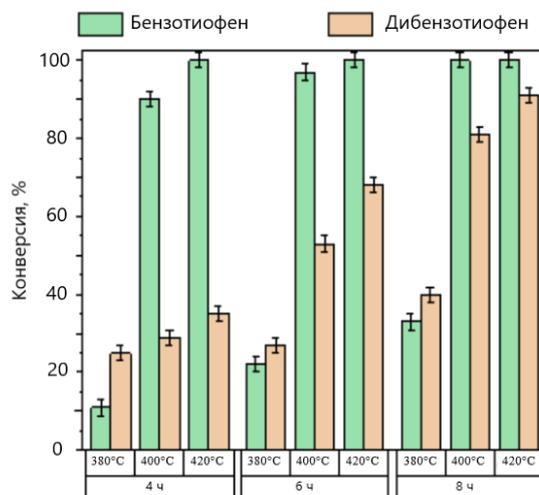


Рис 2. Конверсии бензотиофена и дибензотиофена при гидрировании в системе CO/H₂O с использованием водорастворимых прекурсоров. Условия реакций: $p(\text{CO}) = 5 \text{ МПа}$, $\omega(\text{H}_2\text{O}) = 20 \text{ мас.}\%$, $\omega(\text{субстрат}) = 10 \text{ мас.}\%$.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-79-10140, <https://rscf.ru/project/21-79-10140/>.

Литература

1. Nguyen M. T., Nguyen N. T., Cho J., Park C., Park S., Jung J., Lee C. W. Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 2016. Vol. 43. P. 1.
2. Zhang S., Liu D., Deng W., Que G. Energy & Fuels. 2007. Vol. 21. № 6. P. 3057.
3. Vutolkina A.V., Makhmutov D. F., Zanina A. V., Maximov A. L., Kopitsin D. S., Glotov A. P., Egazar'yants S. V., Karakhanov E. A. Petroleum Chemistry. 2018, V. 58, P. 1227.
4. Vutolkina A. V., Makhmutov D. F., Zanina A. V., Maximov A. L., Glotov A. P., Sinikova N. A., Karakhanov E. A. Petroleum Chemistry. 2018, V. 58, pp. 528-534.
5. Vutolkina A., Glotov A., Baygildin I., Akopyan A., Talanova M., Terenina M., Maximov A., Karakhanov E. Pure and applied chemistry. 2020. Ahead of Print.
6. Soto-Puente M., Del Valle M., Flores-Aquino E., Avalos-Borja M., Fuentes S., Cruz-Reyes Catalysis Letters. 2007. V. 113. № 3. P. 170.

СИНТЕЗ И ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПРОИЗВОДНЫХ 5-НОРБОРНЕН-2-МЕТАНОЛА

Алентьев Д.А.^{1,2}, Зарезин Д.П.¹, Никифоров Р.Ю.¹, Белов Н.А.¹, Бермешев М.В.¹
SYNTHESIS AND POLYMERIZATION OF 5-NORBORNENE-2-METHANOL DERIVATIVES

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

E-mail: d.alentiev@ips.ac.ru

² *Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва*

Замещённые полинорборнены являются привлекательными объектами для макромолекулярного дизайна полимеров различного назначения, включая газоразделительные мембраны, что обусловлено двумя факторами. Во-первых, замещённые норборнены просты в синтезе, обладают высокой полимеризационной активностью и способны вступать в полимеризацию по различным механизмам, что позволяет синтезировать широкий круг полимеров на их основе. Во-вторых, были синтезированы полинорборнены, содержащие в боковой кремнийорганические [1,2], углеводородные [3], полициклические [4] заместители, которые показали интересные газотранспортные свойства: высокий уровень газопроницаемости, высокие селективности разделения углеводородов и CO₂/N₂ и т.д. Недавно было показано, что наличие в боковой цепи полинорборненов фрагментов Si–O–C и C–O–C способствует увеличению коэффициентов диффузии CO₂ и, в свою очередь, селективностей разделения CO₂/N₂ и CO₂/CH₄ [5,6]. Исходя из этого, интерес вызывает синтез и исследование газотранспортных свойств полинорборненов, содержащих простые эфирные фрагменты.

На основе коммерчески доступного 5-норборнен-2-метанола была синтезирована серия мономеров, содержащих различные заместители с простыми эфирными фрагментами: алкокси-группы, 2-алкокси-этильные группы, остатки эфиров глицерина (схема 1). Для синтеза мономеров была применена реакция Вильямсона.

Для синтезированных мономеров была исследована метатезисная и аддитивная полимеризация. Метатезисную полимеризацию осуществляли в присутствии катализатора Граббса первого поколения. Для аддитивной полимеризации применяли одно-, двух- и трёхкомпонентные каталитические системы на основе комплексов Pd, Ni.

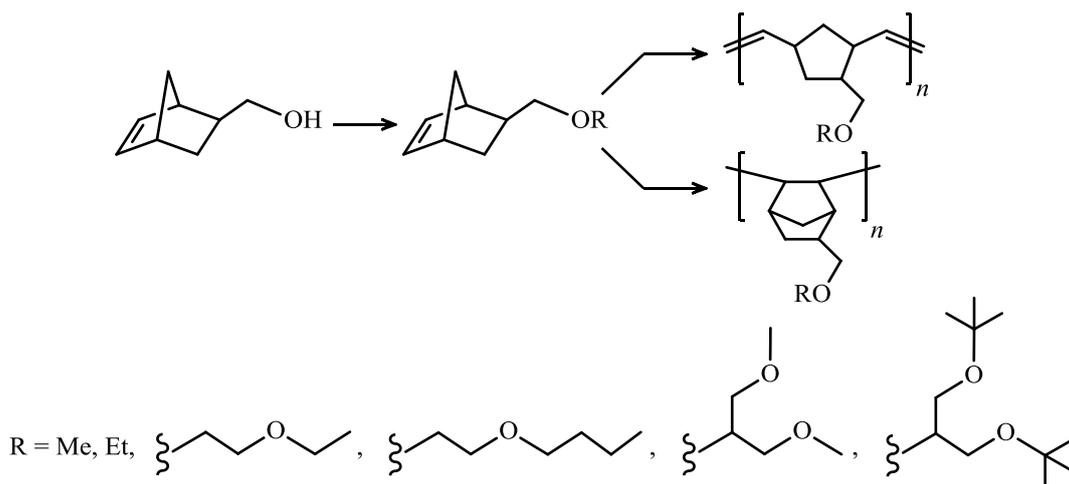


Схема. 1. Синтез полимеров на основе производных 5-норборнен-2-метанола.

В работе будут представлены газотранспортные свойства ряда синтезированных полимеров.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 19-33-60035).

Литература

1. Alentiev D.A., Egorova E.S., Bermeshev M. V., et al. J. Mater. Chem. A 2018. Vol. 6. P. 19393-19408.
2. Chapala P.P., Bermeshev M. V., Starannikova L.E., et al. Macromolecules 2015. Vol. 48. P. 8055–8061.
3. Wozniak A.I., Bermesheva E. V., Gavrilova N.N., et al. Macromol. Chem. Phys. 2018. Vol. 219. P. 1–10.
4. He Y.; Benedetti F.M., Lin S., et al. Adv. Mater. 2019. Vol. 31. P. 1–8.
5. Maroon C.R., Townsend J., Higgins M.A., et al. J. Memb. Sci. 2020. Vol. 595. P. 117532
6. Higgins M.A., Maroon C.R., Townsend J., et al. J. Polym. Sci. 2020. P. 1–10.

ВАНАДИЙ И НИКЕЛЬ В СМОЛАХ ТЯЖЕЛЫХ ВЫСОКОСЕРНИСТЫХ НЕФТЕЙ

Абилова Г.Р., Тазеева Э.Г., Якубова С.Г., Милордов Д.В., Якубов М.Р.

VANADIUM AND NICKEL IN THE RESINS OF HEAVY HIGH SULFUR OILS

Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение «Федерального исследовательского центра «Казанский научный центр Российской академии наук», Казань

E-mail: abiliti7@yandex.ru

В настоящее время в общем балансе нефтедобычи наблюдается неуклонное увеличение доли нетрадиционной нефти, к которой относится и тяжелая нефть (ТН) [1]. В отличие от маловязких традиционных нефтей для ТН характерно повышенное содержание смолисто-асфальтеновых веществ (САВ), которое может достигать суммарно 50 мас.% и более. Смолы доминируют в компонентном составе ТН, и их содержание может достигать 35 мас.% и более. Высокая доля смол и асфальтенов в ТН является основной причиной их повышенной вязкости, а также в большинстве случаев и высокого содержания нежелательных гетероатомных (S, N, O) и металлосодержащих (преимущественно V и Ni) соединений. Для освоения такого углеводородного сырья необходимо использование более затратных технологий на всех стадиях добычи, транспортировки и переработки. Ванадий в нефтях представлен в виде катиона ванадила VO^{2+} , и никель – в виде катиона Ni^{2+} , которые координируются с порфиринами и их тетрапиррольными аналогами [2]. Поэтому тяжелая нефть с повышенным содержанием металлов может рассматриваться в качестве источника природных порфиринов. Металлопорфирины могут использоваться в качестве основы для различных катализаторов, красителей, фармакологических препаратов и органических полупроводников. До настоящего времени информация по распределению ванадия, никеля и соответствующих металлокомплексов в нефтяных смолах имеет разрозненный и несистемный характер, что не позволяет рассматривать тяжелое нефтяное сырье для получения ценных химических продуктов. Для установления особенностей распределения ванадия и никеля в смолах высокосернистых ТН проведено исследование на примере нефтей различных отложений месторождений Татарстана и Самарской области (табл. 1).

Ранее, для ТН были выявлены две более однородные по содержанию ванадия и никеля группы объектов [3]. В первую группу с высоким содержанием ванадия (0.041-0.165 мас.%) входят нефти каменноугольных отложений. А во вторую группу с низким содержанием ванадия (0.009-0.047 мас.%) – нефти пермских отложений. Основным

фактором, влияющим на различие состава и свойств ТН различных групп, является отличие в окислительно-восстановительной обстановке в залежи в процессе их формирования. Как и в нефтях, в смолах содержание ванадия значительно выше содержания никеля. Так, для смол ТН карбоновых отложений содержание ванадия в 9–20 раз больше содержания никеля. В то же время для смол ТН пермских отложений содержание ванадия в 2–11 раз больше содержания никеля.

Таблица 1. Плотность и состав тяжелых нефтей

№ п/п	Месторождение	Плотность, г/см ³	Содержание S, мас.%	Содержание, мас.%			
				Фракции и н.к.-200°С	Масла	Смола	Асфальтены
Карбоновые отложения							
1	Аделяковское	0.936	4.05	6.7	63.0	21.9	8.4
2	Казаковское	0.936	3.87	8.0	45.3	35.7	11.0
3	Майоровское	0.931	3.96	4.0	47.3	37.0	11.7
4	Юганское	0.922	3.99	7.7	53.8	33.2	5.3
Пермские отложения							
5	Ашальчинское	0.973	7.91	2.5	55.4	36.6	5.5
6	Горское	0.992	5.30	1.3	42.8	34.7	21.2
7	Екатериновско	0.972	4.44	3.1	48.8	35.0	13.1
8	Мордово-Кармальское	0.962	4.23	7.7	53.9	32.5	5.9

Для выявления особенностей распределения ванадия и никеля во фракциях смол, их фракционировали методом колоночной хроматографии на бензольные (R₁) и спирто-бензольные смолы (R₂). Для всех исследованных ТН, независимо от принадлежности к группам, наблюдается единая тенденция: выход бензольных смол больше выхода спирто-бензольных смол. При сравнении распределения ванадия и никеля по фракциям смол выявлено, что концентрирование металлов и ванадилпорфиринов (ВП) происходит преимущественно в бензольных смолах (R₁) (табл. 2, рис. 1).

Таблица 2. Содержание ванадия и никеля во фракциях (R₁, R₂) смол

№	Месторождение	Содержание, мас.%			
		R ₁		R ₂	
		V	Ni	V	Ni
Карбоновые отложения					

1	Аделяковское	0.160	0.0120	0.058	0.0059
2	Казаковское	0.150	0.0068	0.056	0.0034
3	Майоровское	0.119	0.0092	0.088	0.0072
4	Юганское	0.140	0.0120	0.087	0.0081
Пермские отложения					
5	Ашальчинское	0.054	0.0056	0.031	0.0035
6	Горское	0.055	0.0040	0.025	0.0026
7	Екатериновское	0.038	0.0045	0.023	0.0032
8	Мордово-Кармальское	0.029	0.0050	0.021	0.0039

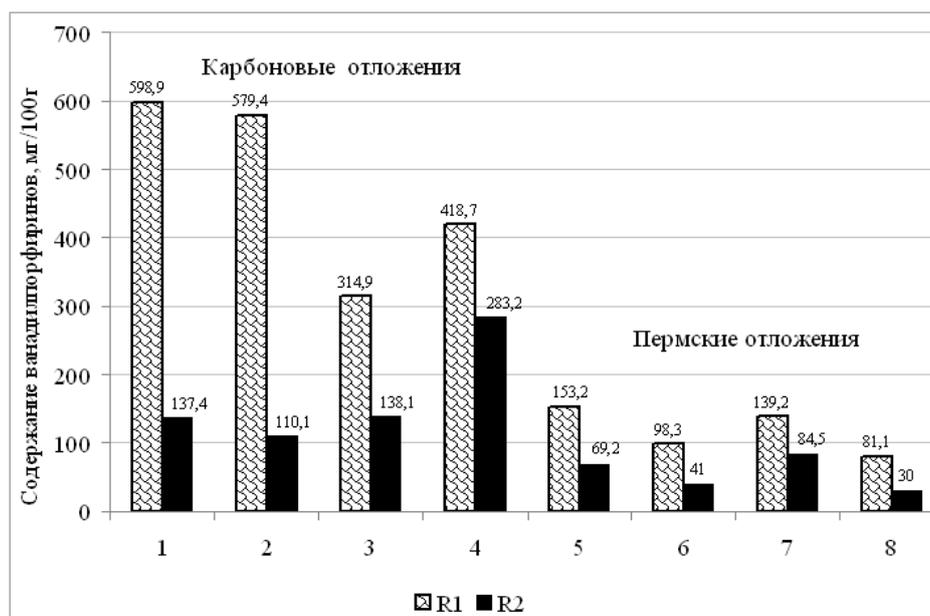


Рис. 1. Содержание ванадилпорфиринов во фракциях (R₁, R₂) смол

Содержание ВП в смолах и их фракциях определяли методом оптической спектроскопии на спектрофотометре PE-5400 UV Spectrophotometer в диапазоне от 270 до 650 нм. По соотношению интенсивности полос поглощения (п.п.) $K=\alpha/\beta$ (рисунок 2) в спектрах можно определить преобладающий тип ВП в смолах и их фракциях. Максимум поглощения ВП в спектрах наблюдается в области 570 нм (α -полоса) и 530 нм (β -полоса).

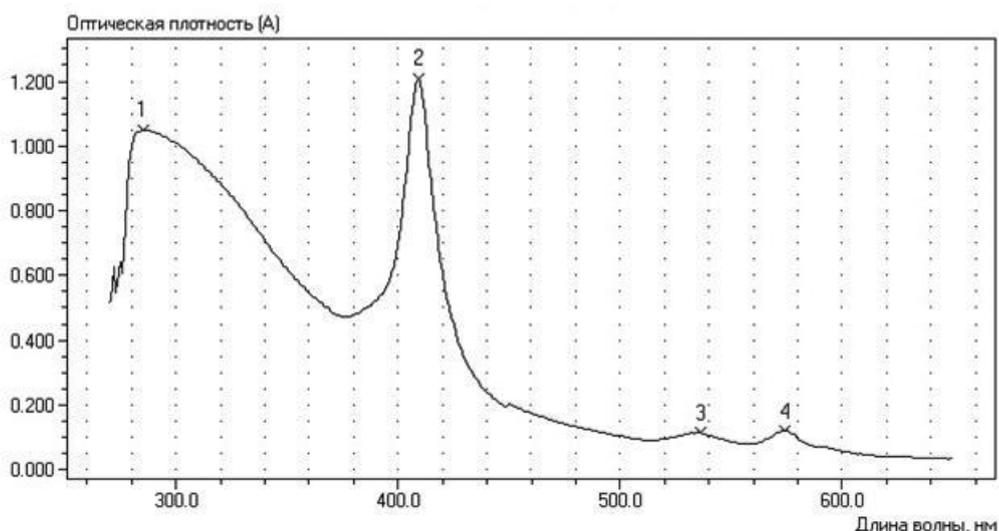


Рис. 2. Спектр оптического поглощения смол

Известно [4], что до значений 1,3 (Зона 3) преобладающими являются (ДФЭП), от 1.3 до 2.0 – порфирины смешанного типа: ДФЭП и этиопорфирины (Зона 2), а выше 2.0 – этиопорфирины (Зона 1) (рис. 3).

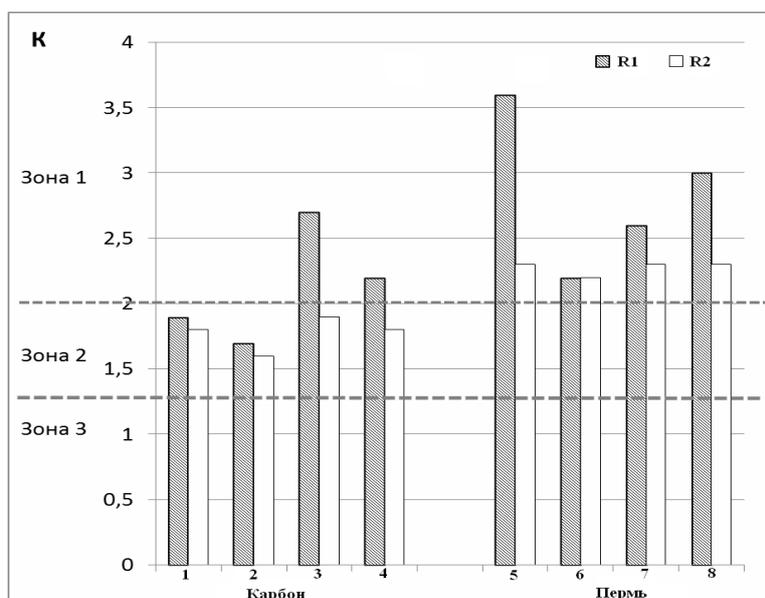


Рис. 3. Значения показателя К для фракций смол (R₁, R₂) для исследованных ТН

По соотношению интенсивности п.п. было определено, что для бензольных смол значения показателя К выше, чем для спирто-бензольных смол во всех исследованных ТН. Было установлено, что в составе бензольных и спирто-бензольных смол ТН пермских отложений преобладают порфирины этио-типа. В составе смол ТН карбоновых отложений содержится смесь порфиринов ДФЭП- и этио-типа. Таким образом, с учетом более высокого выхода фракции бензольных смол, ванадий, никель и ВП

преимущественно концентрируются в составе данной фракции. На основе спектров поглощения, полученных с помощью оптической спектроскопии, установлено, что основным типом ванадилпорфиринов для фракций смол ТН пермских отложений является этио-тип. Во фракциях смол ТН карбоновых отложений присутствуют ванадилпорфирины ДФЭП-типа.

Работа выполнена за счет средств Российского Научного Фонда (Соглашение № 19-13-00089).

Литература

1. Speight J.G. Heavy oil recovery and upgrading. Gulf Professional Publishing. 2013. 839 p.
2. Mironov N.A., Milordov D.V., Abilova G.R., Yakubova S.G, Yakubova M.R. Petroleum Chemistry. 2019. Vol. 59. P. 1077.
3. Yakubov M.R., Sinyashin K.O., Abilova G.R., Tazeeva E.G., Milordov D.V., Yakubova S.G., Borisov D.N., Gryaznov P.I., Mironov N.A., Borisova Y.Y. Petroleum Chemistry. 2017. Vol. 57. № 10. P. 849.
4. Dolphin D. The porphyrins V1: structure and synthesis, part 1. Academic Press. 1978. 664 p.

**ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ *IN SITU* NI-W СУЛЬФИДНЫХ
КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ЗАРОДЫШЕЙ И
ВЫСОКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ЦЕОЛИТОВ ZSM-5 В РЕАКЦИИ
ГИДРОКРЕКИНГА 1-МЕТИЛНАФТАЛИНА**

Остроумова В.А., Северина В.А., Максимов А.Л.

**APPLICATION OF Ni-W SULFIDE CATALYSTS PREPARED *IN SITU* FROM
EMBRYONIC AND HIGHLY CRYSTALLINE ZSM-5 ZEOLITES IN
HYDROCRACKING REACTION OF 1-METHYLNAPHTHALENE**

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

E-mail: severina@ips.ac.ru

Цеолит ZSM-5, синтетически полученный в 1975 г., используется в реакциях каталитического крекинга, каталитическом риформинге, реакциях превращения метанола в различные углеводороды. Однако в таких реакциях четко выраженная микропористая структура цеолита существенно ограничивает диффузию молекул крупных размеров, так как прекурсоры кокса блокируют кислотные центры и микропоры в решетке цеолита ZSM-5. Одним из способов решения проблемы диффузионных ограничений является увеличение его площади поверхности. В результате уменьшения размера кристалла до 10–20 нм площадь внешней поверхности цеолита составляет около 250 м²/г. Такие наноразмерные цеолиты ZSM-5 существенно улучшают массоперенос молекул небольшого размера, но большая часть активных центров все же остается недоступной для молекул, размер которых превышает внешнее отверстие поры [1].

Одним из методов увеличения площади поверхности является синтез эмбриональных частиц, составляющих основу зародышей цеолита ZSM-5. Такие частицы цеолита ZSM-5 не обладают дальним порядком в расположении атомов в решетке, размер кристаллов составляет менее 100 нм, а структура доступна для молекул крупных размеров за счет более открытых микропор [2, 3].

Для сравнения были синтезированы образцы высококристаллического цеолита ZSM-5 и эмбриональных частиц зародышей цеолита ZSM-5 с соотношениями SiO₂/Al₂O₃ = 50, 100, 200 и 400 в реакционной смеси.

Степень кристалличности, рассчитанная по методу Руланда, для образца ZSM-5-50 составляет практически 100%, ZSM-5-100 – 72%, ZSM-5-200 – 93%, ZSM-5-400 – 98% (рис. 1а). Эмбриональные частицы зародышей цеолитов ZSM-5 имеют едва различимые рефлексы на дифрактограмме ввиду их малого размера (несколько нм). На дифрактограмме присутствуют рефлексы, соответствующие цеолиту ZSM-5 (рис. 1б).

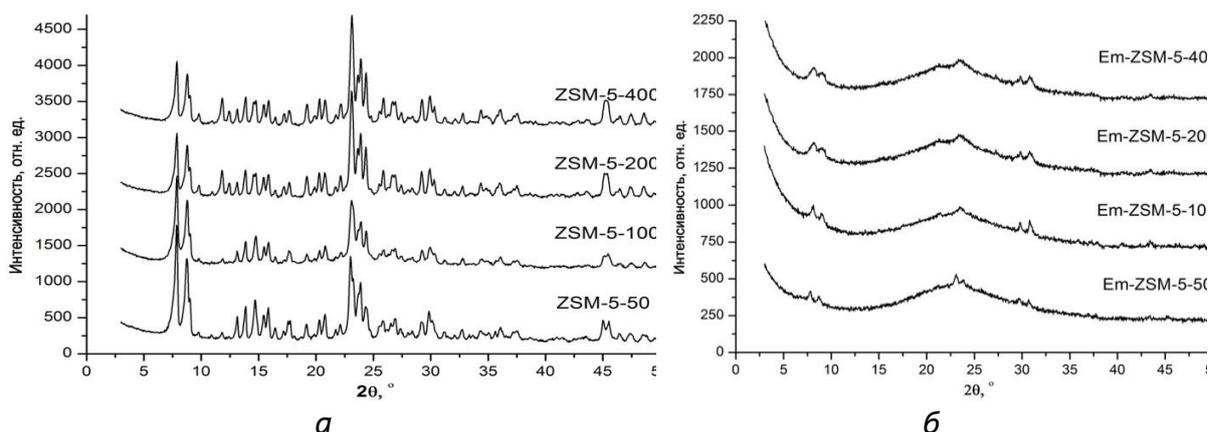


Рис. 1. Дифрактограммы а – образцов цеолитов ZSM-5, б – образцов эмбриональных частиц зародышей цеолитов ZSM-5.

Для образцов цеолитов ZSM-5 с увеличением соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ характерны более высокие площади поверхности и объемы микропор. Для эмбриональных частиц цеолитов Em-ZSM-5 свойственны существенно большие объемы мезопор и удельные площади поверхности по сравнению с цеолитами ZSM-5 (табл. 1). Как видно из табл. 1, площадь поверхности эмбриональных частиц зародышей цеолитов Em-ZSM-5-50 и Em-ZSM-5-100 существенно выше по сравнению с площадью поверхности их высококристаллических аналогов.

Таблица 1. Текстульные характеристики эмбриональных частиц зародышей цеолитов ZSM-5 и цеолитов ZSM-5.

Образец	$S_{\text{БЭТ}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$S_{\text{внеш.}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_{\text{микро}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$V_{\text{мезо}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$V_{\text{пор общ.}}, \text{ см}^3/\text{г}$
Em ZSM-5-50	607	595	0.00	0.40	0.40
Em ZSM-5-100	543	359	0.08	0.14	0.22
Em ZSM-5-200	371	258	0.05	0.09	0.14
Em ZSM-5-400	59	9	0.02	0.04	0.06
ZSM-5-50	374	99	0.13	0.06	0.19
ZSM-5-100	319	88	0.11	0.04	0.15
ZSM-5-200	100	31	0.03	0.01	0.04
ZSM-5-400	47	7	0.02	~ 0	0.02

При приготовлении эмбриональных частиц зародышей цеолитов ZSM-5 с использованием предварительной гидротермальной обработки происходят два конкурирующих процесса: за счет роста размера кристалла увеличивается степень кристалличности зародышей цеолита, что отражается в уменьшении площади

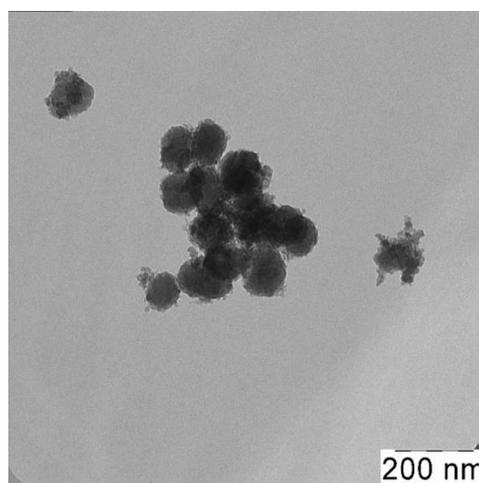
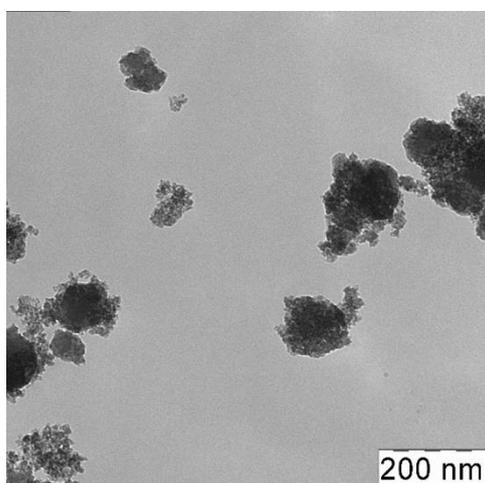
поверхности, но при этом увеличивается количество эмбрионов, в результате чего общая площадь поверхности материала возрастает. Как видно из табл. 1, внешняя поверхность зародышей цеолитов Em-ZSM-5 значительно выше площади поверхности их высококристаллических аналогов.

Высококристаллические цеолиты ZSM-5 (кроме образца ZSM-5-50) и эмбриональные частицы зародышей цеолита ZSM-5 являются слабокислотными материалами: кислотность образцов с увеличением соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ постепенно уменьшается, кроме этого, значения кислотностей цеолитов и зародышей цеолитов ZSM-5 с аналогичными соотношениями $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ сопоставимы (табл. 2).

Таблица 2. Кислотные характеристики эмбриональных частиц зародышей цеолитов ZSM-5 и цеолитов ZSM-5.

Образец	Концентрация кислотных центров по ТПД NH_3 , мкмоль/г
Em-ZSM-5-50	68
Em-ZSM-5-100	50
Em-ZSM-5-200	27
Em-ZSM-5-400	23
ZSM-5-50	224
ZSM-5-100	47
ZSM-5-200	28
ZSM-5-400	26

На рис. 2 представлены фотографии ПЭМ эмбриональных частиц зародышей и высококристаллических цеолитов ZSM-5.



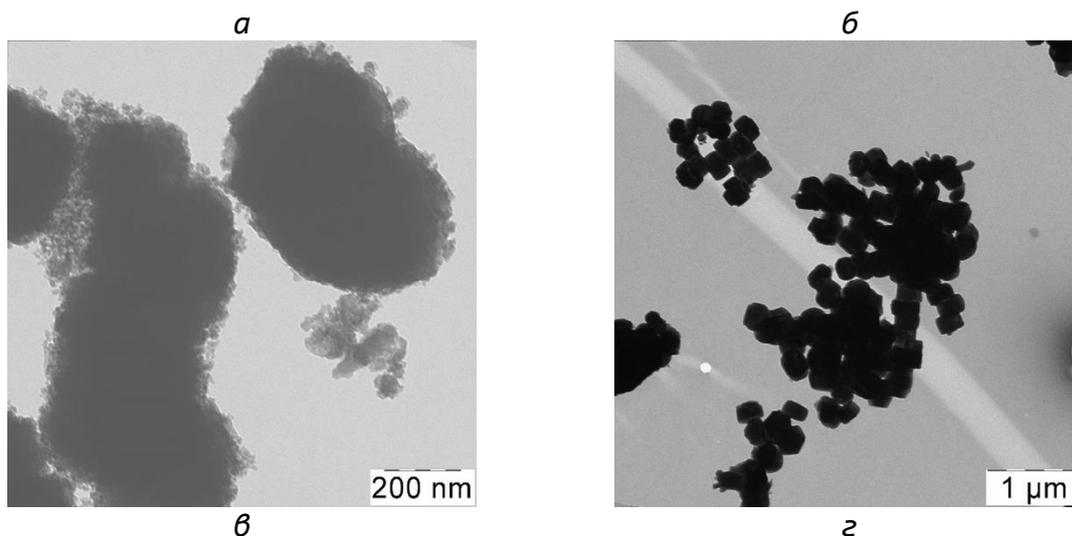


Рис. 2. Фотографии ПЭМ эмбриональных частиц зародышей цеолитов ZSM-5 с соотношениями $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$ (а), $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 200$ (б); цеолита ZSM-5 с соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 200$ (в, г).

Зародыши цеолита ZSM-5 представлены отдельными частицами округлой формы (рис. 2 а, б) размером 50-100 нм. Для цеолита ZSM-5 кристаллы четко оформлены, имеют цилиндрическую форму, размер отдельного кристалла составляет около 200-300 нм (рис. 2 в, г).

Сравнение каталитических свойств цеолитов и эмбриональных частиц зародышей цеолитов ZSM-5 проводили в реакции гидрокрекинга 1-метилнафталина. Реакцию проводили в стационарном автоклаве при давлении водорода 50 атм в течение 5 ч при массовом соотношении сырье/Ni-W/S/ZSM-5 (или зародыш ZSM-5) = 100/1.3/2.5/0.55. В присутствии цеолитного катализатора предполагается, что 1-метилнафталин по реакции деалкилирования в избытке водорода превращается в нафталин и метан, кроме этого, возможно гидрирование образующегося продукта в тетралин.

Было установлено, что при проведении данной реакции в стационарных условиях в течение 5 ч при конверсии 1-метилнафталина 97–98% основными продуктами являются изомеры 1-метилтетралина и 1-метилдекалина. За счет низкой кислотности цеолитов с соотношениями $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 200–400 и зародышей цеолитов ZSM-5 и наличия гидрирующей компоненты – Ni-W сульфидного катализатора – по большей части происходят миграция метильной группы по кольцу и его гидрирование.

На рис. 3 представлено содержание 1-, 2- и 6-метилтетралинов – продуктов неполного гидрирования и изомеризации 1-метилнафталина, в продуктах гидрокрекинга

(содержание 5-метилтетралина в продуктах составляет до 0.2 мас.% для всех образцов катализаторов).

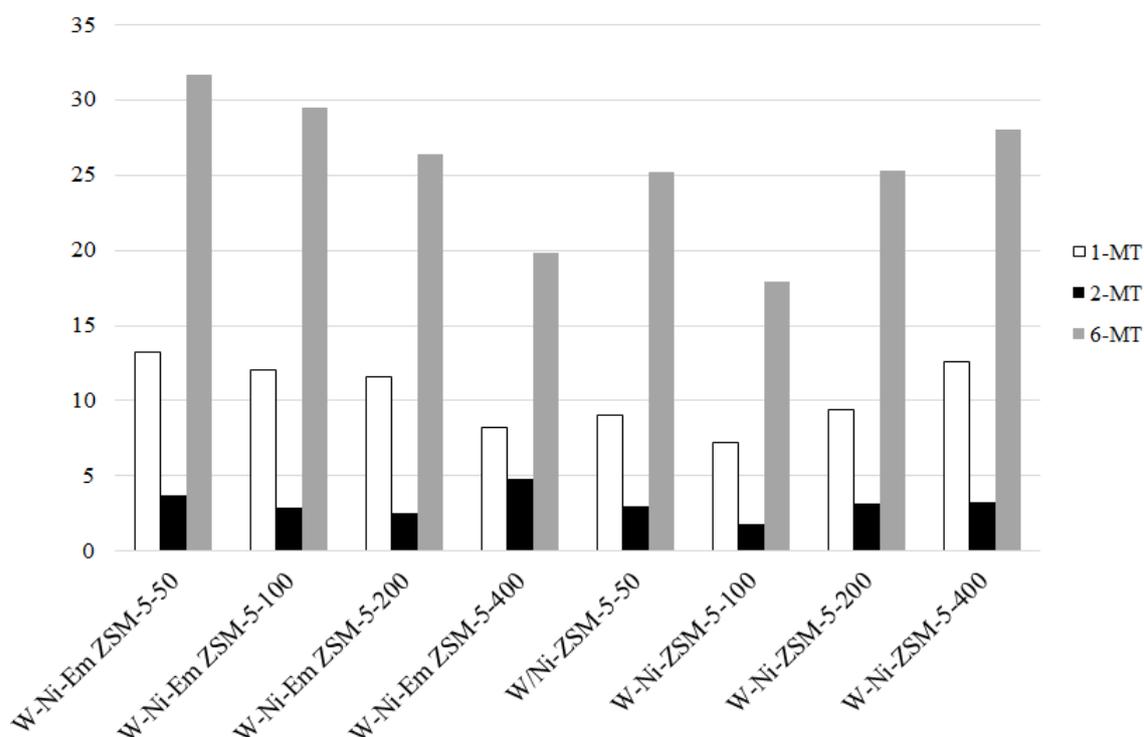


Рис. 3. Содержание 1- (1-МТ), 2- (2-МТ) и 6-метилтетралинов (6-МТ) в продуктах гидрокрекинга (условия реакции: 380°C, 5 ч, 50 атм водорода).

Для образца W-Ni-Em-ZSM-5-50 среди всех ароматических продуктов характерно максимальное содержание 6-метилтетралина (~ 32 мас.%), тогда как для образца W-Ni-Em-ZSM-5-200 – ~ 27 мас.% 2-метилдекалина и ~ 55 мас.% смеси, содержащей 2-, 6-метилтетралинов и 2-метилдекалина. Для эмбриональных частиц зародышей цеолита ZSM-5 в присутствии гидрирующей компоненты наиболее характерны реакции гидрирования и миграции метильной группы по нафталиновому кольцу, а для цеолитов ZSM-5 в присутствии гидрирующей компоненты характерны реакции гидрокрекинга.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИИХС РАН.

Литература

1. Lakiss L., Ngoye F., Canaff C., et. al., J. Catal. 2015. Vol. 328. P. 165.
2. Haw K.-G., Goupil J.-M., Gilson J.-P, et. al., New J. Chem. 2016. Vol. 40. P. 4307.
3. Haw K.-G., Gilson J.-P., Nesterenko N., et. al., ACS Catal. 2018. Vol. 8. P. 8199.
4. Ostroumova V.A., Severina V.A., Maksimov A.L., Petroleum Chem.. 2021. Vol. 61. P. 341

**СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНОЕ ГИДРОСИЛИЛИРОВАНИЕ НОРБОРНАДИЕНА,
ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ КРЕМНИЙЗАМЕЩЕННЫХ НОРБОРНЕНОВ И
ГАЗОТРАНСПОРТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕМБРАННЫХ МАТЕРИАЛОВ
НА ИХ ОСНОВЕ**

**Гусева М.А., Алентьев Д.А., Бермешев М.В., Бермешева Е.В.,
Финкельштейн Е.Ш.**

**STEREOSELECTIVE HYDROSILYLATION OF NORBORNADIENE,
POLYMERIZATION OF SILICON-CUBSTITUTED NORBORNENES AND GAS
TRANSPORT CHARACTERIZATION OF MEMBRANE MATERIALS BASED ON
THEM**

*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва
E-mail: m.guseva@ips.ac.ru*

Кремнийсодержащие норборнены являются перспективными мономерами для создания полимерных материалов различного назначения. Так, на их основе были получены мембранные материалы [1-2], микропористые полимеры [3], чувствительные к давлению адгезивы [4] и пр. Однако ориентация заместителя в боковой цепи мономера оказывает значительное влияние на полимеризационную активность: с экзо-изомером более активно проходит полимеризация, чем с эндо-изомером [5]. В случае синтеза производных норборнена с использованием реакции Дильса-Альдера образуется смесь экзо-/эндо-изомеров, содержащая преимущественно менее активный эндо-изомер [6-8]. С целью селективного получения кремнийсодержащих экзо-норборненов ранее было реализовано [2+2+2]-циклоприсоединение алкенилхлорсиланов к квадрициклану [9]. Данная реакция приводит к образованию только экзо-изомеров. Однако, для ее проведения требуется дополнительный синтез квадрициклана с помощью фотохимической изомеризации норборнадиена-2,5, а в реакцию вступают исключительно алкенилсиланы с электрооакцепторными группами. Это, с одной стороны, сильно сужает потенциальный круг мономеров, которые могут быть получены из квадрициклана, а с другой – требует использования дополнительной стадии алкилирования циклоаддукта реактивами Гриньяра или литийорганическими соединениями [10]. В данной работе мы предложили новый, более простой и эффективный подход к селективному получению экзо-изомеров кремнийсодержащих норборненов, а также изучили метатезисную и аддитивную полимеризацию синтезированных мономеров.

Предлагаемый метод синтеза экзо-изомеров норборнена основан на гидросилилировании норборнадиена-2,5 моногидросиланами и является одностадийным (схема 1). В качестве катализаторов были предложены Pd-комплексы в комбинации с объемными лигандами. Также были опробованы катализаторы на основе Rh и Pt.

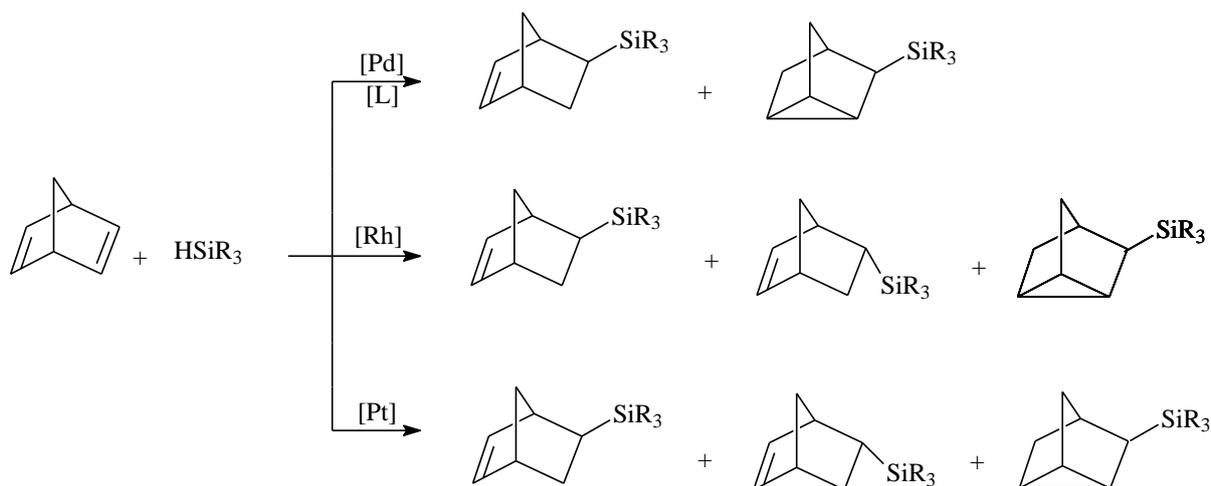


Схема 1. Гидросилилирование норборнадиена-2,5 катализаторами различной природы

В ходе исследования данной реакции мы показали, что на Pd-катализаторах процесс протекает селективно, т. е. с образованием исключительно экзо-изомера. Каталитические системы на основе Rh и Pt не проявили селективности в прохождении реакции гидросилилирования норборнадиена-2,5 с силанами.

Все полученные мономеры были вовлечены в аддитивную и метатезисную полимеризацию при высоких мольных соотношениях (мономер/катализатор) (схема 2).

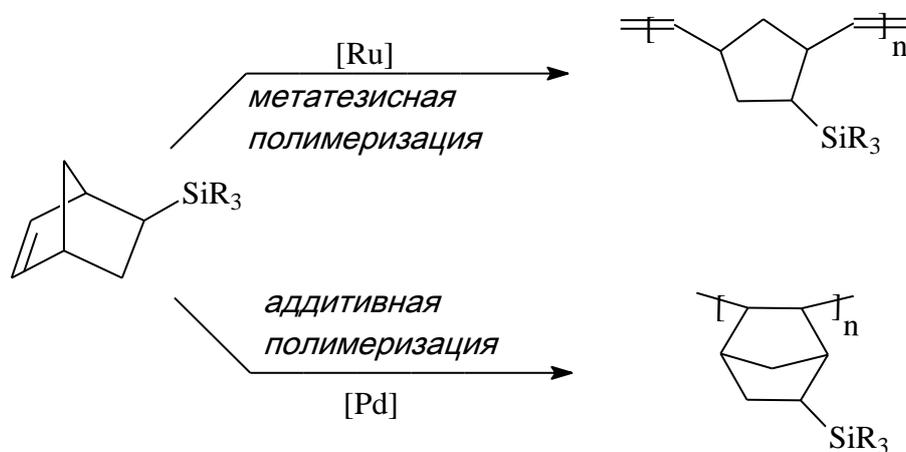


Схема 2. Аддитивная и метатезисная полимеризации экзо-норборненов

Синтезированные полинорборнены охарактеризованы современными физико-химическими методами анализа и являются высокомолекулярными веществами. Из полученных полимеров были сформированы однородные пленки и изучены их газотранспортные характеристики.

Таким образом, были подобраны каталитические системы и установлены оптимальные условия для селективного одностадийного подхода к получению экзо-кремнийзамещенных норборненов на основе норборнадиена-2,5 и различных силанов;

Полученные данные сопоставлены с ранее опубликованными в литературе результатами исследования реакций циклических алкенов с силанами на различных катализаторах гидросилилирования;

Полученные мономеры успешно вовлечены в метатезисную и аддитивную полимеризацию при высоких мольных соотношениях мономер/катализатор с образованием высокомолекулярных продуктов с хорошими выходами;

Из синтезированных полимеров сформированы однородные пленки и изучены их газотранспортные свойства.

Работа выполнена за счет средств Российского Научного Фонда (Соглашение № 18-13-00415)

Литература

1. Alentiev D.A., Egorova E.S., Bermeshev M.V., Starannikova L.E., Topchiy M.A., Asachenko A.F., Griбанov P.S., Nechaev M.S., Yampolskii Y.P., Finkelshtein E.S. Janus tricyclononene polymers bearing tri(n-alkoxy)silyl side groups for membrane gas separation. *J. Mat. Chem. A*. 2018. Vol.6 (40). P.19393-19408.
2. Sundell B.J., Lawrence Iii J.A., Harrigan D.J., Vaughn J.T., Pilyugina T.S., Smith D.R. Alkoxysilyl functionalized polynorbornenes with enhanced selectivity for heavy hydrocarbon separations. *RSC Adv*. 2016. Vol.6 (57). P.51619-51628.
3. Chapala P.P., Bermeshev M.V., Gavrilova N.N. Microporous structure of highly permeable additive silicon-containing polytricyclononenes. *Polym. Sci. Ser. A*. 2017. Vol.59(1). P.143-148.
4. Bermesheva E.V., Alentiev D.A., Moskalets A.P., Bermeshev M.V. New Adhesive Materials Based on Silicon-Substituted Polynorbornenes. *Polym. Sci. Ser. B*. 2019. Vol.61(3). P.314-322.
5. Alentiev D.A., Bermeshev M.V., Starannikova L.E., Bermesheva E.V., Shantarovich V.P., Bekeshev V.G., Yampolskii Y.P., Finkelshtein E.S. Stereoselective synthesis and polymerization of Exo-5-trimethylsilylnorbornene. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem*. 2018. Vol.56(12). P.1234-1248.
6. Müller K., Jung Y., Yoon D.Y., Agarwal S., Greiner A. Vinyl-Type Polymerization of Alkylester-Substituted Norbornenes Without Endo/Exo Separation. *Macromol. Chem. Phys*. 2010. Vol.211(14). P.1595-1601.

7. Hermeling D., Schäfer H.J. Cyclische Olefine durch anodische Oxidation von β -(Trimethylsilyl)carbonsäuren. β -(Trimethylsilyl)acrylsäure-Derivate als Acetylen-Äquivalente in Diels-Alder-Reaktionen. Chem. Ber. 1988. Vol.121. P.1151-1158.
8. Tsai S.D., Register R.A. Endo/Exo Reactivity Ratios in Living Vinyl Addition Polymerization of Substituted Norbornenes. Macromol. Chem. Phys. 2018. Vol.219(11). P.1800059.
9. Petrov V.A., Vasil'ev N.V. Synthetic chemistry of quadricyclane. Curr. Org. Synth. 2006. Vol.3(2). P.215-259.
10. Bermeshev M., Chapala P., Lakhtin V., Genaev A., Filatova M., Peregudov A., Utegenov K., Ustynyuk N., Finkelshtein E. Experimental and Theoretical Study of $[2\sigma + 2\sigma + 2\pi]$ -Cycloaddition of Quadricyclane and Ethylenes Containing Three Silyl-Groups. Silicon. 2015. Vol.7. P.117-126.

**СИНТЕЗ МИКРО/МЕЗОПОРИСТОГО SAPO-34 НА ОСНОВЕ
АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ НАНОТРУБОК ГАЛЛУАЗИТА**

**Засыпалов Г.О., Боев С.С., Артемова М.И., Глотов А.П.
SYNTHESIS OF MICRO/MESOPOROUS SAPO-34 USING ALUMINOSILICATE
HALLOYSITE NANOTUBES**

РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина

E-mail: sevastyaaan@mail.ru

Силикоалюмофосфатное молекулярное сито типа SAPO-34 с топологической структурой шабазита (СНА) является объектом большого числа исследований как один из самых эффективных компонентов катализаторов конверсии метанола в олефины [1]. Однако микропористая структура SAPO-34 склонна к быстрой дезактивации из-за образования кокса, что существенно сокращает срок службы данного катализатора [2].

В последние годы были разработаны различные синтетические стратегии для снижения скорости осаждения кокса. Среди предложенных методов — введение мезо- или макропор в каркас SAPO-34, что позволяет значительно снизить коксообразование за счет повышения эффективности массопереноса реагентов и продуктов, таким образом продлевая срок службы катализатора [3].

В данной работе был синтезирован микро-мезопористый SAPO-34 с использованием мезопористых нанотрубок галлуазита (ГНТ) в качестве со-темплата. Галлуазит – это природный алюмосиликатный материал с молекулярной формулой $Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot nH_2O$ ($n = 0, 2$). ГНТ обладают трубчатой пористой структурой с внутренним диаметром 10-30 нм и внешним диаметром 50-100 нм [4]. Наличие в структуре ГНТ оксидов кремния и алюминия позволило также использовать его как один из прекурсоров синтеза силикоалюмофосфата типа SAPO-34.

Синтез образцов SAPO-34 проводили по модифицированной методике авторов статьи [5] с использованием гидроксида тетраэтиламмония в качестве основного темплата. Для установления закономерностей синтеза варьировали продолжительность гидротермальной обработки (ГТО) от 24 до 48 ч. Полученные материалы сравнивали с эталонным образцом SAPO-34, синтезированным на основе стандартных реагентов – тетраэтоксисилана (ТЭС) и изопророксида алюминия (ИПА). В табл. 1 представлены синтезированные образцы, условия их синтеза, и полученные текстурные характеристики.

Таблица 1. Условия синтеза и текстурные характеристики образцов SAPO-34

Образец	Т, °С	Время ГТО, ч	Прекурсор		Площадь поверхности, м ² /г		Объем пор, см ³ /г	
			Al	Si	S _{БЭТ}	S _{микро}	V _{мезо}	V _{микро}
S(24)	200	24	ИПА	ТЭС	526	501	0.03	0.28
S/ГНТ(24)		24	ИПА+ГНТ	ГНТ	387	352	0.06	0.17
S/ГНТ(48)		48			412	381	0.10	0.21

Согласно результатам рентгенофазового анализа (РФА), оба образца на основе галлуазита обладают целевой структурой CHA ($2\theta = 9.5, 12.9, 16.2, 17.8, 19.2, 20.7, 25.9^\circ$), характерной для SAPO-34. При этом рефлексы галлуазита отсутствуют на дифрактограммах обоих образцов, что свидетельствует о его полной кристаллизации. Однако на рентгенограмме образца S/ГНТ(24), помимо фазы SAPO-34, присутствуют характерные рефлексы фосфата алюминия ($2\theta = 21.8, 28.1, 31.0, 35.7, 42.3^\circ$).

Также по данным РФА было рассчитано межплоскостное расстояние в материалах (табл. 2).

Таблица 2. Межплоскостное расстояние в синтезированных образцах

Образец	S(24)	S/ГНТ(24)	S/ГНТ(48)
$d_{hkl}, \text{Å}$	9.25	9.16	9.15

На рис. 1 представлены снимки растровой электронной микроскопии (РЭМ) полученных материалов.

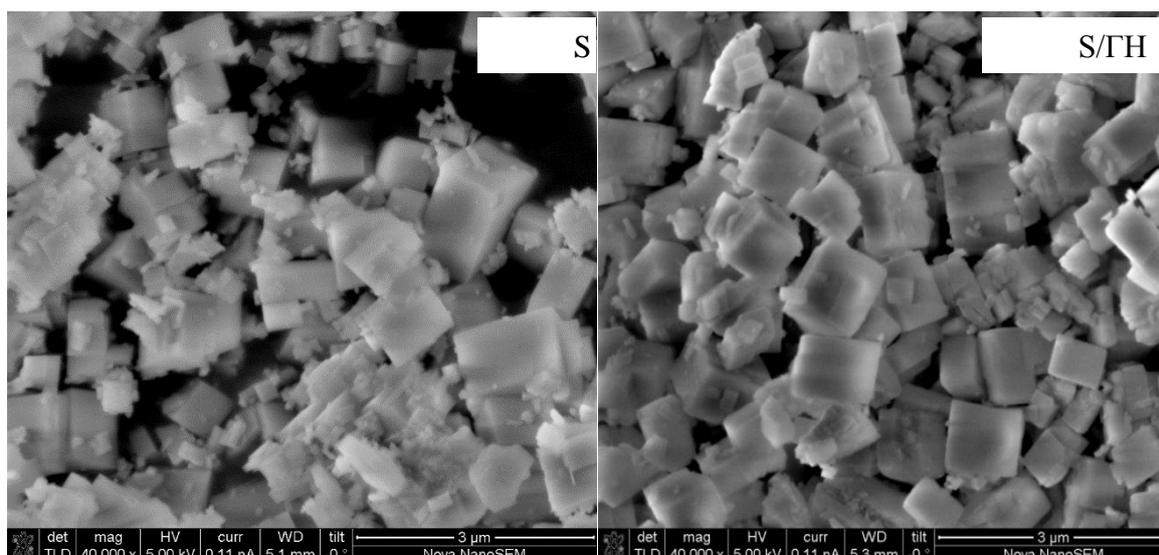


Рис. 1. Снимки РЭМ синтезированных образцов S(24) и S/ГНТ(48)

Как показано на изображениях, кристаллы образцов обладают кубической морфологией, характерной для SAPO-34 [7]. Средний размер кристаллов эталонного образца S(24) составляет 1.00 мкм, а образца S/ГНТ(48) – 0.95 мкм. В литературных данных сообщается, что средний размер кристаллов SAPO-34 варьируется от 0.8 до 2 мкм [8-10], что соответствует размерам синтезированных нами образцов.

На рис. 2 представлены изотермы адсорбции/десорбции азота синтезированных материалов. Изотерма образца S(24) относится к I типу, что характерно для микропористых материалов и полностью соотносится с литературными данными по материалам класса SAPO-34 [6]. Образец S/ГНТ(48), синтезированный на основе ГНТ, демонстрирует петлю гистерезиса ($0.75 < P/P_0 < 0.99$), характерную для капиллярной конденсации в мезопорах, присутствующих в структуре полученного материала.

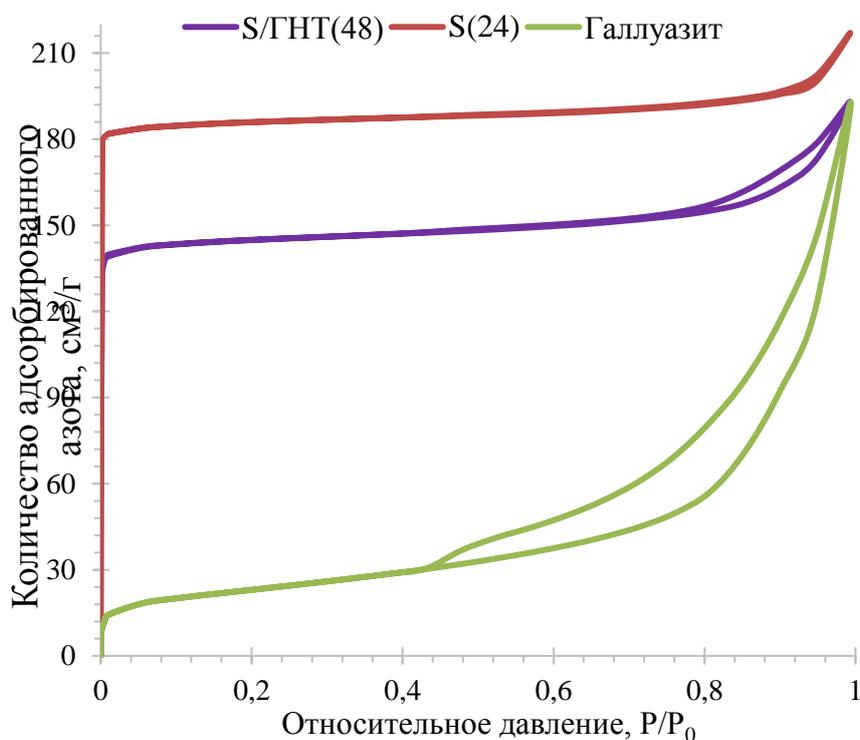


Рис. 2. Изотермы адсорбции/десорбции азота

Таким образом, для образца, синтезированного на основе ГНТ в течение 48 ч, характерна высокая чистота фазы SAPO-34, а также большая удельная площадь поверхности ($S_{БЭТ} = 412 \text{ м}^2/\text{г}$) и наличие значительного количества мезопор ($V_{\text{мезо}} = 0.10 \text{ см}^3/\text{г}$). Размеры и морфология кристаллов образца S/ГНТ(48) соответствуют материалам класса SAPO-34.

Проведенные исследования доказывают возможность синтеза микро/мезопористого материала SAPO-34 с использованием в качестве со-темплата природных алюмосиликатных нанотрубок галлуазита при гидротермальной обработке в течение 48 ч.

Выполнено при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (грант № 14.Z50.31.0035).

Литература

1. Bare S.R. Methanol to Olefins (MTO): Development of a Commercial Catalytic Process. Modern Methods in Heterogeneous Catalysis Research. UOP LLC. FHI Lecture. 2007.
2. Lee Y.-J., Baek S.-Ch., Jun K.-W. Methanol conversion on SAPO-34 catalysts prepared by mixed template method. Applied Catalysis A: General. 2007. Vol. 329. P. 130-136.
3. Kang E.A et al. Synthesis of Mesoporous SAPO-34 Zeolite from Mesoporous Silica Materials for Methanol to Light Olefins. Journal of Nanoscience and Nanotechnology. 2013. Vol. 13. P. 7498-7503.
4. Glotov A. et al. Nanomaterials from Clay Minerals. Elsevier. 2019. P. 203-247.
5. Dubois D.R. et al. Fuel Processing Technology. 2003. Vol 83. P. 203-218.
6. Li M., Wanga Y., Bai L., Chang N., Nan G., Hu D., Zhanga Y., Wei W. Solvent-free synthesis of SAPO-34 nanocrystals with reduced template consumption for methanol-to-olefins process. Applied Catalysis A: General. 2017. Vol. 531. P. 203-211.
7. Park J.W., Lee J.Y., Kim K.S., Hong S.B., Seo G. Appl. Catal A Gen. 2008. Vol 1. P. 36.
8. Askari S., Siahmard A.B., Halladj R., Alipour Sh.M. Different techniques and their effective parameters in nano SAPO-34 synthesis: A review. Powder technology. 2016. Vol. 301. P. 268–287.
9. Mar H.S.. Catalytic conversion of methanol/dimethylether to light olefins over microporous silicoaluminophosphates catalysts. National University of Singapore. 2009. P. 35-38.
10. Abraha M.G., Wu X., Rayford G.A. Effects of Particle Size and Modified SAPO-34 on Conversion of Methanol to Light Olefins and Dimethyl Ether. Studies in surface science and catalysis. 2001. Vol. 133. P. 211-218.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДА КАК
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО ИНГИБИТОРА ГИДРАТООБРАЗОВАНИЯ**

**Түлегенов Т.Б.¹, Мендгазиев Р.И.¹, Семенов А.П.¹, Стопорев А.С.^{1,2,3,4},
Истомин В.А.⁵.**

**INVESTIGATION OF DIMETHYLSULFOXIDE AS A THERMODYNAMIC
INHIBITOR OF HYDRATE FORMATION.**

¹*РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина*

E-mail: tulegenov08@list.ru

²*Казанский федеральный университет, Казань,* ³*ИНХ СО РАН, Новосибирск,* ⁴*НГУ,
Новосибирск,* ⁵*Сколковский институт науки и технологий*

Газовые гидраты представляют собой кристаллические соединения включения, образующиеся при взаимодействии свободной воды и газов (низших алканов, CO₂, N₂, H₂S) при определенных термобарических условиях. Формирование техногенных газовых гидратов является типичным осложнением, возникающим при добыче и транспортировке природного газа и нефти [1,2]. Наличие в потоке свободной воды и подходящих условий (температура, давление, состав газовой и жидкой фазы) способствует образованию и агломерации гидратных частиц, что может приводить к формированию гидратных пробок и остановке технологических процессов. Поэтому предупреждение формирования газовых гидратов и регулирование скорости их роста является важной практической задачей. Основным методом предотвращения формирования гидратов является ввод в поток термодинамических ингибиторов гидратообразования (ТИГ), которые, уменьшая активность воды в растворе, смещают равновесные условия формирования гидратов в область более низких температур и высоких давлений и, таким образом, выводят потенциально опасный участок трубопровода из зоны стабильности гидратов. Предметом наших исследований является диметилсульфоксид (ДМСО) – биполярный апротонный растворитель широкого спектра веществ различной природы. Выполненный литературный обзор показал, что работы, посвященные изучению гидратообразования в присутствии ДМСО немногочисленны [3,4].

В данной работе получены новые экспериментальные данные по условиям трехфазного равновесия гидрата метана в присутствии ДМСО в широком диапазоне концентраций (0–55 мас.%) и давлений (3–13 МПа). Полученные данные показывают, что ДМСО является термодинамическим ингибитором гидратообразования, сдвигая равновесные кривые для гидрата метана в область более низких температур и более высоких давлений. Для водных растворов ДМСО измерены температуры замерзания при атмосферном давлении, хорошо согласующиеся с литературными данными.

Предложены корреляции для количественного описания антигидратной активности ДМСО. Методом порошковой рентгеновской диффрактометрии идентифицирован тип структуры газового гидрата, образующегося в системе метан–вода–ДМСО. Полученные результаты свидетельствуют о том, что ДМСО (в исследованном диапазоне концентраций) не включается в полости гидратного каркаса sI и не образует двойного гидрата sII с метаном. Проведено сравнение антигидратной активности ДМСО с другими неионными ТИГ (метанол, моноэтиленгликоль) при постоянном давлении. Было выявлено, что при концентрациях выше 33 и 53 мас.% ДМСО становится более эффективным ТИГ, чем широко используемые моноэтиленгликоль и метанол, соответственно. Водные растворы ДМСО подробно охарактеризованы методами капиллярной вискозиметрии, денсиметрии, а также путем измерения температур замерзания. Полученные результаты указывают на существование максимума кинематической вязкости в системах вода–метанол и вода–ДМСО. Дополнительным преимуществом ДМСО по сравнению с метанолом и гликолями является его более низкая токсичность и лучшая совместимость с солями в водном растворе.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-79-10377).

Литература

1. Sloan E.D., Koh C.A. Clathrate hydrates of natural gases. Third. CRC Press, 2007.
2. Istomin V., Kwon V. Prevention and elimination of gas hydrates in gas production systems. 2004.
3. Castillo-Borja F. et al. Biogas purification via sII hydrates in the presence of THF and DMSO solutions using MD simulations. J. Mol. Liq. 2020. Vol. 297. P. 111904.
4. Maekawa T. Equilibrium conditions of xenon hydrates in the presence of water-soluble additives of dimethyl sulfoxide, amides and amines. Fluid Phase Equilib. 2019. Vol. 488. P. 99–103.

ГИБРИДНЫЕ ГЕТЕРОГЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСУЛЬФУРИЗАЦИИ С ИОННЫМИ ЖИДКОСТЯМИ ЦВИТЕР-ИОННЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

**Тарханова И.Г.¹, Лукиянчук И.В.², Ростовщикова Т.Н.¹, Гуревич С.А.³, Буряк
А.К.⁴, Брыжин А.А.¹**

HYBRID HETEROGENEOUS CATALYSTS FOR OXIDATIVE DESULFURIZATION WITH IONIC LIQUIDS AND ZWITTERIONIC COMPOUNDS

¹ *Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, химический
факультет, Москва, Россия*

E-mail: itar_msu@mail.ru

² *Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия*

³ *Физико-технический Институт имени А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург*

⁴ *Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва*

В работе получен широкий круг гетерогенных катализаторов окисления серосодержащих соединений и десульфуризации нефтяного сырья с применением пероксидом водорода. Для их приготовления использовали как традиционные, так и нетрадиционные методы: лазерного электродиспергирования металлов (ЛЭД) и плазменно-электролитического окислирования (ПЭО). В докладе будут представлены результаты исследования катализаторов на основе моно- и биметаллических композиций W- Zn, W-Ni, Ce-Zr в форме оксидных слоев или наночастиц на оксидных подложках и металлической фольге, а также производных Mo- и W-гетерополикислот и хлоридных комплексов Cu и Fe [1-9].



Последние были получены в форме анионных фрагментов ионных жидкостей (ИЖ) с помощью ковалентного связывания через органический катион или адсорбции на кремнеземе. Органическая часть ИЖ содержала алкильные, винильные и сульфоалкильные производные имидазолия. Композиции охарактеризованы с помощью хроматомасс-спектрометрии, ИК-спектроскопии, РФЭС, СЭМ, РФА и адсорбционных методов и протестированы в модельных процессах окисления тиюфена, тиюанизола и дибензотиюфена пероксидом водорода, а также десульфуризации дизельной фракции.

Установлено влияние природы металла в композициях на ряд реакционной способности тиофеновых производных и показано, что реакция может развиваться как по радикальному механизму, так и по механизму нуклеофильного замещения независимо от способа синтеза катализаторов.

Катализаторы, полученные методами ПЭО и ЛЭД, дополнительно обрабатывали цвиттер-ионным соединением (ЦИС) на основе имидазолийсульфоната. Полученные в результате гибридные композиции обладали повышенной стабильностью в каталитической модельной реакции окисления тиофена, несмотря на образующуюся в качестве одного из продуктов серную кислоту. Влияние ЦИС обусловлено эффективной сорбцией полярных субстратов и продуктов реакции из неполярного растворителя и стабилизацией активных центров в ходе реакции. Полученные гибридные композиции позволили не только эффективно окислять модельные субстраты, но и получить дизельное топливо с содержанием серы менее 10 ppm.

Использование ЦИС в ходе синтеза гетерогенных композиций основе гетерополикислот приводит к формированию бифункциональных катализаторов с низкой концентрацией активной фазы, представляющих собой ионную жидкость с брэнстедовскими кислотными центрами в катионной части и полиоксометаллатами – в анионной. Такие системы обладают повышенной активностью в модельных процессах и десульфуризации нефтяного сырья.

Литература

1. Tarkhanova I.G., Bryzhin A.A., Gantman M.G., Yarovaya T.P., Lukiyanchuk I.V., Nedozorov P.M., Rudnev V.S. *Surface & Coatings Technology*. 2019. Vol. 362. P. 132.
2. Bryzhin A.A., Gantman M.G., Buryak A.K., Tarkhanova I.G. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2019. Vol. 257. P. 117938.
3. Bryzhin A.A., Golubina E.V., Maslakov K.I., Lokteva E.S., Tarkhanova I.G., Gurevich S.F., Yavsin D.F., Rostovshchikova T.N. *ChemCatChem*. 2020. Vol. 12. P. 4396.
4. Bryzhin A.A., Tarkhanova I.G., Gantman M.G., Rudnev V.S., Vasilyeva M.S., Lukiyanchuk I.V. *Surface and Coatings Technology*. 2020. Vol. 393. P. 125746.
5. Брыжин А.А., Буряк А.К., Гантман М.Г., Зеликман В.М., Шилина М.И., Тарханова И.Г. *Кинетика и катализ*. 2020 Том 61. С. 688.
6. Ivanin I.A., Ali-Zade A.G., Golubeva E.N., Zubanova E.M., Zelikman V.M., Buryak A.K., Tarkhanova I.G. *Molec. Catal.* 2020. Vol. 484. P. 110727.

7. Ali-Zade A.G., Buryak A.K., Zelikman V.M., Oskolok K.V., Tarkhanova I.G. *New J. Chem.* 2020. Vol. 44, P. 6402.

8. Брыжин А.А., Руднев В.С., Лукиянчук И.В., Васильева М.С., Тарханова И.Г. *Кинетика и катализ.* 2020. Том 61. №2. С. 262.

9. Ростовщикова Т.Н., Локтева Е.С., Шилина М.И., Голубина Е.В., Маслаков К.И., Кротова И.Н., Брыжин А.А., Тарханова И.Г., Удалова О.В., Кожевин В.М., Явсин Д.А., Гуревич С.А. *Журнал физической химии.* 2021. Том 95. С. 348.

МЕХАНОХИМИЧЕСКАЯ АКТИВАЦИЯ НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ

Пешнев Б.В.¹, Николаев А.И.¹, Терентьева В.Б.², Никишин Д.В.¹

MECHANOCHEMICAL ACTIVATION OF PETROLEUM RAW MATERIALS

¹ Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "МИРЭА - Российский технологический университет", Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, Москва

E-mail: peshnevby@mail.ru

² Федеральное автономное учреждение "25 государственный научно-исследовательский институт химотологии министерства обороны Российской Федерации", Москва

Одной из актуальных проблем нефтеперерабатывающей промышленности является необходимость повышения глубины переработки нефти. Достичь этого возможно вовлекая в процессы переработки тяжелые нефтяные остатки. Это можно обеспечить как созданием новых каталитических систем для существующих процессов [1, 2], так и разработкой новых, альтернативных методов воздействия на тяжелое сырье [3]. К таким методам можно отнести механохимическую активацию нефтяных фракций, базирующуюся на явлении кавитации [4].

Для применения механохимической активации в процессе переработки нефти необходимо установить влияние условий, приводящих к возникновению кавитационных процессов в нефтяных фракциях, на изменение физико-химических характеристик этих фракций, выявить возможность интенсификации процесс активации для увеличения эффекта от воздействия.

В качестве объектов исследования использовались темные нефтепродукты, характеристики которых приведены в табл. 1.

Таблица 1. Физико-химические характеристики исследованных образцов

Показатель	Образец	
	O1	O2
Плотность, г/см ³	0.9617	1.1002
Температура начала кипения, °С	278	200
Выход фракций, выкипающих в интервале температур, % масс.		
до 350°С	13.2	5.2
350-400°С	10.9	25.8
400-480°С	23.2	69.0
выше 480°С	52.7	

Активацию образца осуществляли в аппарате ДА-1 [5]. Принцип действия аппарата основан на прохождении потока жидкости через диффузор. При переходе потока жидкости из области высокого давления в область низкого давления возникает

явление кавитации. Градиент давлений в диффузоре варьировался от 20 до 50 МПа, а число циклов воздействия на сырьё изменялось от 1 до 10. При этом после пятого цикла изменений физико-химических характеристик сырья не фиксировалось. Полученные результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2. Влияние условий активации на изменение физико-химических характеристик образца О1

Параметры	Условия механохимической активации					
	1 цикл		3 цикла		5 циклов	
	20 МПа	50 МПа	20 МПа	50 МПа	20 МПа	50 МПа
Плотность, г/см ³	0.9595	0.9510	0.9570	0.9445	0.9549	0.9450
Температура начала кипения, °С	275	265	270	259	264	254
Выход фракций, выкипающих в интервале температур, мас. %.						
350°С	13.9	15.1	16.8	20.3	17.9	22.8
350-400°С	11.4	12.6	13.1	15.6	14.1	16.0
400-480°С	10.5	11.9	11.8	13.7	12.5	14.2
выше 480°С	64.2	60.4	58.3	50.4	55.5	47.0

Видно, что в результате кавитационных явлений снижаются плотность и температура начала кипения образца, изменяется его фракционный состав – увеличивается выход фракций, выкипающих до 400°С. При этом изменения тем больше, чем «жестче» условия активации (выше градиент давлений, больше количество циклов обработки).

Объяснить это можно допустив протекание реакций крекинга. По некоторым данным [6], в момент слопания пузырька газа при кавитации, происходит локальное выделение энергии, в результате чего температура в этой точке может достигать 10000К. Логично допустить, что такое энергетическое воздействие может привести к образованию углеводородов с меньшей молекулярной массой, чем у исходного сырья.

Возникновение кавитации связывают с образованием на границах раздела фаз жидкости и нерастворённых в ней газов, механических примесей ядер кавитации [7]. В нефтяных системах такие границы раздела фаз могут образовываться на границе сольватного слоя и смол, асфальтенов и даже капель воды.

Можно предположить, что увеличение границ раздела фаз приведет к возникновению большего числа центров кавитации, большему воздействию, оказываемому на систему, большим изменениям её характеристик. С этой целью были приготовлены эмульсии образца О2 с водой, содержание которой в системе составляло

1 и 5 об.% (образцы O2.1 и O2.5, соответственно). Результаты кавитационной обработки этих образцов показано в табл. 3.

Таблица 3. Влияние содержания воды в нефтепродукте на результаты его механохимической активации. Условия активации: градиент давлений 40 МПа, количество циклов воздействия – 5

Показатель	Образец		
	O2	O2.1	O2.5
Плотность, г/см ³	1.0808	1.0630	1.0262
Температура начала кипения, °С	171	-	-
Выход фракций, выкипающих в интервале температур, мас.%			
Тнк-350°С	17.5	18.1	20.3
350-400°С	31.4	31.6	33.9
400°С и выше	51.1	50.3	45.8

Общий характер влияния активации на физико-химические характеристики образцов O2, O2.1 и O2.5 аналогичен, представленному в табл.2 – увеличение «жёсткости» воздействия приводило к снижению плотности образца и повышению содержания в нём фракций, выкипающих до 400 °С. При этом видно, что «внесение» в образец дополнительной границы раздела фаз сопровождалось увеличением эффекта от воздействия.

К повышению эффективности воздействия активации приводило и увеличение газосодержания в сырье. Для этого образец O1 подвергали принудительной аэрации воздухом и проводили активацию непосредственно после аэрации или по прошествии 30 мин. (образцы O1.1 и O1.2, соответственно).

В табл. 4 представлены некоторые из результатов, полученных после активации образца O1.1.

Видно, что увеличение газосодержания усиливало эффект воздействия. Так после 3 циклов обработки образца O1 при давлении 20 МПа суммарный выход фракций, выкипающих до 400°С составлял 29.9 мас.%, а из образца O1.1 (при тех же условиях активации) – 36.6 мас.%.

Таблица 4. Влияние условий активации на физико-химические характеристики образца О1.1

Параметры	Условия активации					
	1 цикл		3 цикла		5 циклов	
	20 МПа	50 МПа	20 МПа	50 МПа	20 МПа	50 МПа
Плотность, г/см ³	0.9518	0.9416	0,9500	0,9376	0,9440	0,9361
Температура начала кипения °С	263	252	258	246	252	241
Выход фракций, выкипающих в интервале температур, мас.%						
до 350°С	17.2	18.5	20.7	23.6	21.5	25.4
350-400°С	14.2	15.3	15.9	18.4	16.5	18.8
400-480°С	11.1	12.7	11.9	14.3	13.7	15.5
выше 480°С	57.5	53.5	51.5	43.7	48.3	40.3

Экспозиция аэрированного образца перед активацией приводила к снижению его газосодержания (образец О1.2), и эффективность от воздействия снижалась. Особенно, если активация проводилась при повышенной температуре (табл. 5).

Таблица 5. Влияние газосодержания в сырье на физико-химические характеристики активированных образцов. Условия активации: давление 50 МПа, 5 циклов воздействия

Показатель	Температура активации, °С			
	25		50	
	Образец		Образец	
	О1.1	О1.2	О1.1	О1.2
Плотность, г/см ³	0.9361	0.9402	0.9410	0.9449
Температура начала кипения °С	241	250	248	251
Выход фракций, выкипающих в интервале температур, мас.%				
до 350°С	25.4	23.5	22.7	22.2
350-400°С	18.8	17.3	17.7	17.0
400-480°С	15.5	14.9	15.1	14.2
выше 480°С	40.3	44.3	44.5	46.6

Представленные результаты показывают, что варьируя «жесткость» кавитационной обработки тяжелого нефтяного сырья (градиент давлений, количество циклов воздействия), газосодержание в сырье и внесение в него дополнительной внутренней границы раздела фаз, можно почти в 2 раза увеличить выход фракций, выкипающих до 400°С.

Литература

1. Суханов В.П. Каталитические процессы в нефтепереработке. М.: Химия. 1979. 344 с.

2. Хаджиев С.Н. Наногетерогенный катализ – новый сектор нанотехнологий в химии и нефтехимии // Нефтехимия. 2011. №1. С.3-16.
3. Верховых А.А., Вахитова А.К., Елпидинский А.А. Обзор работ по воздействию ультразвука на нефтяные системы. // Вестник технологического университета. 2016. Том 19. № 8. С. 37-42.
4. Промтов М.А. Перспективы применения кавитационных технологий для интенсификации химико-технологических процессов. // Вестник ТГТУ. 2008. Том 14. № 4. С. 861-869.
5. Воробьев С.И., Торховский В.Н., Тугорский И.А. и др. Механодеструкция углеводов нефти с помощью дезинтегратора высокого давления // Вестник МИТХТ. 2008. Том 3. № 3. С. 77–84.
6. Fedin L.M., Fedin K.L., Fedin A.K. Fundamentals of enhanced oil recovery of heavy oil. Simferopol: Dolya Publ., 2013. 112 p. (in Russ.)
7. Arrojo, S. A theoretical study of hydrodynamic cavitation / S. Arrojo, Y. Benito // Ultrasonics Sonochemistry. 2008. Vol. 3. № 15. P. 203–211.

О НЕКОТОРЫХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ ИЗОТРОПНОГО НЕФТЯНОГО КОКСА

Капустин В.М., Тимин Е.Н., Прус А.А.

ABOUT SOME PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF ISOTROPIC OIL COKE

РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Москва

E-mail: vmkapustin@mail.ru

В связи с широким использованием нефтяных остатков в процессе замедленного коксования на первый план выходит проблема применения нефтяного кокса в промышленности [1,2]. Нефтяной кокс не является главным продуктом при переработке тяжелого нефтяного сырья на установках замедленного коксования (УЗК) – в данном случае наиболее важным назначением процесса является получение светлых нефтяных фракций.

В то же время наряду с выходом бензиновых и дизельных фракций образуется нефтяной кокс в промышленных масштабах – в зависимости от сырья до 25-30 мас.% [3].

При производительности установки в 2 млн. тонн\год - это 500-600 тыс. тонн нефтяного кокса и только при постоянной его отгрузке может успешно работать УЗК.

В мире насчитывается более 160 УЗК, которые вырабатывают более 140 млн. тонн кокса в год, в России – 10 УЗК с выработкой 3.5 млн. тонн/год. Этот кокс различается по своим свойствам, размерности, содержанию серы, по зольности, по выходу летучих веществ [4]. Кроме того, кокс отличается различной структурой. При аморфной структуре кокс называется *изотропным*, а при кристаллической структуре определяется как *анизотропный*, вплоть до *игольчатого*, в котором ароматические углеводороды (арены) выстраиваются в определенном порядке, что особенно необходимо при производстве электродов, так как такая структура способствует прохождению электротока через коксовые электроды без нагрева и позволяет долго применять их в алюминиевой промышленности [5].

В основном, в мире и в России вырабатывается рядовой изотропный кокс, который используется в энергетике, алюминиевой и цементной промышленности, в металлургии. Цена на рынке изотропного кокса может колебаться от 600 рублей до 20 тысяч рублей за тонну. Это зависит от содержания серы в коксе. До 3-х % серы цена кокса может быть существенно выше 8 тысяч рублей. Нефтяной кокс с высоким выходом летучих веществ (более 15 мас.%) и содержанием серы 3.5-4.5 мас.% ценится в черной металлургии. При этом содержание серы позволяет покупать нефтяной кокс по пониженной стоимости. Классификация нефтяного кокса представляется в табл. 1.

Интересно, что для черной металлургии эти два показателя (содержание серы и выход летучих веществ) играют определяющую роль. Содержание серы, как мы уже писали выше, влияет на цену кокса, а также на экологию окружающей среды вокруг коксохимического производства и на содержание серы в чугуне. На экологию влияет концентрация сероводорода, который образуется в результате охлаждения шлаков водой после металлургического производства. Для снижения серы в чугуне необходимо внедрять процесс десульфурации, что требует больших инвестиций. В настоящее время в промышленности опробовано введение в шихту до 10 мас.% нефтяного кокса с повышенным выходом летучих веществ.

Таблица 1. Классификация нефтяного кокса по содержанию серы, % мас. и выходу летучих веществ.



Шихта состоит из различных коксующих углей, которые содержат серу до 0.3 ÷ 0.5 мас.%. Сейчас с учетом серы в нефтяном коксе регламентируется до 0.75 мас.%. Планируется при увеличении содержания нефтяного кокса в шихте более 10% общее количество серы довести до 0.95 мас.%, но для этого необходимы большие капиталовложения. Поэтому роль серы при применении нефтяного кокса выходит на первые позиции - от этого зависят затраты на удаление серосодержащих соединений.

Проведены многочисленные эксперименты, показывающие направления снижения содержания серы в нефтяном коксе, шихте, металлургическом коксе и шлаках.

Несколько слов о выходе летучих веществ в нефтяном коксе.

В технических условиях эта величина оговорена особо - до 10 мас.% (табл. 2). Вообще всегда считалось, что летучие в нефтяном коксе вредны, так как при транспортировке испаряются и вес кокса снижается, а испарения отрицательно влияют на окружающую среду. На отдельных НПЗ существуют установки прокали нефти кокса (например, на Волгоградском или Омском НПЗ), на которых снижают выход летучих веществ до 3-4 мас.%. На комбинатах алюминиевой промышленности (например, в Братске) имеются установки прокали нефти кокса при поступлении изотропного кокса с выходом летучих веществ 10 мас.%.

Таблица 2. Физико-химические свойства изотропного нефтяного кокса

Показатели	
1. Зольность, %мас.	Не более 0.8
2. Массовая доля общей влаги, %мас.	Не более 3.0
3. Массовая доля серы, %мас.	Не более 5.0
4. Массовая доля мелочи, %мас. С размером частиц:	
менее 8 мм	Не более 90
менее 1 мм	Не нормируется
5. Выход летучих веществ, %мас.	Не более 10

Коксохимические предприятия черной металлургии проявляют интерес к нефтяному коксу с выходом летучих веществ более 15 мас.%. Кокс данного качества обладает удовлетворительными коксующими и спекающими свойствами, и может применяться в составе шихты коксохимического производства, замещая при этом определенные марки углей. При этом при коксовании шихты в коксовых батареях при температуре около 1300 градусов из кокса выделяется водород, оксид углерода, углеводороды (не разложившиеся до углерода) и влага.

Выход летучих веществ определяется без влаги.

С этих позиций было интересно рассмотреть влияние выхода летучих веществ в нефтяном коксе на горячую (CSR) и холодную (CRI) прочность металлургического кокса. В промышленности было установлено, что уже при 18-20 мас.% выхода летучих веществ в нефтяном коксе его значения CSR и CRI находятся на уровне, соответствующем оптимальному. Были проведены исследования, связанные с

количеством нефтяного кокса в шихте, в результате которых установлено, что нефтяной кокс может заменить определенное количество коксующих углей в шихте, при этом цена суммарного баланса углей понижается.

Заключение:

1. Изотропный нефтяной кокс с повышенным выходом летучих веществ может применяться в шихте коксохимических комбинатов.

2. Спрос на нефтяной кокс с выходом летучих веществ более 18 мас.% возрастает при умеренном содержании серы в нем (3.5 – 4.5 мас.%). При этом холодная и горячая прочность является оптимальной.

Литература

1. Капустин В.М. Технология переработки нефти. В 4-х частях. Часть первая. Первичная переработка нефти. - М; Колос С. 2012. 415 с.
2. Смидович Е.В. Крекинг нефтяного сырья и переработка углеводородных газов. Технология переработки нефти и газа. Ч. 2. М.; Альянс. 2011 г. 327 с.
3. Галкин В.В., Махиянов В.А. и др. Комплексный анализ эффективности схем переработки нефти в зависимости от мощности НПЗ. Мир нефтепродуктов. 2014 г. №2. с. 3-9.
4. Мейерс Р.А. Основные процессы нефтепереработки: Справочник.- СПб: ЦОП, Профессия. 2011 г. 944 с.
5. Валявин Г.Г., Запорин В.П. и др. Процесс замедленного коксования и производство нефтяных коксов. Территория нефтегаз. 2011 г. №8. с. 44-48.

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЙ ПРОИЗВОДСТВА РЕАКТИВНЫХ ТОПЛИВ РТ И ТС-1 НА ИХ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА

Яновский Л.С.^{1,2}, Варламова Н.И.¹, Молоканов А.А.¹, Ежов В.М.¹, Попов И.М.¹, Тарасов Г.А.¹

ANALYSIS OF THE INFLUENCE OF OIL REFINING TECHNOLOGIES IN THE PRODUCTION OF RT AND TS-1 JET FUELS ON THEIR OPERATIONAL PROPERTIES

¹ *Институт проблем химической физики Российской академии наук, г. Черноголовка*

² *Российская академия ракетных и артиллерийских наук, г. Москва*

E-mail: lsyanovskiy@ciam.ru

Современные нефтеперерабатывающие технологии позволяют получать керосиновые фракции не только в прямогонных процессах переработки нефти, но и при вторичной переработке оставшихся высококипящих компонентов нефти. Технология получения керосиновой фракции оказывает влияние на эксплуатационные свойства конечного продукта, поскольку сырьем может являться как сама нефть, так и ее тяжелые фракции.

В работе проанализировано влияние применяемых технологий получения керосиновой фракции при производстве реактивных топлив РТ и ТС-1 на их состав. Различие составов в зависимости от технологии оценивалась по таким характеристикам как йодное число, объемная доля ароматических углеводородов и др.

Проведено сравнение эксплуатационных и физико-химических свойств топлив одной марки, произведенных по разным технологиям получения керосиновой фракции, а именно кинематической вязкости, термоокислительной стабильности, противоизносных свойств, хладоресурса, характеристик воспламенения и горения, совместимости с уплотнительными материалами, кинетики термического разложения и т.д.

Полученные данные оценены и ранжированы по двум критериям: степени сопоставимости числовых показателей характеристик (сопоставимые, незначительно отличаются и имеют заметные различия) и по степени их влияния на эксплуатацию авиатехники (незначительное, среднее и высокое).

Показано, что изменения состава реактивных топлив РТ и ТС-1, в основе которых лежат разные технологии получения керосиновых фракций, имеют различную степень сопоставимости характеристик. Например, значение показателя термоокислительной стабильности в статических условиях при температуре 150°C (концентрация осадка) топлива ТС-1, полученного по технологии гидроочистки средних

дистиллятов, выше на 20%, по сравнению с топливом ТС-1, полученным по технологии гидрокрекинга вакуумного газойля.

Полученные данные могут быть использованы при разработке рекомендаций по повышению надежности эксплуатации авиатехнике с ГТД на топливах, произведенных по разным технологиям.

ГИДРООБЕССЕРИВАЮЩИЕ СВОЙСТВА БИФУНКЦИОНАЛЬНОГО НАНОРАЗМЕРНОГО Pt-Pd ЦЕОЛИТНОГО КАТАЛИЗАТОРА

Яшник С.А., Суровцовой Т.А., Исмагилов З.Р.

HYDRODESULFURIZATION PROPERTIES OF BIFUNCTIONAL NANOSIZED PtPd-ZEOLITE CATALYST

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

E-mail: yashnik@catalysis.ru

Требования стандарта EURO-5 к содержанию серы и ароматических соединений в моторных топливах способствуют поиску новых катализаторов (альтернативных сульфидным катализаторам $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$) гидробессеривания и деароматизации углеводородных топлив. Pt-цеолитные катализаторы подходят для гидробессеривания дизельных фракций с низким содержанием серы ($< 50 \text{ ppm}$) [1], но они подвергаются значительной дезактивации в процессах с высокой концентрацией сернистых соединений ($> 500 \text{ ppm S}$) [2]. Сонгом был предложен [3] подход к улучшению сероустойчивости Pt-катализаторов гидроочистки, основанный на создании особого дизайна катализаторов. Катализатор должен иметь бимодальную пористую структуру, два типа активных Pt-центров и оптимальную протонную кислотность. Добавление Pd к Pt, используемых в качестве активного компонента, усиливает каталитическое действие Pt-катализатора гидроочистки в присутствии серы [4].

Наша работа посвящена выявлению зависимостей между протонной кислотностью PtPd-цеолитных катализаторов, дизайн которых удовлетворяет концепции Сонга, и их каталитическими свойствами и устойчивостью к дезактивации серой. Кислотность регулировали добавлением бентонитовой глины к пасте, содержащей Al_2O_3 и H-ZSM-5, на стадии формования носителя. Рассмотрено влияние кислотности носителя на морфологию частиц Pt(Pd) и состояние Pt(Pd) в катализаторах.

Немодифицированный Pt(Pd)-цеолитный катализатор демонстрировал высокую эффективность в гидробессеривании низкосернистого прямогонного газойля (SRGO) при температурах 280-320°C, но его активность по отношению к вторичной дизельной фракции была недостаточно высока (табл. 1, Кат.1). Модифицирование Pt(Pd)-цеолитного катализатора бентонитом положительно влияло на его эффективность в гидробессеривании SRGO с LCO (табл. 1, Кат. 2). Наблюдаемый эффект зависил от свойств бентонита, в частности от содержания щелочных и щелочно-земельных элементов в нем. Так, добавление бентонита с высоким содержанием Ca и K (1.8 и 0.5 мас.% соответственно) способствовало снижению каталитической активности Pt(Pd)-цеолитного катализатора в гидроочистке вторичной дизельной фракции (табл. 1, Кат.3).

Катализаторы 1 и 2 обладали высокой устойчивостью к дезактивации серой, когда SRGO содержала 1000-2000 ppm S. Каталитические свойства полностью восстанавливались после регенерации катализаторов.

Дисперсные частицы (3-5 нм) сплава PtPd на поверхности цеолита и оксида алюминия были зарегистрированы с помощью ПЭМ в катализаторах 1 и 2 (рис. А). В их ИК спектрах адсорбированных молекул-зондов CO присутствовала п.п. при 2075-2090 см^{-1} , соответствующая колебаниям CO адсорбированному на Pt^0 и/или Pd^0 . Эти частицы PtPd, вероятно, обладают высокой активностью в гидрировании алкилзамещенных ДБТ с их последующим гидрогенолизом. Электронодефицитные кластеры/наночастицы Pt (1-3 нм), расположенные внутри каналов H-ZSM-5 вблизи протонных центров, регистрировались только в ИК спектрах Кат. 2. На это указывала п.п. около 2105-2125 см^{-1} (ν_{CO}) и отсутствие возбуждения п.п. 3610-3615 см^{-1} (ν_{OH}) после адсорбции CO. Электронодефицитные кластеры/наночастицы Pt обеспечивали устойчивость к дезактивации серой. В случае Кат. 3, который имеет самую низкую активность и сероустойчивость, наблюдалось бимодальное распределение частиц PtPd по размерам с максимумами при 3 нм и 15-22 нм (рис. В). В этом катализаторе частицы PtPd не закреплялись на протонных центрах и спекались при активации катализатора в восстановительных условиях. Сопоставление данных о морфологии, локализации и электронном состоянии частиц Pt(Pd) с активностью Pt(Pd)-катализаторов, позволило предположить, что за активность в гидрогенолизе органических S-содержащих соединений и гидрировании ароматических соединений отвечают наночастицы $\text{Pt}^{\delta+}$ и $\text{Pt}^0(\text{Pd}^0)$, соответственно. Увеличение доли Pt в катализаторе приводит к снижению гидрирующей способности PtPd-катализатора.

Таким образом, для высокой эффективности и устойчивости к дезактивации серой PtPd-цеолитный катализатор действительно должен иметь оптимальную протонную кислотность, которая помимо активности влияет на размер частиц PtPd, их локализацию в катализаторе и электронное состояние. Совокупность указанных факторов позволяет использовать PtPd-цеолитные катализаторы в гидрообессеривании прямогонных и вторичных дизельных фракций с содержанием серы до 2000 ppm.

Таблица 1. Свойства PtPd-цеолитных катализаторов в гидроочистке прямогонной и вторичной дизельной фракций при 300°C, 4 МПа, LHSV 0.5 ч⁻¹, H₂/топливо - 500 л/л

Параметр	SRGO	Продукт гидроочистки SRGO на			SRGO/LCO, 70/30	Продукт гидроочистки SRGO/LCO на		
		cat 1	cat 2	cat 3		cat 1	cat 2	cat 3
Плотность, d_4^{20} , кг/м ³	847	844	848	826	866	848	859	859
Дистилляция, °C, %	185	184	75	85	184	173	118	119
	270	275	299	270	280	270	277	274
	360	355	365	347	360	350	360	345
Содержание S, ppm	1065	45	28	10	1320	155	58	530
Содержание ароматических соединений, мас %	20	14	12	11	27	22	22	22
Цетановое число	45	45	44	45	44	44	42	42

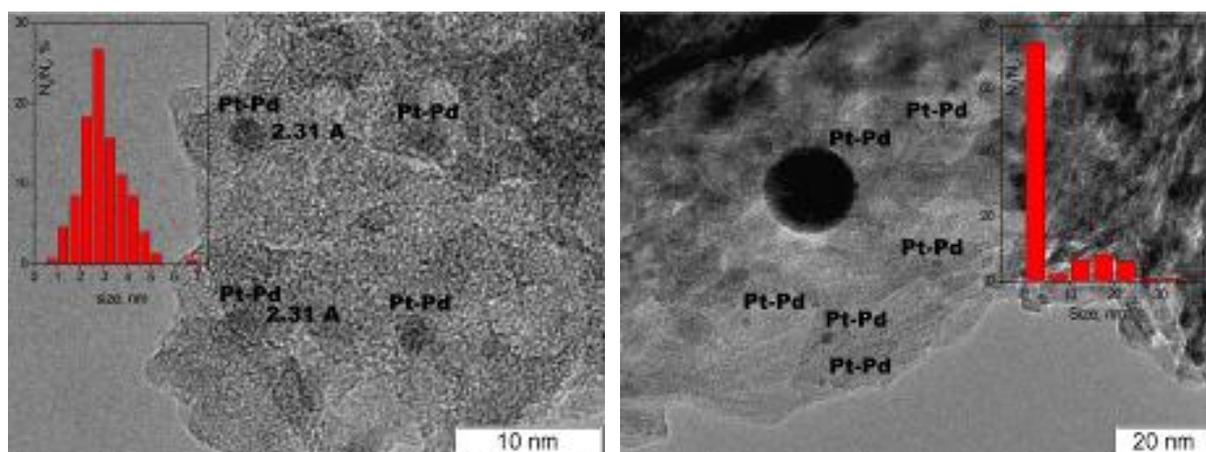


Рис. 1. Снимок ПЭМ PtPd-цеолитных катализаторов 2 (а) и 3(б)

Авторы признательны Уржунцеву Г.А., Ищенко А.В. за помощь в проведении исследований. Работа частично (характеризация катализаторов) выполнена за счет средств Российского Научного Фонда (Соглашение № 17-73-30032).

Литература

1. Ismagilov Z.R., Yashnik S.A., Startzev A.N., et.al. Catal. Today. 2009. Vol. 144. P. 235.
2. Yoshimura Y., Toba M., Matsui T., et.al. Appl. Catal. A: Gen. 2007. Vol. 322. P. 152.
3. Song C., CHEMTECH. 1999. Vol. 29(3). Vol. 26.
4. Lin T.B., Jan C.A., Chang J.R., Ind. Eng. Chem. Res. 1995. Vol. 34. P. 4284.

ГИДРОИЗОМЕРИЗАЦИЯ *n*-ГЕКСАДЕКАНА НА СУЛЬФИДНЫХ ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ. ВЛИЯНИЕ ЦЕОЛИТНОЙ ДОБАВКИ

Виноградов Н.А.¹, Савинов А.А.¹, Тимошкина В.В.¹, Глотов А.П.², Пимерзин Ал.А.^{1,2}

***N*-HEXADECANE HYDROISOMERIZATION ON SULFIDE ZEOLITE-CONTAINING CATALYSTS. INFLUENCE OF ZEOLITE ADDITIVE**

¹ Самарский Государственный Технический Университет, Самара, Россия

E-mail: nikkodym@gmail.com

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

Реакции гидропревращения линейных алканов заложены в основу важнейших процессов нефтехимии и нефтеперерабатывающей промышленности. Так, например, процесс гидроизомеризация *n*-алканов в соответствующие разветвленные формы позволяет улучшать низкотемпературные свойства дизельных топлив и углеводородных основ смазочных материалов.

В составе промышленных катализаторов гидродепарафинизации, как правило, в качестве гидрирующих компонентов используются дорогостоящие металлы платиновой группы, а в качестве кислотных – силикоалюмофосфаты. Катализаторы на основе благородных металлов обладают крайне низкой устойчивостью к каталитическим ядам, в частности, к серосодержащим соединениям. По этой причине последнее время активно развивается направление применения катализаторов без благородных металлов, более устойчивых к ядам, например, на основе сульфидов переходных металлов. А силикоалюмофосфаты помимо высокой стоимости, приводят к преимущественному образованию монометил-изомеров, что не всегда желательно. Кроме того, в некоторых случаях, полезна дополнительная крекирующая функция катализаторов [1].

Цель данной работы – синтез и изучение катализаторов на основе сульфидов переходных металлов и цеолитов типа ZSM-5, Beta и Y в реакции гидроконверсии *n*-гексадекана. Были получены NiMo катализаторы с различным содержанием (от 5 до 40 мас.%) цеолитной добавки. Катализаторы были исследованы методами низкотемпературной адсорбции азота, ТПД NH₃, ИК спектроскопии адсорбированного пиридина, ПЭМ ВР и РФЭС.

Основные различия в физико-химических свойствах катализаторов заключаются в текстурных и кислотных характеристиках (табл. 1 и 2). Свойства NiMoS фазы всех катализаторов крайне близки, что указывает на то, что различия в каталитических свойствах катализаторов связаны преимущественно с используемыми цеолитными добавками.

Таблица 1. Текстуальные характеристики синтезированных катализаторов

№	Катализатор	SBET ^{a)} , м ² /г	V _{пор} ^{b)} , см ³ /г	D _{пор} ^{c)} , нм	S _{микро} , м ² /г	V _{микро} , см ³ /г
1	NiMo/Al ₂ O ₃	195	0.71	8.2	-	-
2	NiMo/Al ₂ O ₃ +SAPO-11	126	0.41	8.0	-	-
3	NiMo/Al ₂ O ₃ -ZSM-5(40%)	212	0.49	7.6	86	0.04
4	NiMo/Al ₂ O ₃ -ZSM-5(5%)	158	0.59	8.0	-	-
5	NiMo/Al ₂ O ₃ -Y(40%)	296	0.50	7.8	132	0.07
6	NiMo/Al ₂ O ₃ -Y(20%)	273	0.58	7.9	51	0.03
7	NiMo/Al ₂ O ₃ -Y(5%)	199	0.62	7.8	-	-
8	NiMo/Al ₂ O ₃ -β(40%)	224	0.42	7.6	102	0.06
9	NiMo/Al ₂ O ₃ -β(20%)	232	0.56	7.9	50	0.03
10	NiMo/Al ₂ O ₃ -β(5%)	203	0.64	8.0	-	-

а) – удельная площадь поверхности; б) – удельный объем пор; в) – средний диаметр пор

Таблица 2. Кислотные характеристики синтезированных носителей

№	Носитель	Кислотные центры по ТПД аммиака, мкмоль/г			
		слабые	средние	сильные	сумма
1	Al ₂ O ₃	510	61	-	571
2	Al ₂ O ₃ +SAPO-11	247	260	336	843
3	Al ₂ O ₃ -Y(40%)	832	127	353	1312
4	Al ₂ O ₃ -Y(20%)	293	259	188	740
5	Al ₂ O ₃ -Y(5%)	289	204	175	668
6	Al ₂ O ₃ -β(40%)	536	365	366	1257
7	Al ₂ O ₃ -β(20%)	292	427	227	946
8	Al ₂ O ₃ -β(5%)	240	325	302	867
9	Al ₂ O ₃ -ZSM-5 (40%)	408	485	395	1288
10	Al ₂ O ₃ -ZSM-5 (5%)	249	354	432	1035

Каталитические испытания осуществляли в условиях лабораторной проточной установки. Для моделирования линейных алканов использовали н-гексадекан. Реакцию изомеризации н-гексадекана исследовали в интервале температур от 160 до 380°C, давлении 1.5 МПа, кратности водород / сырьё – 150 нм³/м³, объемной скорости подачи сырья (ОСПС) 1.0÷3.0 ч⁻¹. Перед исследованием каталитических свойств синтезированные NiMo-катализаторы активировали сульфидированием в атмосфере сероводорода непосредственно в химическом реакторе лабораторной установки при 400°C.

Катализаторы, содержащие в качестве кислотных добавок цеолиты Beta и ZSM-5 проявляют высокую крекирующую активность (табл. 3), при практически полном отсутствии продуктов изомеризации. Во всём диапазоне исследованных температур от 260 до 300°C степень превращения н-гексадекана в реакциях крекинга составляла более

95%. Использование цеолитных добавок Beta и ZSM-5 в носители катализаторов может быть рекомендовано только для процессов, где необходима сильная крекирующая функция.

Таблица 3. Константы скоростей реакций изомеризации и крекинга н-гексадекана при различных температурах процесса в присутствии катализаторов на носителях, модифицированных ZSM-5 и цеолитом Beta

Катализатор	$k \times 10^5, \text{ моль} \times \text{г}^{-1} \times \text{ч}^{-1}$					
	260°C		280°C		300°C	
	iso	cr	iso	cr	iso	cr
NiMo/Al ₂ O ₃ -ZSM-5 (40%)	1.2	21.8	2.8	53.8	5.3	93.8
NiMo/Al ₂ O ₃ -ZSM-5 (5%)	0.6	10.9	1.3	23.5	2.2	44.2
NiMo/Al ₂ O ₃ -β(40%)	0.3	41.3	0.6	81.7	1.6	145.1
NiMo/Al ₂ O ₃ -β(20%)	9.5	36.1	17.1	69.2	35.7	132.0
NiMo/Al ₂ O ₃ -β(5%)	6.0	12.9	14.1	27.5	24.7	49.9

Достичь достаточно высокой селективности изомеризации при умеренной крекирующей активности (табл. 4) удалось при использовании катализаторов на носителях, модифицированных SAPO-11 (40 %) и цеолитом Y (5 %). Образец на основе SAPO-11 проявлял наибольшую селективность изомеризации (>90% при 320°C) и обеспечивал глубину изомеризации более 50% при крекинге менее 10%. Катализатор, содержащий цеолит Y (5%), проявляя меньшую интегральную активность, при 320°C катализатор обеспечил глубину изомеризации порядка 40%, при этом крекинг не превышал 20%. Различия в каталитических свойствах катализаторов напрямую связаны с их физико-химическими свойствами. Образцы NiMo/Al₂O₃+SAPO-11 (40%) и NiMo/Al₂O₃-Y (5%) характеризуются умеренной кислотностью - суммарное содержание кислотных центров по ТПД аммиака составляет 843 и 668 мкмоль/г, соответственно, благодаря чему проявляют большую изомеризующую активность по сравнению с крекирующей.

Таблица 4. Константы скоростей и энергии активации реакций изомеризации и крекинга н-гексадекана при различных температурах процесса в присутствии катализаторов на носителях, модифицированных цеолитом Y и SAPO-11

Катализатор	$k \times 10^5, \text{ мол} \times \text{г}^{-1} \times \text{ч}^{-1}$					
	320 °C		340 °C		360 °C	
	iso	cr	iso	cr	iso	cr
NiMo/Al ₂ O ₃	0.4	-	0.8	-	1.3	-
NiMo/Al ₂ O ₃ +SAPO-11 (40%)	19.2	5.0	41.5	9.2	68.9	16.0
NiMo/Al ₂ O ₃ -Y (40%)	1.2	3.3	2.4	6.0	4.3	10.1
NiMo/Al ₂ O ₃ -Y (20%)	8.8	3.8	17.0	7.0	29.0	12.3
NiMo/Al ₂ O ₃ -Y (5%)	7.1	8.0	14.1	16.0	24.0	27.0

Каталитические свойства напрямую зависят от используемой цеолитной добавки. Цеолиты Beta и ZSM-5 приводят к преимущественному образованию продуктов крекинга это может быть связано с особенностями их кристаллической структуры и высокой кислотностью. Цеолит Y показал себя как потенциально более доступный аналог SAPO-11, особенно для случаев, когда необходим дополнительный легкий гидрокрекинг. И, что самое важное, катализатор на основе Y показал наибольшую удельную активность на количество цеолитной добавки, что может быть связано с большим размером микропор и умеренной кислотностью.

Работа выполнена за счет средств Российского Научного Фонда (Соглашение № 19-79-10016).

Литература

1. Pimerzin A. A. et al. Catalysis Today. 2019. Vol. 329. P. 71.

ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СТАБИЛЬНЫХ ВОДНЫХ СУСПЕНЗИЙ

Княжева О.А., Кохановская О.А., Бакланова О.Н.,
Дроздов В.А., Леонтьева Н.Н., Лавренов В.А.

FUNCTIONALIZATION OF THE CARBON BLACK SURFACE TO PRODUCTION STABILIZED AQUEOUS SUSPENSIONS

Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Институт катализа СО РАН, Омск
E-mail: knyazheva@ihcp.ru

Одно из ключевых направлений применения технического углерода (ТУ) состоит в его использовании в качестве черного пигмента для получения чернил, тонеров, окрашивания волокон и т.д. Как правило, черный пигмент применяется в виде концентрированных паст или суспензий на водной основе, для которых принципиальной является агрегативная устойчивость. Эффективным решением этой проблемы, связанной со склонностью гидрофобных частиц ТУ к агломерации и седиментации, является химическая модификация технического углерода, в результате которой на его поверхности формируются гидрофильные функциональные группы, в частности сульфоновые или карбоксильные.

В рамках данной работы изучена взаимосвязь между плотностью покрытия поверхности технического углерода кислотными группами и степенью его диспергирования в водной среде, а также устойчивостью образующихся водных суспензий. В качестве объекта исследования использовался ТУ промышленной марки N375. Функционализация осуществлялась путем последовательной обработки образца ТУ растворами п-аминобензолсульфокислоты и нитрита натрия с заключительной сушкой. Для качественной оценки состояния поверхности ТУ после модифицирования использовали метод ИКС, для количественной - кислотно-основное титрование.

В результате модифицирования в ИК спектрах образца ТУ появляются интенсивные п.п. при 1030 и 1153 см^{-1} , относящиеся, соответственно, к симметричным и ассиметричным валентным колебаниям связей S=O, а также п.п. при 1111 см^{-1} , которой соответствуют колебания связей C-H ароматического кольца в молекуле сульфаниловой кислоты. Общее количество кислотных групп на поверхности ТУ увеличивается в 6 раз - от 0.5 до 3.0 мкг-экв/м^2 , а pH водной суспензии снижается от 6.9 до 2.1.

Распределение частиц ТУ по размерам до (N375) и после модифицирования (N375-Ф) в водных суспензиях было определено ультрафильтрационным методом.

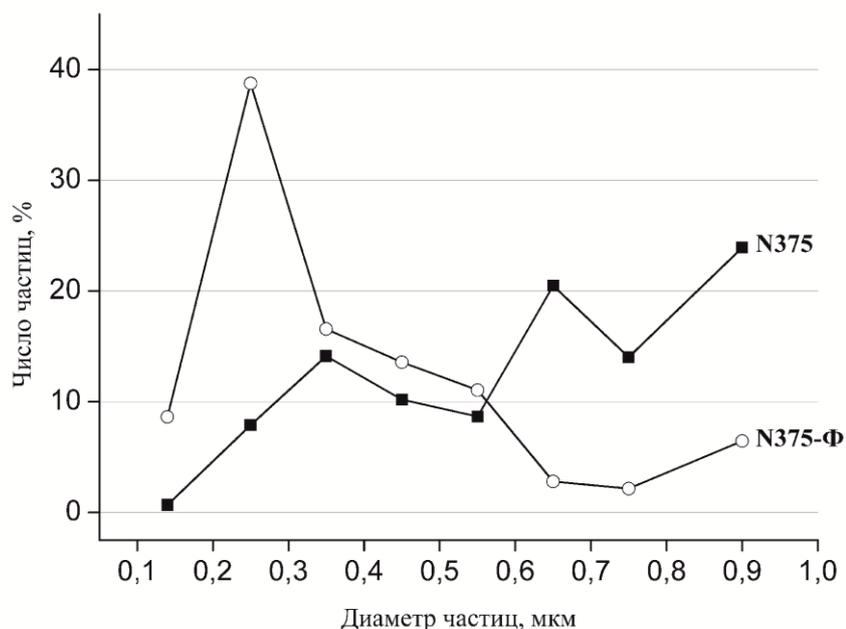


Рис. 1. Распределение частиц технического углерода по размерам в водных суспензиях

Из рис. 1 видно, что диспергирование исходного ТУ N375 в воде приводит к полимодальному распределению агрегатов по размерам. Для водной суспензии образца ТУ N375-Ф характерна мономодальность распределения частиц по размерам в интервале 0.08-0.70 мкм.

В работе показано, что модифицирование поверхности технического углерода N375 сульфоновыми группами в количестве около 2.5 мкг-экв/м² способствует диспергации и получению стабильной водной суспензии ТУ (сохранение свойств до нескольких суток) с преобладающим размером частиц около 0.25 мкм.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-АА21-121011890076-8).

СИНТЕЗ И ГАЗОРАЗДЕЛИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ КРЕМНИЙЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 5-НОРБОРНЕН-2-МЕТАНОЛА

**Андреянов Ф.А.¹, Алентьев Д. А.^{1,2}, Волков А.В.¹, Борисов И.Л.¹,
Финкельштейн Е.Ш.¹, Бермешев М.В.¹**

SYNTHESIS AND GAS SEPARATION PROPERTIES OF POLYMERS BASED ON SILICON-SUBSTITUTED DERIVATIVES OF 5-NORBORNENE-2- METHANOL

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

² *Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,
Москва, Россия*

E-mail: andreyanov@ips.ac.ru

Норборнен и его производные являются уникальными мономерами для макромолекулярного дизайна, поскольку могут вступать в различные типы полимеризаций: аддитивную и метатезисную [1]. Также преимуществом норборненов является их доступность в синтетическом плане, а на основе некоторых производных выпускаются промышленные полимеры (Topas[®], Norsorex[®], Telene[®], Zeonex[®]). Такие полимеры демонстрируют высокую термостабильность, а также обладают высокой прозрачностью.

Преимуществом метатезисных полинорборненов является их синтетическая доступность: для их синтеза разработаны высокоактивные катализаторы, малочувствительные к наличию заместителей в мономере, такие как, например, катализаторы Граббса. Недостатком метатезисных полинорборненов является низкая термо- и хеостабильность в связи с наличием двойных связей. Аддитивные полинорборнены – полимеры, имеющие насыщенную жёсткую основную цепь. За счёт отсутствия двойных связей в основной цепи, они являются более химически стабильными, чем их метатезисные аналоги [1]. Однако аддитивная полимеризация не имеет столь выраженной термодинамической движущей силы, как метатезисная, что требует тщательного поиска катализатора и подбора условий полимеризации в зависимости от различных функциональных групп, присутствующих в мономере.

Интересный эффект от введения Si-O-C-фрагментов в боковую цепь полинорборненов был продемонстрирован в работах [2–4]. Так было показано, что наличие этих фрагментов способствует высокой селективности при разделении углеводородов, а также CO₂/N₂.

Такое норборненовое производное как 5-норборнен-2-метанол обладает рядом преимуществ: оно достаточно просто может быть получено по реакции циклоприсоединения и содержит доступную реакционную группу для модификации.

Модификация этого соединения различными силанами позволяет получать новые мономеры для синтеза полимеров, содержащих Si-O-C-фрагменты (рис. 1).

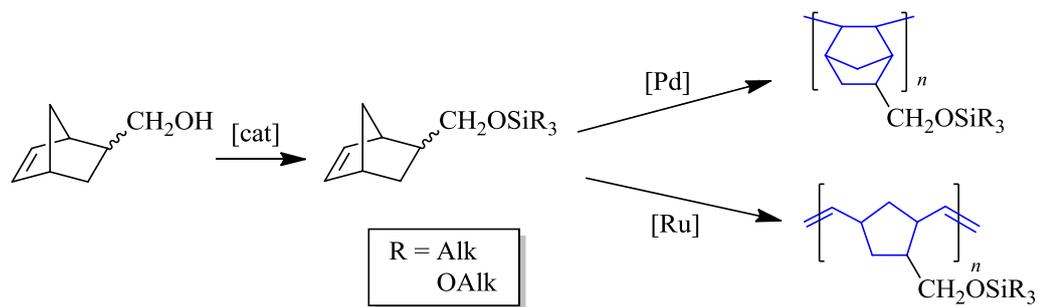


Рис.1. Схема получения новых полинорборненов для мембранного газоразделения.

В данной работе, основанной на 5-норборнен-2-метаноле, были синтезированы две серии мономеров норборненового ряда, содержащих разное число Si-O-C-фрагментов и разную длину алкильного/алкокси заместителя при атоме кремния. Соединения были успешно вовлечены в метатезисную и аддитивную полимеризацию, подобраны условия, при которых с высокими выходами образуются полимеры, обладающие хорошими плёнкообразующими свойствами, получены аморфные стеклообразные и высокоэластические полимеры. В докладе также предполагается рассмотреть газотранспортные свойства ряда полученных аддитивных и метатезисных полимеров на основе полученных кремнийзамещённых норборненов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 19-33-60035.

Литература

1. Finkelshtein E.S., Bermeshev M. V., Gringolts M.L., Starannikova L.E., Yampolskii Y.P. Substituted polynorbornenes as promising materials for gas separation membranes. *Russ. Chem. Rev.* 2011. Vol. 80. P. 341–361.
2. Maroon C.R., Townsend J., Gmernicki K.R., Harrigan D.J., Sundell B.J., Lawrence J.A., Mahurin S.M., Vogiatzis K.D., Long B.K. Elimination of CO₂/N₂ Langmuir Sorption and Promotion of “n-2-Phobicity” within High-Tg Glassy Membranes. *Macromolecules.* 2019. Vol. 52. P. 1589–1600.
3. Sundell B.J., Lawrence J.A., Harrigan D.J., Vaughn J.T., Pilyugina T.S., Smith D.R. Alkoxysilyl functionalized polynorbornenes with enhanced selectivity for heavy hydrocarbon separations. *RSC Adv.* 2016. Vol. 6. P. 51619–51628.

4. Alentiev D.A., Egorova E.S., Bermeshev M.V., Starannikova L.E., Topchiy M.A., Asachenko A.F., Griбанov P.S., Nechaev M.S., Yampolskii Y.P., Finkelshtein E.S. Janus tricyclononene polymers bearing tri(n-alkoxy)silyl side groups for membrane gas separation. *J. Mater. Chem. A*. 2018. Vol. 6. P. 19393–19408.

ОСОБЕННОСТИ ЖИДКОФАЗНОГО ГИДРИРОВАНИЯ БЕНЗОЛА И ФЕНОЛА НА НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ RU-КАТАЛИЗАТОРАХ

Боев С.С., Засыпалов Г.О., Недоливко В.В., Глотов А.П., Иванов Е.В., Гуцин П.А., Винокуров В.А.

FEATURES OF LIQUID PHASE HYDROGENATION OF BENZENE AND PHENOL OVER NANOSTRUCTURED RU-CATALYSTS

РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина

E-mail: gleb.zasypalov@mail.ru

Современные технологии получения топлив и продуктов органического синтеза из альтернативных источников сырья характеризуются высокими энергозатратами и большим количеством ограничений при их производстве в сравнении с традиционными технологиями нефтепереработки. Наиболее конкурентоспособными на сегодняшний день являются технологии переработки биомассы и продуктов ее пиролиза в продукты тонкого органического синтеза [1]. При каталитическом гидрооблагораживании продуктов пиролиза биомассы (бионефти) существенно снижается количество кислородсодержащих соединений; тем самым открывая перспективы дальнейшей переработки как в биотопливо, так и различные ценные продукты для нефтехимии. Как правило, для изучения реакций каталитического удаления кислорода из бионефти в качестве модельных соединений используют: фенол, анизол и гваякол. Считается, что реакции гидродеоксигенации (ГДО) могут протекать по нескольким маршрутам: прямое удаление кислорода с образованием ароматического углеводорода и воды и гидрирование бензольного кольца с последующим отщеплением воды (рис.1).

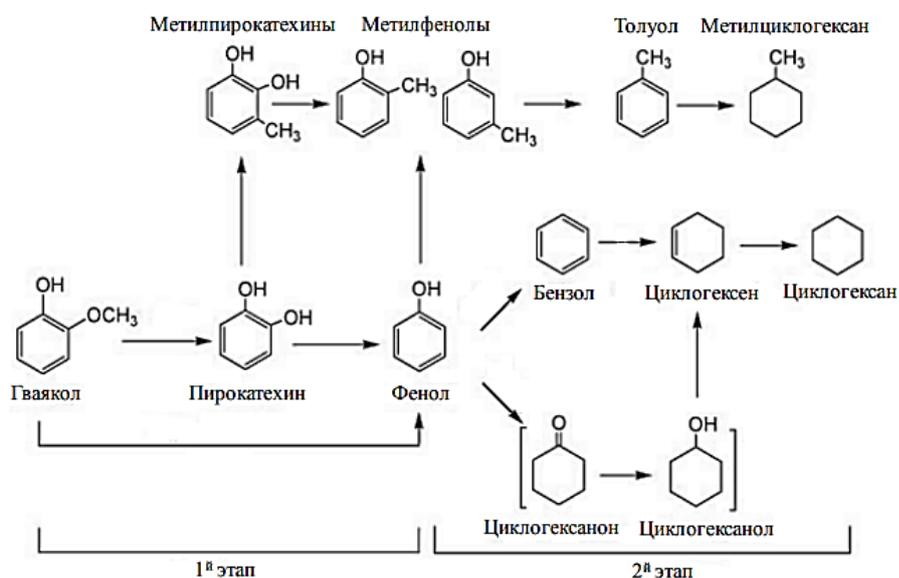


Рис.1. Схема превращений соединений бионефти в условиях реакции ГДО

На сегодняшний день наиболее перспективными каталитическими системами для гидродеоксигенации различных соединений являются катализаторы на основе благородных металлов Ru, Rh, Pt, Pd. В качестве носителя перспективным представляется использование природных алюмосиликатных нанотрубок – галлуазита. [2].

В работе был синтезирован рутений-содержащий наноструктурированный катализатор на основе галлуазитных нанотрубок. Изучены особенности каталитического гидрооблагораживания компонентов бионефти на примере гидрирования модельных ароматических соединений: бензола и фенола. Определены значения удельной активности катализатора Ru/Галлуазит в реакции гидрирования ароматических субстратов в различных растворителях.

Состав и структура катализатора исследованы методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа (РФА), и термопрограммируемого восстановления водородом (ТПВ-Н₂). Данные о текстурных характеристиках получены с помощью низкотемпературной адсорбции-десорбции азота (табл.1).

Таблица 1. Текстурные характеристики галлуазита и катализатора Ru/Галлуазит

Образец	Текстурные характеристики			Содержание Ru, мас%		Средний размер частиц Ru*, нм
	S _{бэт} , м ² /г	D _п , Å	V _п , см ³ /г	РФА	ТПВ-Н ₂	
Галлуазит	63	80	0.5	-	-	-
Ru/Галлуазит	74	61	0.12	1.1	1.0	1.8±0.1

* По данным ПЭМ.

Активность каталитической системы Ru/Галлуазит в гидрировании исследовали при 80°C и давлении Н₂ 3.0 МПа. Эксперименты проводили на установке Parr Series 5000 Multiple Reactor System. Состав продуктов реакции определяли с помощью газожидкостного хроматографа «Хромос ГХ-1000». Установлено, что наибольшую активность катализатор Ru/Галлуазит проявляет в реакции гидрирования бензола в однофазной системе (табл. 2). Степень превращения бензола превышает 95% через 15 минут после начала реакции, спустя 2 ч достигается полная конверсия (рис. 1). В случае двухкомпонентной системы субстрат-вода наблюдается значительное снижение удельной активности. Присутствие воды ограничивает перенос молекул субстрата к активным центрам катализатора и способствует внешнедиффузионному торможению.

При использовании в качестве растворителя метанола помимо циклогексанола образуются следы циклогексанона (0.5%). В случае гидрирования фенола в *n*-декане кинетика гидрирования имеет S-образный профиль, указывающий о диффузионных ограничениях молекул субстрата к поверхности активной фазы.

Так как реальная бионефть содержит в своем составе порядка 20% воды, то необходимо предварительно модифицировать поверхность галлузита с целью придания ей гидрофобных свойств и экранирования частиц активной фазы.

Таблица 2. Активность катализатора Ru/Галлузит в гидрировании фенола и бензола в одно- и двухкомпонентных системах

Система	$A_{уд}, \text{ч}^{-1}$	Конверсия, %
Бензол	6711	98
Бензол-вода	448	39
Фенол-вода	2525	100
Фенол-метанол	1717	68
Фенол- <i>n</i> -декан	572	68

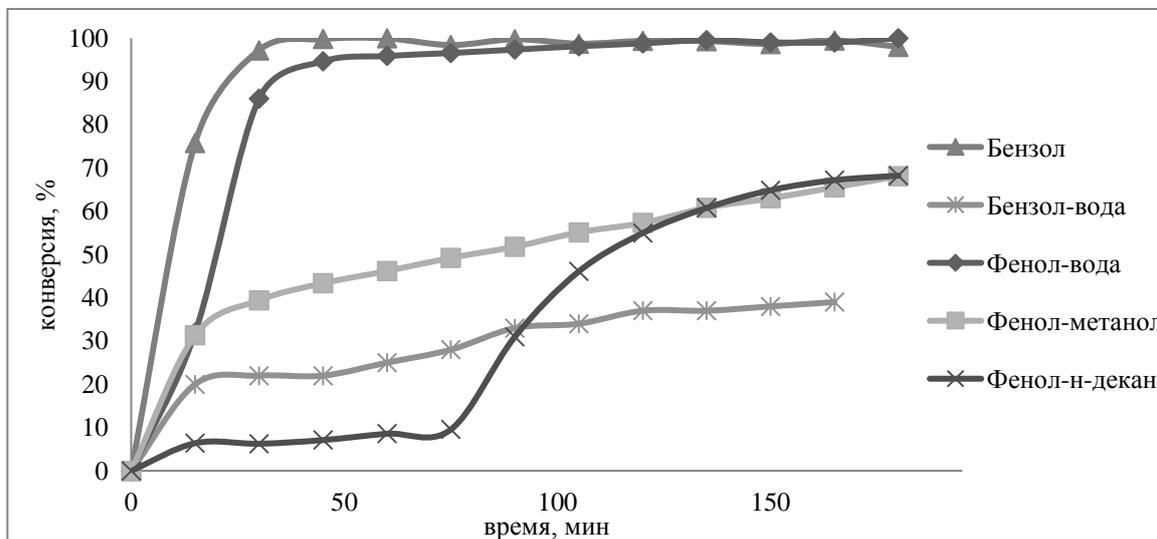


Рис.1. Зависимость конверсии субстратов на катализаторе Ru/Галлузит от времени реакции

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-19-00711).

Литература

1. Zhang G., Hu L. App. Catal. B: Environmental. 2014. Vol. 150. P.438-445. 2.
2. Glotov A., Vutolkina A., Pimerzin A. et al. Catalysts. 2020. Vol. 10. P. 537.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСНОВНОГО АЗОТА В СМОЛАХ СЛАНЦЕПЕРЕРАБОТКИ

Срибная Т.Ю., Козлов А.М.

DETERMINATION OF BASIC NITROGEN IN SHALE OIL

РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина

E-mail: sribnayatyana@mail.ru

Несмотря на значительное повышение стоимости нефти, газа и продуктов их переработки в последнее время, цены на продукты сланцепереработки не подвержены существенному увеличению, так как традиционно зависят от угля, а не нефти. Поэтому в последнее время все более целесообразно рассматривать жидкие продукты сланцепереработки как смесевое сырье для нефтепереработки совместно с традиционной нефтью, так как некоторые свойства смол сланцепереработки в некоторой степени подобны нефтяным [1,2]. Все в больших работах затрагиваются эти проблемы [3,4].

Однако, при использовании даже небольших долей смол сланцепереработки необходимо подробнее исследовать свойства такого сырья, так как при современном широком распространении каталитических процессов возможно как ускорение деактивации катализаторов, так и необратимое отравление. Одним из таких параметров является содержание азотистых соединений основного характера (основный азот), определению доли которых и посвящена данная работа.

Учитывая, что больший интерес представляет не содержание основного азота в смоле, а распределение таких соединений по фракциям, предварительно смола была осушена и её разогнали по фракциям – бензиновая, 180-260°C, 260-340°C, 340-500°C и более 500°C, результаты разгонки представлены в табл. 1.

Таблица 1. Материальный баланс разгонки смолы

Диапазоны кипения, °С	Выход фракции, мас.%
НК-180	14.5
180-280	15.8
260-340	19.3
340-500	43.2
>500 и потери	7.2

Для определения основного азота использовалась методика титрования фракций смол хлорной кислотой в среде ледяной уксусной кислоты. Для такой методики использовался стеклянный электрод в качестве измерительного и хлорсеребряный в

качестве электрода сравнения, для уменьшения возможного дрейфа и нестабильности сигнала использовали предварительное погружение электродов в смесь толуола и уксусной кислоты в течении 30 минут. За сутки до использования готовили титрант 0.02 М хлорной кислоты в уксусной кислоте, перед титрованием титр уточнялся, перед титрованием выполнялся холостой опыт. Результаты определения приведены в табл. 2.

Таблица 2 – Содержание основных азотсодержащих соединений

Диапазоны кипения, °С	Содержание основного азота, мас. %
НК-180	менее 0.1
180-280	0.1
260-340	0.3
340-500	0.4
>500 и потери	0.6

Таким образом, при увеличении температур выкипания и утяжеления фракций содержание основного азота увеличивается и полученные данные следует учитывать при рассмотрении возможности использования смесового сырья смола сланцепереработки – нефть для получения товарных нефтепродуктов.

Литература:

1. Лapidус А.Л., Шпирт М.Я., Малиновская Ю.А. и др. Горючие сланцы – перспективное сырье для переработки твердых горючих ископаемых. Химия твердого топлива. 2017. № 6. С. 15-21. DOI: 10.7868/S0023117717060020
2. Лapidус А.Л., Бейлина Н.Ю., Худяков Д.С., Жагфаров Ф.Г. Исследование пека и кокса, полученных из смолы полукоксования высокосернистых горючих сланцев Волжского бассейна. Химия твердого топлива. 2020. № 1. С. 26-29.
3. Стрижакова Ю.А., Усова Т.В., Козлов А.М. и др. Каталитическая конверсия Кашпирских горючих сланцев. Нефтепереработка и нефтехимия. 2010. № 8. С. 3-8.
4. Лapidус А.Л., Бейлина Н.Ю., Худяков Д.С. и др. переработка горючих сланцев волжского бассейна. Химия твердого топлива. 2018. № 2. С. 6-13.

МИКРО-МЕЗОПОРИСТЫЙ Pt-КАТАЛИЗАТОР ИЗОМЕРИЗАЦИИ АРОМАТИЧЕСКОЙ ФРАКЦИИ С-8

Рубцова М.И., Демихова Н.Р., Иванов Е.В., Винокуров В.А., Глотов А.П.
**MICRO-MESOPOROUS PT-CATALYST FOR ISOMERIZATION OF C-8
AROMATIC FRACTION**

РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Москва

E-mail: artemovamai@gmail.com

Изомеризация ароматической фракции С-8, поступающей с установок риформинга, является основным способом промышленного получения терефталевой кислоты, используемой для производства полиэтилентерефталата [1]. Сырье процесса содержит смесь ксилолов (50-60% *m*- и 20-25% *n*- и *o*-изомеров), а также 5-20% этилбензола (ЭБ). В условиях газофазной изомеризации в присутствии водорода ЭБ может быть трансформирован в дополнительное количество ксилолов через образование нафтеновых интермедиатов или же подвергнут dealкилированию с образованием бензола и этана. Для ксилолов возможны два базовых механизма изомеризации: мономолекулярный (через 1,2-метильный сдвиг) и бимолекулярный (диспропорционирование с образованием промежуточного триметилбензола) [2].

Определяющую роль при выборе направления протекания процесса играет структура используемого катализатора. Наиболее распространенными являются катализаторы на основе микропористого цеолита ZSM-5, обеспечивающего мономолекулярную изомеризацию ксилолов, преимущественное dealкилирование этилбензола и высокую селективность по *n*-ксилолу (ПК). Однако трансформация ксилолов по бимолекулярному механизму, также как и прямая изомеризация ЭБ в ксилолы, ограничены, ввиду стерических затруднений, возникающих в микропорах ZSM-5. Одновременное включение в структуру носителя микро- и мезопор обеспечит изомеризацию через дополнительные механизмы и тем самым позволит увеличить конверсию субстратов и получить дополнительное количество ценных продуктов.

В данной работе был синтезирован и использован в качестве компонента носителя Pt-содержащего катализатора изомеризации композитный материал на основе цеолита типа ZSM-5 и мезопористого алюмосиликата класса MCM-41 [3]. В качестве структурообразующих агентов при синтезе композитного материала были использованы цетилтриметиламмоний бромид и гидроксид тетрапропиламмония. Формирование упорядоченных микро- и мезопористых фаз было доказано методами РФА (рис. 1), ИК-Фурье, ²⁷Al ЯМР, ПЭМ и РЭМ [4,5].

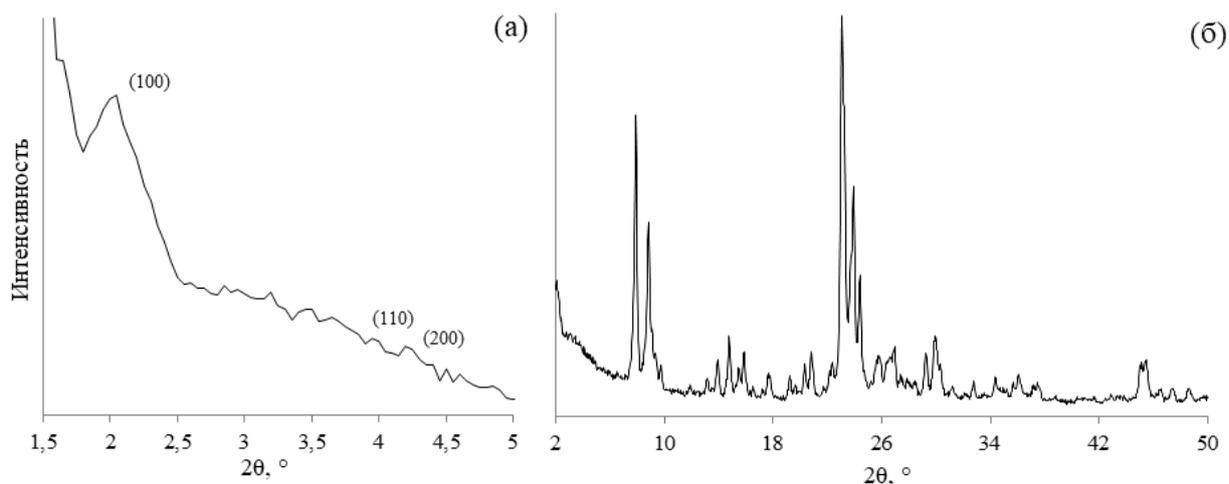


Рис. 1. РФА спектры MCM-41/ZSM-5 в области малых (а) и широких углов (б)

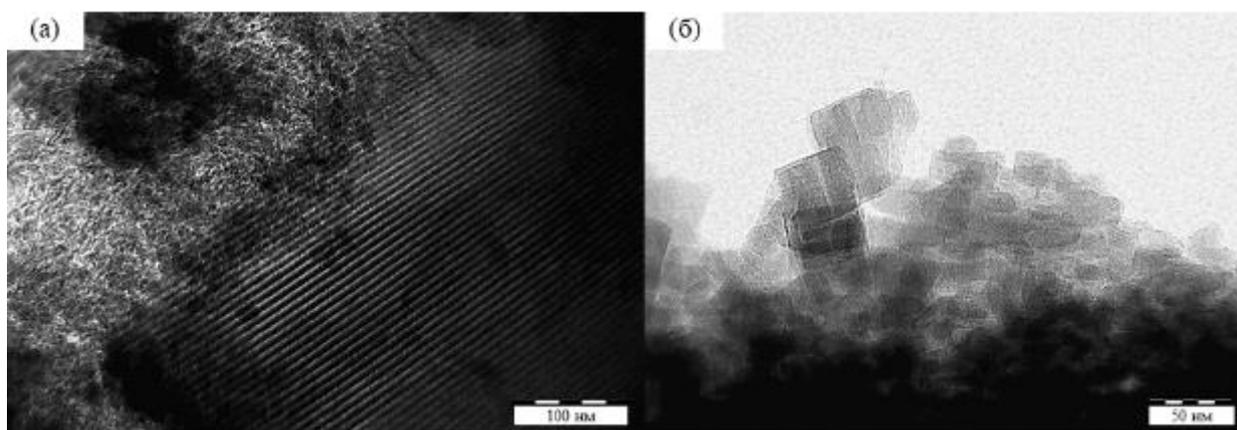


Рис. 2. Микрофотографии материала MCM-41/ZSM-5

Полученный материал типа MCM-41/ZSM-5 был смешан с бемитом в соотношении (70/30 мас.%) и сформован в виде экструдатов (2 x 10 мм). После сушки и прокаливания до 550°C на носители была нанесена платина (0.5 мас.%) методом пропитки гексахлороплатиновой кислотой ($H_2[PtCl_6]$) по влагоемкости. Для получения платины в нуль-валентном состоянии катализатор восстанавливали в токе водорода. Дисперсность наночастиц платины, рассчитанная по данным ПЭМ (рис. 3), составила 14%.

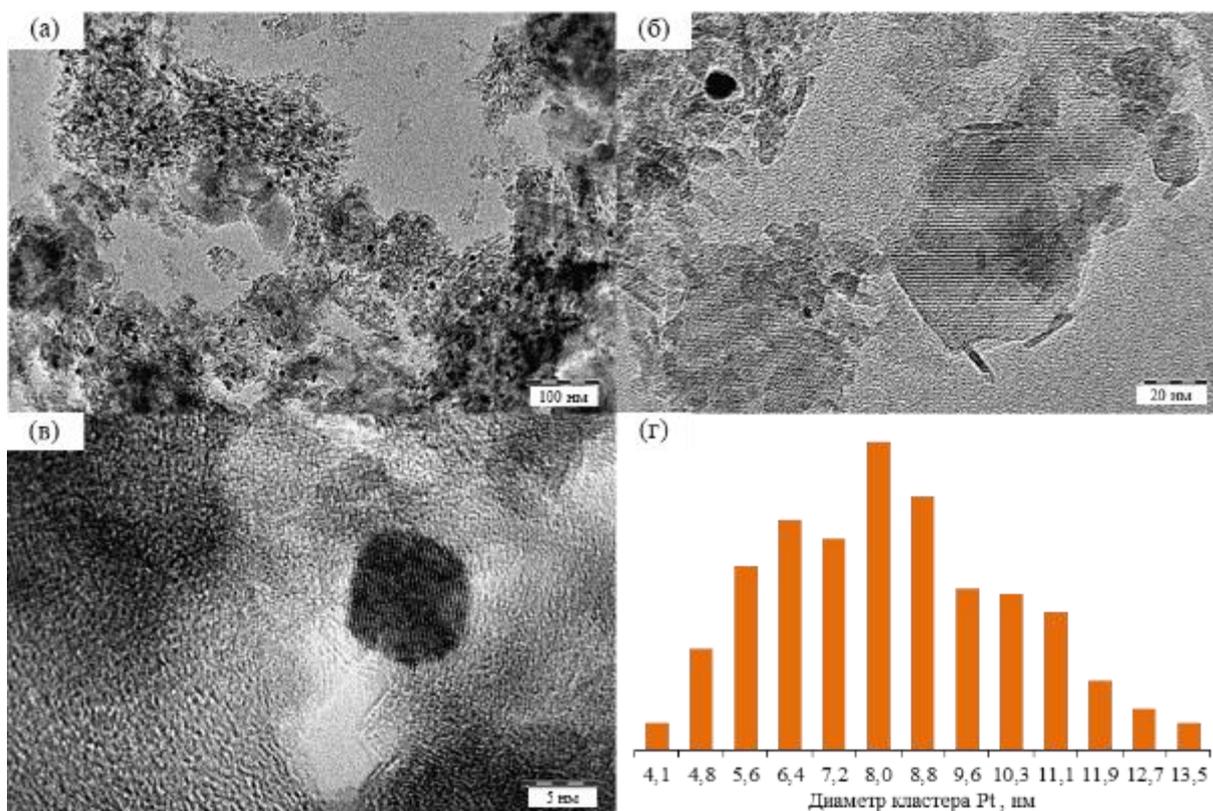


Рис. 3. Микрофотографии Pt/MCM-41/ZSM-5 (а-в) и распределение частиц Pt по размерам (б)

По данным низкотемпературной адсорбции/десорбции азота, удельная площадь поверхности Pt-содержащего катализатора составила $300 \text{ м}^2/\text{г}$ (по БЭТ), а средние диаметры микро- и мезо-пор – 60 и 7 \AA , соответственно. На кривой NH_3 -ТПД катализатора присутствовали пики в областях $120\text{-}300^\circ\text{C}$ и $300\text{-}700^\circ\text{C}$, свидетельствующие о наличии слабых и сильных кислотных центров, а общее количество десорбированного аммиака составило $1413 \text{ ммоль}/\text{г}$.

Активность полученного катализатора была исследована на лабораторной установке проточного типа со стационарным слоем катализатора при следующих условиях: температура от 280 до 420°C , объемное соотношение H_2 :сырьё 1200 , $\text{ОСПС} = 1 \text{ ч}^{-1}$, $P_{\text{H}_2} = 1 \text{ МПа}$. В качестве сырья была использована ароматическая фракция С-8 с промышленной установки риформинга. Жидкие и газообразные продукты были проанализированы методом газовой хроматографии.

Доказано, что наличие мезопор в структуре катализатора обеспечивает повышенную степень превращения субстратов во всем исследованном интервале температур. Так, конверсия этилбензола на катализаторе Pt/MCM-41/ZSM-5 при 340°C

на 40% превысила аналогичный показатель для коммерческого катализатора. Кроме того, микро-мезопористый катализатор способствовал протеканию изомеризации ксилолов по бимолекулярному механизму, о чем свидетельствовало наличие триметилбензола в продуктах реакции. Также установлено, что с повышением температуры больший вклад в трансформацию этилбензола вносит dealкилирование с образованием бензола и этана.

Работа выполнена за счет средств Российского Научного Фонда (Соглашение № 19-19-00711).

Литература

1. Glotov A., Stavitskaya A., Chudakov Y., Ivanov E., Huang W., Vinokurov V., Zolotukhina A., Maximov A., Karakhanov E., Lvov Y. Bull. Chem. Soc. Jpn. 2019. Vol. 92. P. 61-69.
2. Guisnet M., Gnep N.S., Morin S. Microporous and Mesoporous Materials. 2000. Vol. 35–36. P. 47-59.
3. Naranov E.R., Sadovnikov A.A., Maximov A.L., Karakhanov E.A. Microporous Mesoporous Mat. 2018. Vol. 263. P. 150-157.
4. Golabek K., Tarach K.A., Gora-Marek K. Microporous Mesoporous Mat. 2018. Vol. 266. P. 90-101.
5. Guthrie C., Reardon E., Peemoeller H., Vogan J. Geochim. Cosmochim. Acta. 2008. Vol. 72. P. A338-A338.

РЕГЕНЕРАЦИЯ УГЛЕВОДОРОДНОЙ ОСНОВЫ БУРОВЫХ РАСТВОРОВ ЭКСТРАКЦИОННО-МЕМБРАННЫМИ МЕТОДАМИ

Бланко-Педрехон А.М., Шибанов И.В., Мотузенко Н.Д., Каграманов Г.Г.

HYDROCARBON BASE OF DRILLING MUDS REGENERATION BY EXTRACTION-MEMBRANE METHODS

РХТУ имени Д.И. Менделеева, Москва

E-mail: ablanko-pedrekhon@muctr.ru

Буровые растворы на углеводородной основе (РУО) – специальные жидкости, используемые при строительстве скважин и в процессе бурения, представляют собой сложную физико-химическую систему. По мере использования РУО насыщаются воздухом, водой, нефтью, минеральными компонентами и т.д., что делает их непригодными для дальнейшего использования. С позиций рационального использования ресурсов отработанные РУО необходимо регенерировать и использовать повторно.

На наш взгляд наиболее перспективной технологией регенерации углеводородной основы отработанных РУО является экстракция с применением мембранных методов разделения – ультрафильтрации и, так называемой, нанофильтрации органических сред [1-3].

Отработанный буровой раствор подается в реактор, где происходит его смешение с растворителем (экстрагентом); на стадии ультрафильтрации происходит удаление мелкодисперсной твердой фазы; стадия нанофильтрации необходима для разделения углеводородной фазы и растворителя и, соответственно, сокращения энергетических затрат на дальнейшей стадии выпарки. Предложенная нами схема позволяет регенерировать до 95% углеводородной основы, обеспечивает регенерацию растворителя (потери экстрагента не превышают 5 масс.%) и позволяет снизить энергетические затраты на выпарку [3, 4].

Нами был исследован ряд растворителей (ацетон, толуол, гексан, изопропанол, гептан и т.д.); наиболее эффективным с точки зрения скорости и полноты протекания процесса экстракции и стоимостных затрат оказался гексан. На рис. 1 приведена зависимость оптической плотности D от состава смеси «гексан-отработанный РУО» (с. УФ об. %).

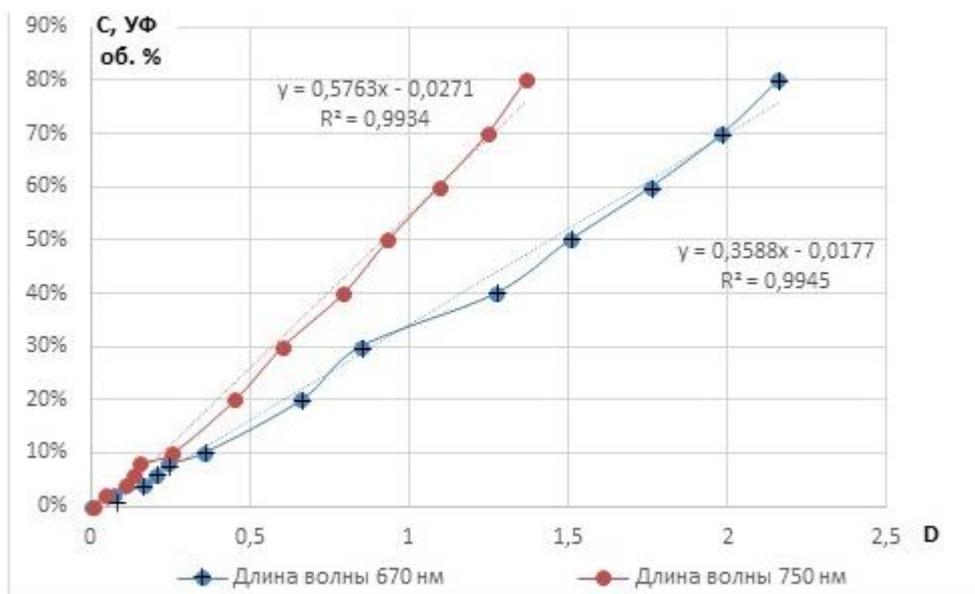


Рис. 1. Зависимость оптической плотности от состава смеси «гексан-отработанный РУО»

На рис. 2 представлена зависимость степени извлечения углеводородной фазы от количества добавленного растворителя (гексана).

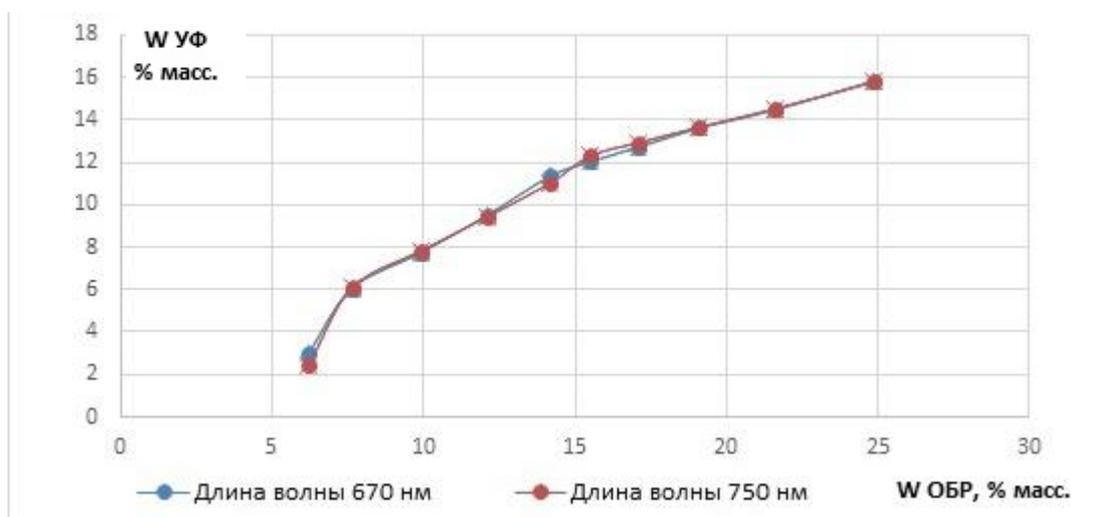


Рис. 2. Зависимость степени извлечения углеводородной фазы отработанных РУО от количества добавленного растворителя

По нашим оценочным расчетам себестоимость регенерации углеводородной основы по предлагаемой нами технологии, она составила 45-60 руб./л [4].

Литература

1. Werth K., Kaupenjohann P., Skiborowski M. The potential of organic solvent nanofiltration processes for oleochemical industry. *Separation and Purification Technology*. 2017. Vol. 182. P. 185-196.
2. Scharzeca B., Kruberab K.F., Skiborowski M. Model-based evaluation of a membrane-assisted hybrid extraction-distillation process for energy and cost-efficient purification of diluted aqueous streams. *Chemical Engineering Science*. 2021. Vol. 240. 116650.
3. Werth K., Kaupenjohann P., Knierbein M., Skiborowski M. Solvent recovery and deacidification by organic solvent nanofiltration: Experimental investigation and mass transfer modeling. 2017. *Journal of Membrane Science*. Vol. 528. P. 369-380.
4. Бланко-Педрехон А.М., Каграманов Г.Г., Шибанов И.В. Экстракционно-мембранная технология переработки буровых растворов на углеводородной основе. *Химическая промышленность сегодня*. 2020. № 6. С. 32-35.

**ВНУТРИПЛАСТОВОЕ ОБЛАГОРАЖИВАНИЕ СВЕРХВЯЗКОЙ НЕФТИ ПРИ
ПАРОТЕПЛОВОМ ВОЗДЕЙСТВИИ С ПРИМЕНЕНИЕМ ОРГАНИЧЕСКИХ
СОЛЕЙ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ: ВЛИЯНИЕ ТИПА МЕТАЛЛА,
ОРГАНИЧЕСКОГО ЛИГАНДА И ДОБАВОК НАФТЕНОВЫХ
УГЛЕВОДОРОДОВ**

**Сувейд М., Аль-Мунтасер А., Джимасбе Р., Варфоломеев М.А.,
Юань Ч., Анчита Х.**

**IN-SITU UPGRADING OF EXTRA-HEAVY OIL DURING STEAM STIMULATION
USING ORGANIC SALTS OF TRANSITION METALS: THE INFLUENCE OF THE
TYPE OF METAL, ORGANIC LIGAND AND NAPHTHENIC HYDROCARBONS
ADDITIVES**

*Институт геологии и нефтегазовых технологий, Казанский (Приволжский)
федеральный университет, г. Казань
E-mail: mikhail.varfolomeev@kpfu.ru*

В настоящее время в условиях ухудшения структуры запасов углеводородного сырья и возрастающего потребления энергоносителей остро стоит проблема освоения нетрадиционных запасов углеводородов, к которым, в частности, относятся сверхвязкие нефти, являющиеся важным ресурсом для поддержания объемов добычи в будущем [1,2]. Сложности при разработке месторождений таких нефтей определяются их высокой вязкостью, плотностью и значительным содержанием смолисто-асфальтеновых веществ [3]. Высокая энергоемкость применяемых тепловых технологий нефтедобычи требует использования принципиально новых технологических подходов, в частности, закачки в продуктивный горизонт каталитически активных соединений переходных металлов. Для широкого промышленного применения каталитических комплексов для внутрипластового облагораживания нефти необходимо решить ряд задач – всесторонне изучить механизм физико-химических процессов, протекающих в пористой среде, установить роль типа металла и состава органического лиганда прекурсора катализатора и определить перспективы применения водород-донорных растворителей в пласте. Применение каталитических композиций и добавок на основе нафтеновых углеводородов открывает широкие возможности повышения энергоэффективности применяемых тепловых технологий добычи нетрадиционных углеводородов.

В данной работе оценивалось влияние типа металла (железо, кобальт, медь и никель), органического лиганда (нефтерастворимые катализаторы на основе меди с различными органическими лигандами (октаноат, деканоат, олеат и стеарат)) и добавок нафтеновых углеводородов (декалин) на облагораживание сверхвязкой нефти при паротепловом воздействии при различных температурах и давлениях.

Было проведены исследования влияния стеаратов железа, кобальта и никеля в качестве нефтерастворимых катализаторов для интенсификации реакций акватермолиза при закачке пара для добычи тяжелой нефти с целью улучшения ее качества [4]. Были оценены их каталитические свойства и возможный механизм действия. С использованием широкого комплекса методов, включающего SARA анализ, реологические исследования, газовую хроматографию, газовую хромато-масс-спектрометрию, ИК- и ^{13}C ЯМР-спектроскопии, была проведена оценка влияния каталитического акватермолиза на физико-химические свойства нефти. Одновременно с этим было проанализировано преобразование катализаторов при паротепловом воздействии с помощью совмещенного термогравиметрического анализа и ИК-спектроскопии, рентгеноструктурного анализа и мессбауэровской спектроскопии. Результаты показали, что нефтерастворимые соли переходных металлов (Fe, Co, Ni) и образующиеся при их разложении частицы металлов, их оксиды и сульфиды при паротепловом воздействии при 250 и 300 °С играют каталитическую роль в реакциях акватермолиза. Наибольшая эффективность каталитического акватермолиза проявляется при 300 °С, в результате чего происходит максимальное снижение вязкости от 2073 до 1031 мПа*с, увеличение содержания насыщенных углеводородов (особенно низкомолекулярных алканов), уменьшение содержания смол и асфальтенов, удаление серы и азота и уменьшение содержания полиароматических углеводородов. Катализатор на основе никеля показал наиболее высокую каталитическую активность.

В работе также оценивалось влияние нефтерастворимых катализаторов на основе меди с различными органическими лигандами (октаноат, деканоат, олеат и стеарат) на облагораживание сверхвязкой нефти при паротепловом воздействии при различных температурах. Оценка эффективности каталитических композиций также проводилась на основе исследования свойств нефти до и после паротеплового воздействия. Было показано, что на эффективность процесса каталитического акватермолиза влияет состав органического лиганда соли меди, температура ее разложения и структура продуктов разложения. Результаты оценки группового состава, вязкости, элементного и химического состава жидких и газообразных продуктов каталитического акватермолиза показали, что олеат меди обладает немного более высокой каталитической активностью. Низкая стоимость, доступность и хорошая каталитическая эффективность делают исследованную композицию потенциальным катализатором для внутрислоевого облагораживания сверхвязкой нефти.

Также было изучено влияние декалина (донора водорода) в качестве добавки вместе с катализатором на основе никеля (стеарата никеля (II)) на облагораживание сверхвязкой нефти. Была проведена оценка изменения в составе продуктов аквагермолиза, количество выделяющегося водорода при дегидрировании декалина и его участие в реакциях облагораживания нефти в присутствии и в отсутствии стеарата никеля и сверхвязкой нефти. Все эксперименты по облагораживанию и дегидрированию проводили при 300 °С в течение 24 часов. Результаты показали, что максимальный уровень конверсии декалина составил 21,95% в присутствии тяжелой нефти, воды и стеарата никеля. В ходе процесса паротеплового воздействия стеарат никеля в основном преобразовывался (*in-situ*) в частицы NiO и Ni₃S₂, которые играли роль активных фаз для улучшения степени дегидрирования декалина и облагораживания сверхвязкой нефти. Использование декалина в качестве донора водорода вместе с катализатором привело к значительному снижению вязкости (69,2%), увеличению содержания насыщенных углеводородов (особенно низкомолекулярных алканов C₁₀-C₂₀), снижению содержания смол и асфальтенов и удалению серы и азота.

В целом, проведенные исследования показывают перспективность применения каталитических комплексов на основе переходных металлов, а также добавок нафтеновых углеводородов в процессах паротепловой добычи и внутрискластового облагораживания сверхвязкой нефти.

На основе полученных лабораторных исследований предложены товарные формы катализаторов и запланированы их пилотные испытания.

Работа выполнена за счет средств Российского научного фонда (проект № 15-13-00123).

Литература

- [1] Consumption ER. World Consumption of Primary Energy by Energy Type and Selected Country Groups 2008.
- [2] Nilsson M. Organization of the Petroleum Exporting Countries (OPEC). Int. Organ. Rise ISIL, Routledge; 2016, p. 169–80.
- [3] Looney B. Statistical Review of World Energy, 2020|. Вр 2020;69:66.
- [4] Suwaid M.A., Varfolomeev M.A., Al-Muntaser A.A. et al. Fuel, 2020, Vol. 281, 118753.

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПОЛИНОРБОРНЕНОВ С
КАРБОЦИКЛИЧЕСКИМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ**

**Зоткин М.А., Бермешева Е.В., Алентьев Д.А., Борисов И.Л., Волков А.В.,
Финкельштейн Е.Ш., Бермешев М.В.**

**SYNTHESIS AND PROPERTIES OF POLYNORBORNENES WITH
CARBOCYCLIC SUBSTITUENTS**

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

E-mail: zotkin@ips.ac.ru

Норборнены являются уникальными мономерами для получения полимеров различного назначения. Легкий синтез норборненов с различными заместителями наряду с их способностью активно полимеризоваться по различным механизмам делают полимеры на их основе удобными объектами для изучения важных взаимосвязей «структура-свойства» [1]. Знание того, как структура полимера влияет на его свойства, позволяет направленно создавать функциональные материалы, в том числе мембраны для газо- и пароразделения, материалы для хранения и транспортировки газов и т.д.

Введение объемных и жестких заместителей в боковую цепь полинорборненов способствует увеличению свободного объема и, как следствие, приводит к росту пористости и газопроницаемости. Ранее было показано, что аддитивные полинорборнены, содержащие жесткие и объемные триметилсилильные группы в боковой цепи, отличаются высокой газопроницаемостью [1]. Для других классов полимеров (в частности, полиацетиленов [2]) было обнаружено, что к аналогичному эффекту приводит также введение карбоциклических заместителей. Однако, полинорборнены, содержащие карбоциклические заместители в боковой цепи, еще не были в полной мере изучены.

В нашей работе синтез норборненов с карбоциклическими заместителями был осуществлен в одну стадию, с использованием коммерчески доступных или простых в синтезе соединений: дициклопентадиена, норборнадиена, винилциклогексана, антрацена и пр. Далее получаемые мономеры вводили в метатезисную и аддитивную полимеризацию (рис. 1).

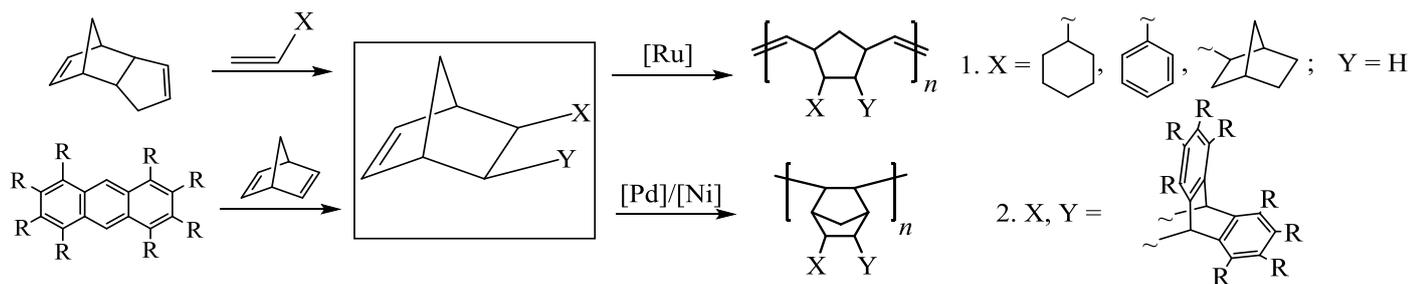


Рис. 1. Синтез и полимеризация норборненов с карбоциклическими заместителями.

Поскольку наиболее высокие показатели пористости и газопроницаемости обнаруживаются у аддитивных полинорборненов (ввиду образования более жесткой структуры), их получение и изучение являются наиболее приоритетными для нас задачами. Учитывая, что аддитивная полимеризация по сравнению с метатезисной более чувствительна к наличию и природе заместителей, то наличие объемистых карбоциклических заместителей существенно усложняет поиск эффективных катализаторов. В большинстве случаев аддитивная полимеризация успешно протекала в присутствии классической каталитической системы на основе палладия ($\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{NaBARF}/\text{PCy}_3$), некоторые мономеры полимеризовались с образованием растворимого полимера только с использованием комплекса никеля $(\text{PhMe})\text{Ni}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$. Очень высокую полимеризационную активность и толерантность к наличию заместителей проявляли каталитические системы на основе N-гетероциклических карбеновых Pd комплексов, например, $\text{Si}^i\text{MesPd}(\text{cinn})\text{Cl}$.

Исследование свойств полученных полинорборненов показало, что введение карбоциклических фрагментов в боковую цепь действительно приводит к увеличению газопроницаемости. Для некоторых полученных полимеров значения $P(\text{O}_2)$ превышали 1000 Баррер.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (Проект № 21-73-20246).

Литература

1. Финкельштейн Е.Ш., Бермешев М.В. и др. Успехи химии. 2011. Том 80 (4). С. 362-383.
2. Hu Y., Shiotsuki M. et al. Macromolecules. 2008. Vol. 41 (22). P. 8525-8532.

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 5-ЭТИЛИДЕН-2-НОРБОРНЕНА В ПРИСУТСТВИИ N-ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ КАРБЕНОВЫХ Pd-КОМПЛЕКСОВ С АЛЛИЛЬНЫМИ И МЕТАЛЛИЛЬНЫМИ ЛИГАНДАМИ

Катаранова К.Д., Хрычикова А.П., Бермешева Е.В., Возняк А.И., Топчий М.А., Ржевский С.А., Бермешев М.В.

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

E-mail: janebp@ips.ac.ru

Виниловые гомо- и сополимеры циклоолефинов обладают рядом интересных свойств: высокой прозрачностью, термической и химической стабильностью, низким влагопоглощением и др. На сегодняшний день на их основе выпускаются материалы для опто- и микроэлектроники [1]. Кроме того, такие полимеры перспективны в качестве материалов для мембранного газоразделения и ионопроводящих мембран. Особенно интересным для получения различных функциональных материалов представляет возможность вовлечения в полимеризацию мономеров с различными функциональными группами. Однако не смотря на достигнутый прогресс в создании катализаторов для аддитивной полимеризации циклоалкенов, по-прежнему остается актуальным вопрос поиска новых каталитических систем, обладающих высокой активностью, толерантностью по отношению к функциональным группам, и способных селективно вовлекать в полимеризацию би- и полифункциональные мономеры.

Доступным и привлекательным классом циклоолефинов для оценки каталитической активности являются производные норборнена. Одним из наиболее доступных и интересных мономеров среди норборненов является 5-этилиден-2-норборнен (ЭНБ), использующийся при производстве тройных сополимеров этилен/пропилен/диен. Этот мономер содержит две двойные связи эндоциклическую (норборненовую) и экзоциклическую (этилиденную), т.е. является бифункциональным мономером. Ранее мы показали, что высокоактивными и селективными катализаторами аддитивной полимеризации ЭНБ являются двух- трехкомпонентные каталитические системы на основе N-гетероциклических карбеновых Pd-комплексов с циннамилльным лигандом [2]. В данной работе мы изучили полимеризацию ЭНБ в присутствии родственных систем – N-гетероциклических карбеновых Pd-комплексов с аллильным и металильными лигандами. В частности, было исследовано влияние строения данного лиганда на такие параметры как стабильность и активность каталитической системы. Кроме того, была оценена роль фосфина на свойства изученных каталитических систем в аддитивной полимеризации ЭНБ. Показано, что использование данного типа

комплексов для реакции аддитивной полимеризации позволяет осуществлять селективную полимеризацию бифункционального мономера 5-этилиден-2-норборнена.

Работа выполнена за счет средств гранта РФФ №21-73-20246

Литература

1. Khanarian G., Celanese H. OPTICE. 2001. Vol. 40. № 6. P. 1024.
2. Bermesheva E.V., Wozniak A.I., Bermeshev M.V. et al. ACS catalysis. 2020. P.1663.

ГИДРОГЕНИЗАЦИОННАЯ ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИМЕРНЫХ ОТХОДОВ В СМЕСИ С ТЯЖЕЛЫМИ ОСТАТКАМИ НЕФТИ

Дандаев А.У., Кадиев Х.М., Гюльмалиев А.М., Батов А.Е., Зекель Л.А.,
Кадиева М.Х.

HYDROGENATION PROCESSING OF POLYMER WASTE MIXED WITH HEAVY OIL RESIDUES

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН

E-mail: dandaev@ips.ac.ru

Рост и накопление различных техногенных и бытовых органических полимерных отходов, а также отсутствие эффективных способов их утилизации и переработки является в настоящее время весьма актуальной экологической и экономической проблемой. Используемые способы утилизации полимерных отходов (измельчение с последующим закапыванием, сжигание, пиролиз) являются неэффективными как с экономической, так и с экологической точки зрения.

В последние годы особую актуальность приобретает проблема использования органических полимерных отходов для переработки с получением углеводородов, которые могут быть использованы в дальнейшем для получения ценных продуктов нефтехимии. Для этих целей в качестве сырья наиболее перспективны отходы пластиков и изношенные автомобильные шины.

Методы утилизации органических техногенных отходов, используемые в РФ и за рубежом в промышленных масштабах, не предусматривают полного рециклинга углерода и являются либо экологически опасными и дорогими (в частности, сжигание или пиролиз), либо маломасштабными и малоэффективными, например, при рециклинге с использованием отходов в качестве добавок при производстве полимерной и резиносодержащей продукции.

Задача рециклинга углеводородной части различных промышленных и бытовых органических техногенных отходов наиболее эффективно может решаться путем их химической переработки с учетом их физико-химических свойств и химического состава.

В ИНХС РАН развивается направление гидрогенизационной переработки полимерных отходов в смеси с тяжелыми нефтяными остатками с получением низкомолекулярных углеводородов в присутствии высокоэффективных в данном процессе наноразмерных частиц катализатора [1-3]. Тяжелые нефтяные остатки являются органическими растворителями, а также благоприятной средой для формирования наноразмерного катализатора. Данная технология позволит существенно

расширить сырьевую базу углеводородного сырья, решить экологическую проблему комплексной и безвредной утилизации широкого ассортимента промышленных и бытовых органических отходов.

В докладе представлены результаты экспериментальных исследований гидрокаталитических превращений полимеров в жидкой фазе в присутствии ультрадисперсных частиц дисульфида молибдена, определены состав растворителя и оптимальные условия гомогенизации полимеров в жидкой органической среде. Изучены основные закономерности гидроконверсии полимеров на пилотной установке. Экспериментально установлено влияние природы и состава дисперсионной среды на структуру и свойства синтезируемого «in situ» наноразмерного катализатора в среде тяжелого нефтяного остатка в смеси с исследуемыми полимерами, показано формирование активной формы молибденового катализатора (MoS_2), обладающего свойствами, необходимыми для проведения гидроконверсии с указанным видом сырья.

Результаты исследования будут полезны при разработке научных основ нового технологического процесса химической переработки полимерных отходов с получением продуктов, близких по составам и свойствам к фракциям нефтяного происхождения.

Практическая реализация новой технологии позволит эффективно утилизировать полимерные отходы техногенного характера и снизить степень загрязнения окружающей среды.

Литература

1. Кадиев Х.М., Дандаев А.У., Гюльмалиев А.М., Батов А.Е., Хаджиев С.Н. Гидроконверсия полиэтилена и шинной резины в смеси с тяжелыми нефтяными остатками. Химия твердого топлива. 2013. №2. С. 65-72.
2. Гюльмалиев А.М., Зекель Л.А., Батов А.Е., Дандаев А.У., Кадиев Х.М. Растворение полиэтилена в углеводородной среде для последующей переработки методом гидроконверсии. Журнал прикладной химии. 2018. Т.91. Вып. 8. С. 1203-1213.
3. Хаджиев С.Н., Кадиев Х.М., Кадиева М.Х. Формирование и свойства наноразмерных частиц катализаторов конверсии тяжелого сырья, диспергированных в углеводородной среде. Катализ в промышленности. 2014. №5. С. 74-81.

ИММОБИЛИЗОВАННЫЕ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ИОННЫЕ ЖИДКОСТИ ДЛЯ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ОБЕССЕРИВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ТОПЛИВ

Акопян А.В., Есева Е.А.

IMMOBILIZED POLYFUNCTIONAL IONIC LIQUIDS FOR OXIDATIVE DESULFURIZATION OF ORGANIC FUELS

МГУ им. М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

E-mail arvchem@yandex.ru

На сегодняшний день четко прослеживается тенденция к ухудшению качества добываемого углеводородного сырья, в частности, качества нефти, которое связано как с повышением доли асфальто-смолистых соединений, так и с повышением содержания гетероатомов, в частности, атомов серы [1]. Наличие сернистых соединений в нефти оказывает значительное негативное воздействие на процессы переработки: отравление катализаторов, повышенный износ технологического оборудования, загрязнение окружающей среды соединениями серы [2]. С другой стороны, существует тенденция к ужесточению экологических требований к нефтепродуктам, в частности, к моторным топливам по содержанию серы [3]. Указанные проблемы стимулируют как совершенствование существующих методов, основанных на гидропроцессах, так и разработки новых альтернативных методов. Среди различных альтернативных безводородных процессов (экстракция, адсорбция, биодесульфуризация и т.д.) наибольший интерес с точки зрения возможности практической реализации представляет метод окислительного обессеривания, позволяющий снижать содержание общей серы в различных нефтепродуктах вплоть до ультранизких значений менее 10 ppm в относительно мягких условиях (атмосферное давление, температура до 80°C) [4,5]. Важно отметить, что процесс предполагает использование промышленно доступных реагентов (в частности, пероксида водорода в качестве окислителя), что является перспективным для его реализации в условиях небольших нефтеперерабатывающих заводов, где отсутствует возможность внедрения процесса гидроочистки.

Процесс окислительного обессеривания основан на реакции окисления сероорганических соединений, присутствующих в углеводородных фракциях, до соответствующих сульфоксидов и сульфонов, которые являются полярными соединениями и могут быть полностью извлечены из углеводородной среды с использованием стандартных методов экстракции или адсорбции. Наибольший интерес в данном процессе представляет разработка каталитических систем, которые позволяют проводить исчерпывающее окисление сероорганических соединений в как можно более мягких условиях. Такой подход позволит свести к минимуму протекание побочных

процессов окисления углеводородных компонентов топлив, что неизбежно ведет к нецелевому расходу окислителя и высоким потерям очищенного продукта. Поэтому разработка высокоактивных и селективных катализаторов является ключевым фактором, необходимым для дальнейшего развития данного метода.

В настоящей работе синтезированы новые каталитические системы на основе иммобилизованных полифункциональных ионных жидкостей, в частности, получены катализаторы, в которых активная часть представлена полифункциональными ионными жидкостями, содержащими как атом переходного металла, так и Бренстедовские кислотные центры. Активная часть иммобилизована на материал SBA-15 с развитой поверхностью и диаметром пор, достаточным для диффузии гетероароматических серосодержащих соединений (таких как производные дибензотиофена). В работе впервые получены гетерогенные каталитические системы, в которых полифункциональная ионная жидкость (содержащая одновременно Бренстедовские кислотные центры и атомы молибдена) иммобилизована двумя различными методами пропиткой (NA-HPMo/SBA-15) и путем химической иммобилизации (HPMo/NA-SBA-15) на поверхности носителя с развитой поверхностью. Проведено сравнение активности полученных катализаторов с активностью катализатора, содержащего только фосфорномолибденовую кислоту в качестве активной части (HPMo/SBA-15).

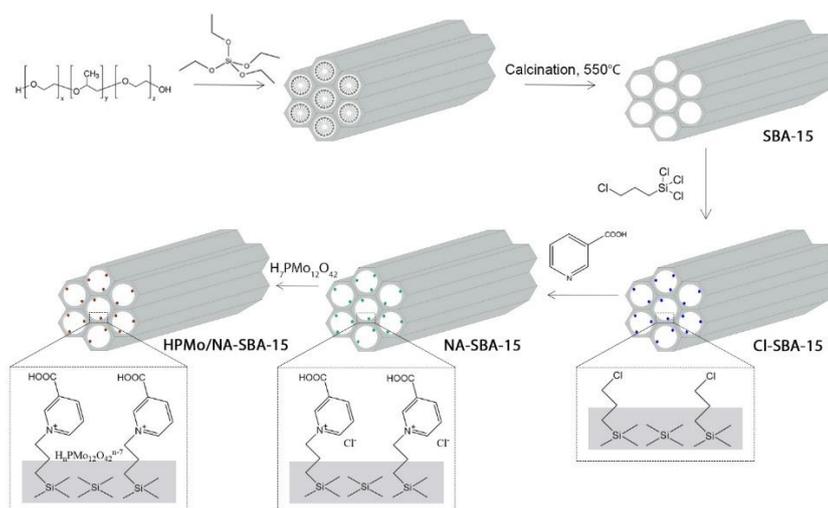


Рис. 1. Схема синтеза иммобилизованной полифункциональной ионной жидкости

Активность синтезированных катализаторов испытана в процессе окислительного обессеривания пероксидом водорода реальной углеводородной фракции – прямогонной бензиновой фракции с исходным содержанием серы 650 ppm. Остаточное

содержание серы в присутствии катализатора НРМо/SBA-15 составило 165 ppm, катализатора NA-НРМо/SBA-15 – 35 ppm, катализатора НРМо/NA-SBA-15 – 5 ppm.

Таким образом показано, что сочетание двух каталитических центров позволяет достигать лучших результатов по сравнению с катализатором сравнения НРМо/SBA-15.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 20-79-00114).

Литература

1. Babich I.V., Moulijn J.A. Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: A review. Fuel. 2003. Vol. 82 (6). P. 607-631.
2. Houda S., Lancelot C., Blanchard P., Poinel L., Lamonier C. Oxidative desulfurization of heavy oils with high sulfur content: A review. Catalysts. 2018. Vol. 8 (9). P. 344-369.
3. Ismagilov Z., Yashnik S., Kerzhentsev M., Parmon V., Bourane A., Al-Shahrani F.M., Hajji A.A., Koseoglu O.R. Oxidative desulfurization of hydrocarbon fuels. Catalysis Reviews-Science and Engineering. 2011. Vol. 53 (3). P. 199-255.
4. Srivastava V.C. An evaluation of desulfurization technologies for sulfur removal from liquid fuels. Rsc Advances. 2012. Vol. 2 (3). P. 759-783.
5. Dinamarca M.A., Ibacache-Quiroga C., Baeza P., Galvez S., Villarroel M., Olivero P., Ojeda J. Biodesulfurization of gas oil using inorganic supports biomodified with metabolically active cells immobilized by adsorption. Bioresource Technology. 2010. Vol. 101 (7). P. 2375-2378.

**ГЕТЕРОГЕННЫЙ КАТАЛИЗАТОР АЭРОБНОГО ОКИСЛИТЕЛЬНОГО
ОБЕССЕРИВАНИЯ НА ОСНОВЕ ИММОБИЛИЗОВАННОГО
ПОЛИОКСОМЕТАЛЛАТА ТИПА АНДЕРСОНА НА МЕЗОПОРИСТОМ
СИЛИКАТЕ ТИПА SBA-15**

Лукашов М.О., Есева Е.А., Акопян А.В.

**HETEROGENEOUS CATALYST OF AEROBIC OXIDATIVE DESULFURIZATION
BASED ON IMMOBILIZED ANDERSON-TYPE POLYOXOMETALATES ON
MESOPOROUS SILICATE SBA-15 TYPE**

МГУ им. М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

E-mail esevakatya@mail.ru

В последние годы происходит введение жестких экологических требований к содержанию серы в моторных топливах [1]. Это связано с тем, что в добываемом углеводородном сырье наблюдается значительный рост количества сернистых соединений, которые отрицательно влияют на процессы нефтепереработки и качество нефтепродуктов. Оксиды серы, образующиеся при сжигании топлива, оказывают негативное воздействие, как на окружающую среду, так и на здоровье человека [2]. На данный момент широко известным методом удаления серы из углеводородного сырья является процесс гидроочистки, использование которого становится нерентабельным в последнее время ввиду ужесточения условий проведения процесса [3]. Кроме того для глубокой очистки углеводородного сырья необходимо удаление устойчивых конденсированных производных тиофена, таких как бензо- и дибензотиофена, что добиться в процессе гидроочистки трудоемко, особенно на НПЗ малой мощности [4]. Поэтому особое внимание уделяют разработке новых безводородных технологий, способных обеспечить более высокую эффективность обессеривания при более мягких условиях проведения процесса [5].

Метод окислительного обессеривания является наиболее перспективным среди них. Данный процесс основан на окислении сероорганических соединений с последующим их извлечением полярным растворителем или адсорбентом из углеводородной среды. Основными преимуществами окислительного обессеривания являются низкие температура и давление проведения процесса окисления и экологичность используемых окислителей [6]. Аэробное окислительное обессеривание как наиболее предпочтительный метод удаления серосодержащих соединений предполагает использование доступного, экологичного и дешевого кислорода воздуха в качестве окислителя, однако современные разработки предполагают окисление производных тиофена при температуре порядка 300-350°C, что сказывается на снижении селективности процесса [4].

В настоящей работе разработан новый гетерогенный катализатор на основе иммобилизованного полиоксометаллата типа Андерсона ($[\text{Co}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]^{3-}$) на функционализированной N-метилимидазолом поверхности мезопористого силиката типа SBA-15 (рис. 1). Синтезированный катализатор испытан в реакциях окисления модельной смеси, содержащей дибензотиофен (ДБТ) в качестве сернистого субстрата. Выбор мезопористого силиката типа SBA-15 в качестве носителя обусловлен высокоразвитой поверхностью и диаметром пор, удовлетворяющим требованиям по диффузии конденсированных производных тиофена.

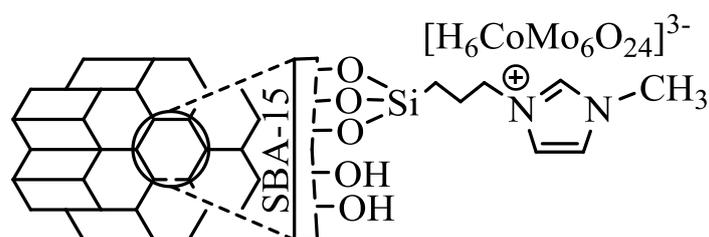


Рис. 1. Иммобилизованный полиоксометаллат типа Андерсона на модифицированной поверхности мезопористого силиката типа SBA-15

Определены оптимальные рабочие условия окисления модельной смеси кислородом воздуха в качестве окислителя и закономерности окисления ДБТ в зависимости от способа иммобилизации, загрузки полиоксометаллата как активного компонента на поверхности носителя. Показано влияние температуры, дозировки катализатора, удельной площади поверхности катализатора и природы сернистого субстрата на скорость окисления субстрата в процессе аэробного окисления. Достигнута 100% конверсия ДБТ при дозировке катализатора 0.2 мас.% при температуре 120°C в течение 90 мин и атмосферном давлении. Показана принципиальная возможность рециклизации регенерированного катализатора с сохранением каталитической активности на протяжении 5 циклов (рис. 2).

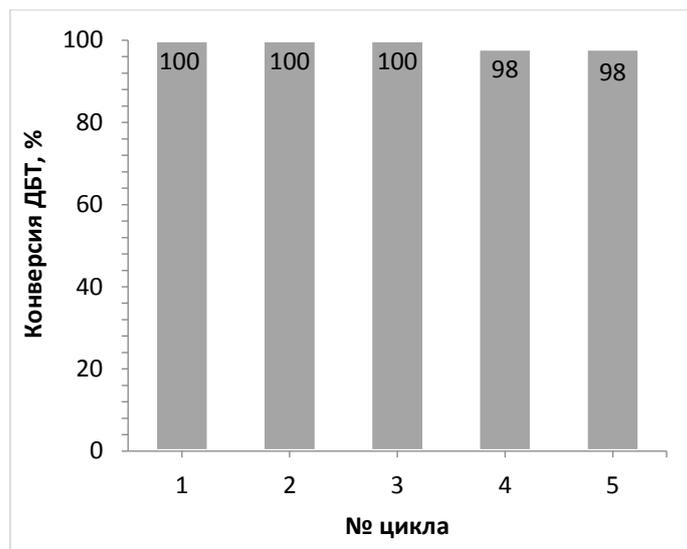


Рис. 2. Рециклизация полученного катализатора

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90330\20.

Литература

1. Анисимов А.В., Тараканова А.В. Рос. хим. ж. 2008. Т. LII. № 4. С. 32.
2. Акорян А., Eseva E. and et al. Molecules. 2020. Vol. 25. P. 536.
3. Bhutto A.W., Abro R., Gao and et al. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. 2016. Vol. 62. P. 84.
4. Ismagilov Z., Yashnik S. and et al. Catalysis Reviews-Science and Engineering. 2011. Vol. 53. N. 3. P. 199.
5. Trakarnpruk W., Rujiraworawut K. Fuel Processing Technology. 2009. Vol. 90. P. 411.
6. Subhan S., Rahman A.U. and et al. Fuel. 2019. Vol. 237. P. 793.

**РЕАКТИВНАЯ АДСОРБЦИОННАЯ ДЕСУЛЬФУРИЗАЦИЯ
ДИБЕНЗОТИОФЕНА НА NI-ZN-МЕЗОПОРИСТЫХ СОРБЕНТАХ**

Голубев О.В.¹, Чжоу Х.¹, Караханов Э.А.¹, Максимов А.Л.^{1,2}

**REACTIVE ADSORPTION DESULFURIZATION OF DIBENZOTHIOPHENE
USING Ni-Zn-MESOPOROUS SORBENTS**

¹ МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва

E-mail: olegolub@mail.ru

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

Проблема удаления серы из бензиновых и дизельных фракций остается чрезвычайно актуальной на текущий момент. В настоящее время содержание серы в товарном бензине и дизельном топливе ограничивается величиной менее 10 ppm. Данная норма требует разработки современных эффективных процессов удаления серы из нефтяных фракций для достижения «сверхнизких» концентраций.

Реактивная адсорбционная десульфуризация (РАДС) с использованием адсорбентов на основе Ni/ZnO признана перспективной технологией удаления серы до сверхнизкой концентрации без значительного снижения октанового числа в бензине, может снизить потребление водорода на НПЗ, и тем самым существенно уменьшить затраты на переработку [1,2]. До настоящего момента, процесс РАДС рассматривался преимущественно для обессеривания бензина каталитического крекинга. При этом, существует перспектива внедрения процесса и для средних дистиллятов, например, дизельной фракции. Для эффективного процесса РАДС дизельной фракции необходима разработка адсорбента с высокой десульфуризационной активностью, высокой емкостью по сере и высокой селективностью по отношению к серосодержащим соединениям. Мезопористые материалы могут выступать подходящими носителями для адсорбентов РАДС, поскольку они обладают широкими порами и развитой поверхностью, что способствует преодолению диффузионных ограничений и эффективному распределению активных металлов [3].

В данной работе в качестве носителей для адсорбентов РАДС предложены мезопористые материалы типа MCM-41 и MCF. Их мезопористая структура позволяет преодолевать ограничения массопереноса для объемных молекул серы, входящих в состав дизельной фракции. Одним из компонентов данного сырья является дибензотиофен, который был выбран в качестве модельного соединения в данной работе. Эксперименты РАДС проводили на лабораторной каталитической установке в реакторе с неподвижным слоем. Адсорбенты на основе мезопористых материалов MCM-41 и MCF сравнивали по характеристике сорбционной емкости с адсорбентами на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в

качестве носителя (с аналогичным содержанием никеля и оксида цинка). Процесс проводили с использованием сырья с высоким содержанием серы (2000 ppm) при фиксированной температуре 350°C, $p = 2$ МПа, ОСПС = 1 ч⁻¹, соотношении H_2 /сырье = 500. На основании полученных данных произвели расчет сорбционных емкостей для адсорбентов.

Таблица 1 Рассчитанные значения для сорбционной емкости адсорбентов (q).

Сорбент	q, г(S)/г (адсорбента)
5% Ni- 10% ZnO / Al ₂ O ₃	15
5% Ni- 20% ZnO / Al ₂ O ₃	40
5% Ni- 30% ZnO / Al ₂ O ₃	65
5% Ni- 10% ZnO / MCF	43
5% Ni- 20% ZnO / MCF	103
5% Ni- 30% ZnO / MCF	153
5%Ni-20%ZnO / MCM-41	80

Можно отметить, что адсорбенты, нанесенные на мезопористые материалы MCM-41 и MCF значительно превосходят образцы на основе Al₂O₃ (с соответствующим содержанием ZnO) по величине сорбционной емкости более, чем в два раза. Таким образом, использование мезопористых материалов в составе носителя позволяет значительно увеличить адсорбционные характеристики адсорбентов применительно к процессу реактивной адсорбционной десульфуризации дизельного топлива.

Литература

1. Khare G.P. Desulfurization process and novel bimetallic sorbent systems for same[P].US Patent 6 274 533. Aug 14 2001
2. Wen Y., Wang G., Wang Q., et al. Regeneration Characteristics and Kinetics of Ni/ZnO–SiO₂–Al₂O₃ Adsorbent for Reactive Adsorption Desulfurization. // Ind. Eng. Chem. Res. 2012. Vol. 51. P. 3939–3950.
3. Davis M.E. Ordered porous materials for emerging applications. // Nature. 2002. Vol. 417. P. 813–821.

БУТИЛИРОВАННЫЕ ОГНЕСТОЙКИЕ МАСЛА НА ОСНОВЕ ТРИАРИЛФОСФАТОВ

Карчевская О.Г.¹, Носков Ю.Г.¹, Иванова Л.В.²

BUTYLATED FIRE-RESISTANT TRIARYL PHOSPHATE FLUIDS

¹ ООО «Объединённый центр исследований и разработок», Москва

*E-mail: KarchevskayaOG@rn-rdc.ru

² РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Москва

Синтетические огнестойкие турбинные масла используются взамен опасных в пожарном отношении нефтяных масел в системах смазки и регулирования турбоагрегатов большой мощности на объектах энергетической отрасли (АЭС, крупные ТЭЦ), а также на других объектах, где риск возникновения пожара связан с серьёзными экономическими последствиями.

В настоящее время в РФ применяются огнестойкие масла на основе смесевых композиций триксиленилфосфатов, сырьём для которых служит фракция ксиленолов, получаемая переработкой каменноугольной смолы. Несмотря на то, что производство ксиленольных масел впервые было освоено в СССР (марка ОМТИ – Огнестойкое Масло Теплотехнического Института), на текущий момент в РФ производственная база утрачена, вследствие чего используются исключительно импортные огнестойкие масла (марки Fyquel L и Reolube ОМТИ), поставляемые европейскими и американскими производителями.

В 2015 г. Европейское химическое агентство (ЕСНА) в рамках расширения правил обращения с химическими веществами EU REACH (Registration, Evaluation and Authorisation of Chemicals – регламент Европейского союза, регулирующий производство и оборот всех химических веществ) внесло триксиленилфосфаты в список претендентов на включение в перечень особо опасных веществ [1]. Согласно правилам EU ECHA REACH, пользователи должны будут перейти на современные жидкости на основе фосфатных эфиров, не содержащих триксиленилфосфаты, которые характеризуются более низкой токсичностью и высокой биоразлагаемостью. Разработка технологии получения современных огнестойких масел на основе синтетических фенолов взамен природных ксиленолов, обладающих мутагенной и репродуктивной токсичностью, не только существенно повысит технологическую безопасность производства масел и их эксплуатации, но и решит проблему импортозамещения, обеспечив энергетическую отрасль РФ, включая атомную энергетику, отечественными смазывающими материалами.

Наиболее перспективными с точки зрения экологии и эксплуатационных свойств являются так называемые бутилированные масла – смешанные фосфатные эфиры фенола и 4-*трет*-бутилфенола – 4-*трет*-бутилфенил (фенил)фосфаты. Компоненты бутилированных огнестойких масел являются малоопасными веществами, в противоположность ксиленольным маслам. В табл. 1 представлен ряд преимуществ бутилированных масел по сравнению с традиционно применяемыми в РФ ксиленольными маслами.

Таблица 1. Сопоставление особенностей производства огнестойких масел на основе ксиленолов и 4-*трет*-бутилфенола

Показатель	Ксиленольные масла	Бутилированные масла
Состав композиции исходных фенолов	До 50 компонентов (крезолы, ксиленолы, С ₃ -фенолы и др.)	Два компонента (фенол, 4- <i>трет</i> -бутилфенол)
Происхождение исходных фенолов	Ксиленольная фракция, выделенная из фенольной фракции каменноугольной смолы	Полностью синтетический продукт
Доступность исходных фенолов	В РФ не производятся	Производство ПАО «НК «Роснефть»
Технология получения исходных фенолов	Выделение из смолы в 5–6 технологических стадий. Содержание в каменноугольной смоле 18–24%	Совместное получение фенола/ацетона. Алкилирование фенола изобутиленом в 4- <i>трет</i> -бутилфенол
Управление составом получаемых масел	Отсутствие возможности управления составом масел из-за природного происхождения сырья	Возможность получения масел заданного состава и свойств в широком диапазоне
Экологическая и производственная безопасность масел	Токсичны. Выявлена репродуктивная токсичность триксиленилфосфатов Претенденты на включение в список «особо опасные вещества»	Токсические свойства не обнаружены

В настоящее время единственным промышленным способом получения триарилфосфатов является фосфорилирование фенолов высокотоксичной хлорокисью фосфора (1 класс опасности). При получении таким способом бутилированных масел образуется статистически распределённая смесь четырёх веществ (рисунок), среди которых значительную долю занимают нежелательные продукты: трифенилфосфат **I** и три(4-*трет*-бутилфенил)фосфат **IV**, ухудшающие гидролитическую стабильность и

эксплуатационные свойства масел (время деаэрации, кинематическая вязкость, температура застывания). Разумеется, указанные продукты могут быть отделены методами ректификации, однако вернуть вещества **I** и **IV** обратно в процесс с получением целевых эфиров **II** и **III** не представляется возможным, поэтому доля отходов чрезмерно высока (до 50% и выше).

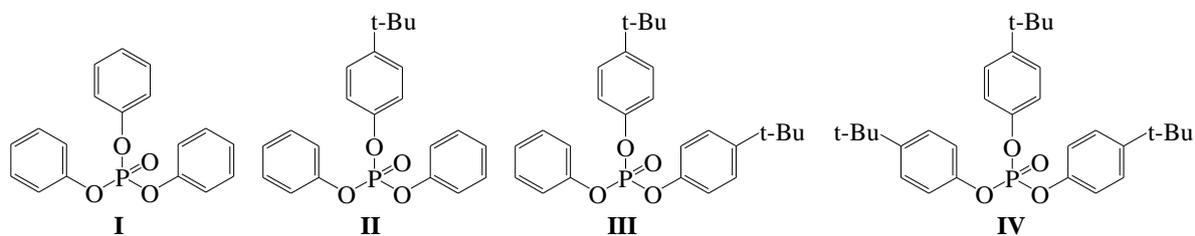


Рис. 1. Компоненты бутилированного масла: **I** – трифенилфосфат, **II** – (4-*tert*-бутилфенил)дифенил фосфат; **III** – ди(4-*tert*-бутилфенил)фенил фосфат; **IV** – три(4-*tert*-бутилфенил)фосфат.

Нами отработан способ получения бутилированных огнестойких масел, основанный на переэтерификации трифенилфосфата 4-*tert*-бутилфенолом при катализе основанием. В этом случае при правильно подобранном соотношении реагентов выход нежелательного продукта **IV** составляет около 1%, а непрореагировавший трифенилфосфат **I** после нейтрализации катализатора и отгонки полностью утилизируется на следующем операционном цикле [2, 3]. Таким образом, предложенный способ позволяет исключить высокотоксичную хлорокись фосфора из технологии получения огнестойкого масла как за счёт использования коммерческого трифенилфосфата, так и получения трифенилфосфата альтернативными способами, к которым относятся:

1. фосфорилирование фенола трихлоридом фосфора (2 класс опасности) с последующим окислением фосфита в фосфат [4];
2. фосфорилирование фенола фосфорной кислотой с постоянным отделением образующейся воды аналогично способу [5].

Выделяющийся на стадии переэтерификации незамещённый фенол направляли на получение трифенилфосфата. Во всех случаях итоговое масло по основным физико-химическим и реологическим характеристикам удовлетворяет нормативным требованиям [6], предъявляемым к турбинным маслам на атомных станциях. По составу продукт является полным химическим аналогом зарубежного бутилированного масла Fyrquel® ЕНС Plus, для которого содержание компонентов находится в пределах: (мас.%): **I** 0–4, **II** 65–85, **III** 10–30, **IV** 0–10 [7].

Предлагаемый способ получения бутилированных масел обладает рядом преимуществ:

- масло может производиться из отечественного фенольного сырья;
- хлорокись фосфора (1 класс опасности) может быть исключена из технологического цикла;
- возможность утилизации нежелательных продуктов, минимизировано количество отходов;
- в противоположность ксиленольным маслам, состав которых определяется составом фракции ксиленолов, существует возможность управления составом конечного продукта за счёт варьирования соотношения реагентов на ключевой стадии переэтерификации трифенилфосфата 4-*трет*-бутилфенолом, что позволяет получать масла с заданными свойствами в зависимости от области применения.

Литература

1. Данные с сайта <https://echa.europa.eu/substance-information/-/substanceinfo/100.042.863>.
2. Пат. RU 2672360. Способ получения основы огнестойкого масла / Носков Ю.Г., Корнеева Г.А., Марочкин Д.В., Руш С.Н., Крон Т.Е., Карчевская О.Г., Болотов П.М. Дата подачи заявки: 13.03.2018. Опубликовано: 14.11.2018, Бюл. № 32.
3. Носков Ю.Г., Крон Т.Е., Карчевская О.Г., Корнеева Г.А. Получение огнестойких жидкостей на основе смешанных три(фенил-, пара-*трет*-бутилфенил)фосфатов реакцией переэтерификации трифенилфосфата пара-*трет*-бутилфенолом. Журнал прикладной химии. 2020. Том 93. Вып. 8. С. 1181–1187.
4. Пат. RU 2669934. Способ получения трифенилфосфата / Панов Д.М., Афанасьев В.В., Чередилин Д.Н., Шеломов А.М., Беспалова Н.Б. Дата подачи заявки: 06.04.2018. Опубликовано: 17.10.2018, Бюл. №29.
5. Пат. US4305789A. Energy efficient process of preparing triaryl phosphates / Walter H. Prahл Дата подачи заявки: 05.03.1980. Опубликовано: 15.12.1981.
6. РД ЭО 1.1.2.05.0444-2016 «Требования к эксплуатации, организации и проведению испытаний трансформаторных и турбинных масел на атомных электростанциях».
7. FYRQUEL EHC PLUS. MSDS. ICL Industrial Products Israel. URL:http://icl-ip.com/wp-content/uploads/2012/03/7080_enFyrquel_EHC_Plus.pdf (дата обращения: 13.08.2019).

**МОДИФИЦИРОВАНИЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ДИСУЛЬФИДОМ
МОЛИБДЕНА И АТОМАМИ КОБАЛЬТА ДЛЯ ПРОЦЕССА
ДЕГИДРИРОВАНИЯ**

**Кумбатова А.С., Симутина А.С., Маркова Е.Б., Осман М. И-А., Чередниченко А.Г.
MODIFICATION OF ALUMINUM OXIDE WITH MOLYBDENUM DISULFIDE
AND COBALT ATOMS FOR THE PROCESS OF DEHYDROGENATION**

Российский Университет Дружбы Народов, Москва

E-mail: kumbatovanastya@gmail.com

Энергия является решающим фактором эффективного развития и устойчивого процветания общества, экономики и окружающей среды как для развитых, так и для развивающихся стран. Потребление энергии во всем мире постоянно росло в течение последних нескольких десятилетий и стало причиной энергетического кризиса с 1970-х годов [1]. Современная переработка попутных газов является не только дополнительным источником энергии, но и способом получения промышленно-необходимых продуктов.

Одной из важнейших проблем в случае переработки попутного газа является эффективное получение этилен и пропилен - крупнейших в мире химических продуктов, а этиленовая и пропиленовая промышленность - ядро нефтехимической промышленности. Данные продукты составляют более 75% нефтехимических продуктов и играют жизненно важную роль в национальной экономике. Производство этилена и пропилен считается одним из основных показателей развития нефтехимической промышленности развивающихся стран [2].

Представляется весьма актуальным создание эффективных и высокоселективных каталитических систем для переработки попутного газа на примере пропана с целью получения этилена и пропилен.

Чаще всего для основ каталитических систем используют высокопористую подложку в виде $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с нанесением на нее активной фазы [3-4] (рис. 1).

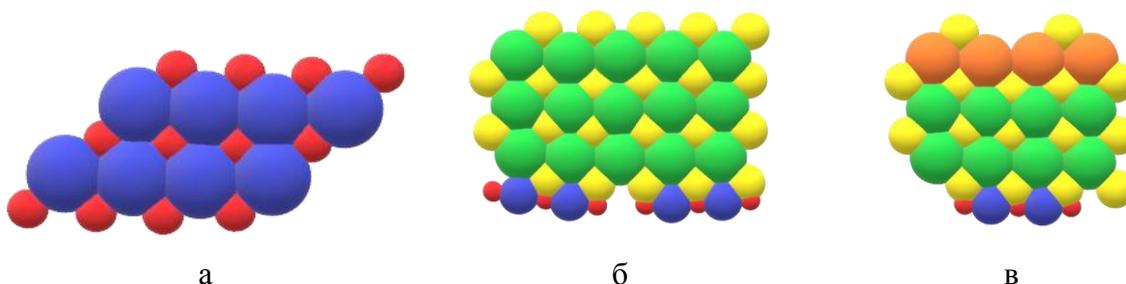


Рис. 1 Промотирование Al_2O_3 . Синие шары – атомы алюминия, красные – атомы кислорода, зеленые – атомы молибдена, желтые – атомы серы, оранжевые – атомы кобальта; а - $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, б- промотированный MoS_2 , в- промотированный Co и MoS_2

Промоутеры выбраны исходя из того, что каталитические реакции дегидрирования пропана улучшаются на координационно-ненасыщенных атомах

молибдена, расположенных на внешней поверхности кристаллита. Данные центры образованы из-за внутренних дефектов кристаллита или при удалении одного или нескольких атомов серы. Для улучшения протекания процесса дегидрирования пропана необходимо наличие S-вакансии «активного центра».

Каталитическая активность модифицированного $\text{MoS}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ увеличивает каталитическую активность только в области высоких крекинговых температур (рис. 2). Вероятно, плоскость кристаллита каталитически инертна из-за полной координации атомов молибдена атомами серы. Каталитическая активность в реакции дегидрирования связана с количеством координационно-ненасыщенных атомов молибдена на краях кристаллита. При этом, как оксид алюминия, так и сульфид молибдена абсолютно инертны к процессам дегидрирования пропана.

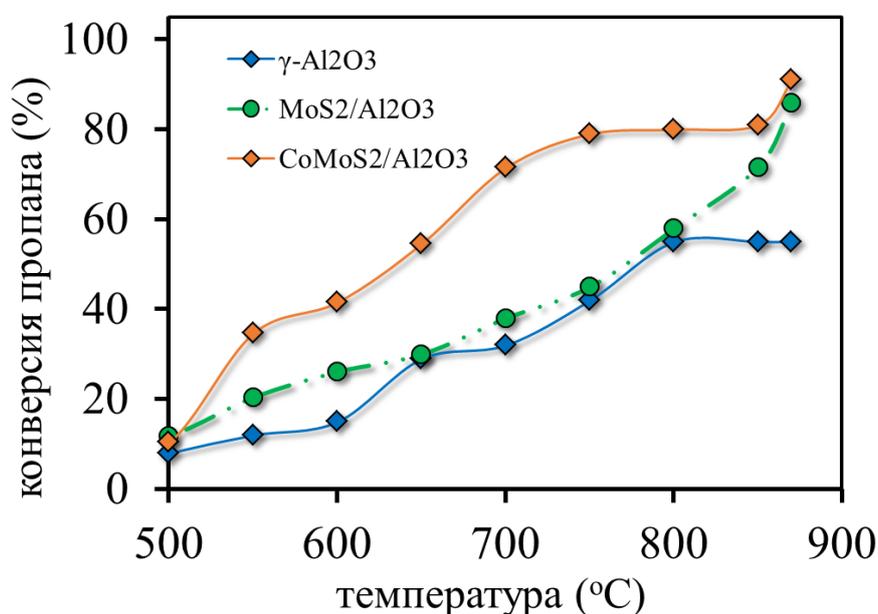


Рис. 2. Каталитическая активность серии модифицированных каталитических систем

Внедрение атомов кобальта в структуру кристаллита MoS_2 значительно влияет на каталитические свойства. Атомы кобальта замещают атомы молибдена на ребрах кристаллитов, это приводит к изменению энергии связи с атомами серы. Отщепление серы от замещенного на атом кобальта ребра будет экзотермичным, в отличие от эндотермического процесса отщепления серы от молибдена. Замена молибдена кобальтом приводит к уменьшению энергии связи атомов серы с ребром кристаллита и, соответственно, снижению энергии образования активных центров. Высокая каталитическая активность промотированных $\text{Co}/\text{MoS}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ может быть объяснена

тем, что степень покрытия серой на поверхности ребер увеличивается с уменьшением числа вакансий, атом кобальта способствует оптимизации энергии связи Mo-S (рис. 3).

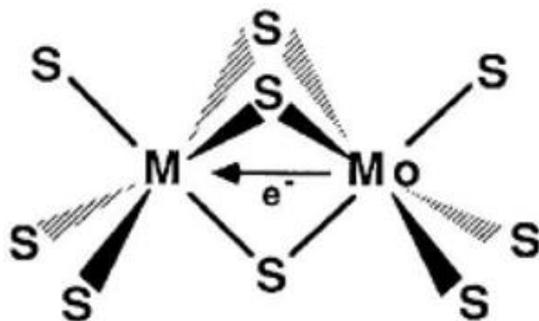


Рис. 3. Влияние Co на электронную плотность на разрыхляющей орбитали Mo уменьшая электронную плотность.

Предлагаемый метод промотирования улучшает энергоэффективность процесса переработки попутного газа на примере пропана. Выбрана эффективная модель смещение степени конверсии в область более низких крекингových температур. Результаты экспериментов показывают, что модель с добавлением атомов Co в образцы работает лучше, чем модель без допирования.

В заключение, предлагаемый метод можно рассматривать как эффективный и надежный инструмент для повышения энергоэффективности проблемы переработки попутного газа.

Публикация выполнена при поддержке Программы стратегического академического лидерства РУДН.

Литература

1. Кадиев Х. М., Хаджиев С. Н., Кадиева М. Х. Нефтехимия. 2013. Том 53. № 5. С. 337.
2. G.F. Ma, Y.H. Xu, X. Guo Ethylene business review of china petrochemical in 2014 Ethyl Indust. 2015. Vol. 27. № 1. P. 1-5.
3. Kogan V.M., Dung N.T., Yakerson V.I.. Comparative-study of sulfide Ni-Mo catalysts supported on gamma-Al₂O₃ and activated carbon by using radioisotope S-35. Bull. Soc. Chim. Belg. 1995. №104. P. 303-309.
4. Маркова Е.Б., Чередниченко А.Г., Симонов В.Н., Серов Ю.М., Одинцова М.В., Лядов А.С. Превращение пропана в присутствии аэрогеля на основе оксида алюминия. Нефтехимия. 2019. Том 59. № 1. С. 69-75.

**МАРШРУТЫ ПРЕВРАЩЕНИЯ АЦЕТОНА В УСЛОВИЯХ СОВМЕСТНОГО С
УГЛЕВОДОРОДАМИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА: ИССЛЕДОВАНИЕ
МЕТОДОМ ИЗОТОПНЫХ МЕТОК**

Паланкоев Т.А., Дементьев К.И., Кузнецова Д.В.

**REACTION PATHWAYS OF ACETONE CATALYTIC CRACKING WITH
HYDROCARBONS: ISOTOPE LABELING STUDY**

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

E-mail: tplankoev@ips.ac.ru

Интенсивное использование топлив ископаемого происхождения на протяжении последних 70 лет привело к существенному возрастанию «углеродного следа» человечества. Биота Земли не справляется с утилизацией техногенного диоксида углерода, что приводит к его накоплению в атмосфере и глобальным климатическим изменениям. В связи с этим актуальной на сегодняшний день задачей является разработка способов постепенного замещения традиционного нефтяного сырья альтернативными возобновляемыми источниками для снижения выбросов CO₂. Большой интерес на сегодняшний день вызывает переработка биооксигенатов совместно с углеводородами в процессе крекинга на цеолитных катализаторах [1]. При этом подавляются типичные для кислородсодержащих соединений в этих условиях реакции конденсации, коксообразования, выделения CO и CO₂, а выход ценных углеводородов возрастает. Влияние углеводородной среды на превращение бионефти связывают с протеканием переноса водорода к кислородсодержащим соединениям, однако данных о механизме совместной конверсии кислородсодержащих соединений и углеводородов недостаточно [2]. Ранее коллективом авторов на примере ацетона был предложен маршрут превращения кислородсодержащего соединения при крекинге в углеводородной среде на цеолитах, включающий присоединение к карбокатиону [3]. Целью данной работы является подтверждение предложенной схемы реакций, а также дальнейшее изучение возможных маршрутов взаимодействия реагентов и перераспределения водорода при совместном каталитическом крекинге ацетона и гексана методом изотопных меток.

В работе изучались закономерности каталитического крекинга на цеолитах Y и ZSM-5 смесей ацетон-гексан с использованием дейтерозамещённых реагентов (дейтероацетон, дейтерогексан) с последующим анализом распределения дейтерия в продуктах крекинга методом спектроскопии ¹H ЯМР и ГХ/МС.

Анализ распределения изотопных меток в газообразных продуктах крекинга показал значительное обогащение дейтерием C₃-C₄ олефинов при крекинге

дейтероацетона с гексаном. Наличие фрагментов оксигената в бутиленах (преимущественно, изобутене) указывает на протекание нуклеофильного присоединения ацетона к карбокатиону, которое предполагалось ранее, с последующим крекингом аддукта с образованием содержащих дейтерий C_4 олефинов. Дейтериевые метки были также обнаружены в составе жидких продуктов превращения на цеолитах – 2-метилпентана и пентенов. Следует отметить, что степень замещения протонов дейтерием различается для этих соединений: в случае изоалкана наблюдается преимущественно увеличение доли молекул, в которых на изотоп замещен один протон, тогда как замещение в пентенах варьируется от одного до четырех атомов, что может свидетельствовать о различии в маршрутах образования этих соединений. Так, образование содержащих дейтерий пентенов объясняется присоединением ацетона к длинному карбокатиону, который способен крекироваться до пентенов. Вторичные превращения пентенов на поверхности цеолитов, в частности – изомеризация, приводят к H/D обмену между углеводородом и кислотным центром цеолита. Протеканием этих превращений объясняется «вымывание» изотопной метки из состава олефинов, приводящее к распределению степени замещения в этих молекулах. В свою очередь, образование 2-метилпентана с одним замещённым на дейтерий протоном может быть объяснено изомеризацией гексана на кислотном центре цеолита, участвовавшем в H/D обмене с ацетоном или дейтерированными пентенами, или непосредственно реакциями перераспределения водорода, в результате которых один атом дейтерия переносится к $(C_6H_{13})^+$ карбокатиону от ацетона или интермедиатов, содержащих его углеродный скелет.

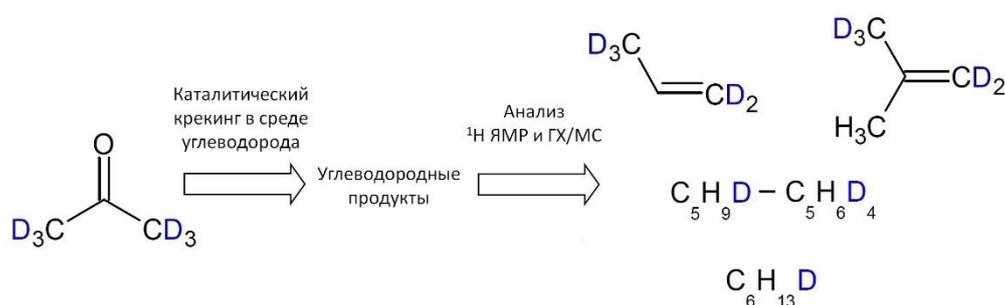


Рис. 1. Схема распределения дейтериевых меток из ацетона в продуктах каталитического крекинга смеси гексан – ацетон.

Работа выполнена в рамках Госзадания ИИХС РАН. Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии» ИИХС РАН».

Литература

1. Паланкоев Т.А., Дементьев К.И., Хаджиев С.Н. Нефтехимия. 2019. Том 59. С. 315.
2. Stefanidis S.D., Kalogiannis K.G., Lappas A.A. Wiley Interdisciplinary Reviews: Energy and Environment. 2018. Vol. 7. P. 1.
3. Palankoev T.A., Dement'ev K.I., Kuznetsova D.V., Bondarenko G.N., Maximov A.L. ACS Sustainable Chemistry & Engineering. 2020. Vol. 8. P. 10892.

ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ СЕРНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛАХ

Сальников А.В.¹, Яшник С.А.¹, Исмагилов З.Р.^{1,2}

OXIDATIVE CATALYTIC CONVERSION SULFUR COMPOUNDS ON CARBON NANOMATERIALS

¹ *Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия*

E-mail: salnikov@catalysis.ru

² *Институт углекислотной и химического материаловедения ФИЦ УУХ СО РАН, Кемерово, Россия*

Основным промышленным способом очистки дизельных фракций от сернистых соединений является процесс гидрообессеривания (HDS). Для глубокой очистки углеводородного топлива необходимо удаление устойчивых соединений, таких как дибензотиофен и его алкилзамещенные производные, что добиться с помощью HDS зачастую трудоемко. Поэтому, большое внимание уделяется поиску способов доочистки дизельной фракции предварительно гидрообессеренной до 350-500 ppm. Одним из таких способов является процесс окислительного каталитического обессеривания углеводородного сырья кислородом воздуха [1-5].

Целью данной работы является исследование углеродных нанотрубок в реакции окислительной каталитической очистки от сернистых соединений (на примере ДБТ) в зависимости от типа катализатора роста, условий их активации и составом функциональных групп на поверхности. Исследованы углеродные материалы с катализатором роста на основе CoMo, NiMo, NiCu [6] до и после активации в кислороде при 300°C в течение 6 часов. Образцы были исследованы в термостатированном емкостном реакторе периодического действия при следующих параметрах процесса: модельное углеводородное топливо – гексадекан; сернистое соединение, растворенное в топливе – ДБТ в количестве ~0.1 мас.%; навеска исследуемого углеродного материала – 0.025 г; объем загружаемого топлива – 20 мл; скорость подачи кислорода – 15 л/ч; время процесса – 6 ч.; исследуемый диапазон температур – 130, 150 и 170°C.

Каталитическая активность углеродных материалов в окислительной очистке от ДБТ, растворенного в гексадекане, представлена на рисунке 1. Результаты показывают, что УНТ имеющие в своем составе соединение Mo проявляет наибольшую активность в извлечении ДБТ. Максимальное извлечение ДБТ наблюдается для образца УНТ-Co-Mo при температуре 150°C и составляет 95%.

Хромато-масс-спектрометрический анализ исходного модельного топлива и топлива после ОДС показывает, что помимо гексадекана и ДБТ, углеродное топливо содержит незначительное количество примесей, преимущественно насыщенных алканов

C₁₅-C₁₈. В продуктах ОДС наблюдаются сульфоксид и сульфон, образующиеся из ДБТ, кислородсодержащие углеводороды C₈-C₁₆, преимущественно кетоны, спирты и органические кислоты, образующиеся в результате окисления гексадекана.

На основании полученных данных можно сделать вывод, что наиболее оптимальными параметрами процесса окислительной каталитической очистки от сернистых соединений на УНТ является время окисления порядка 6 ч, а оптимальный температурный диапазон составляет 145-155°C.

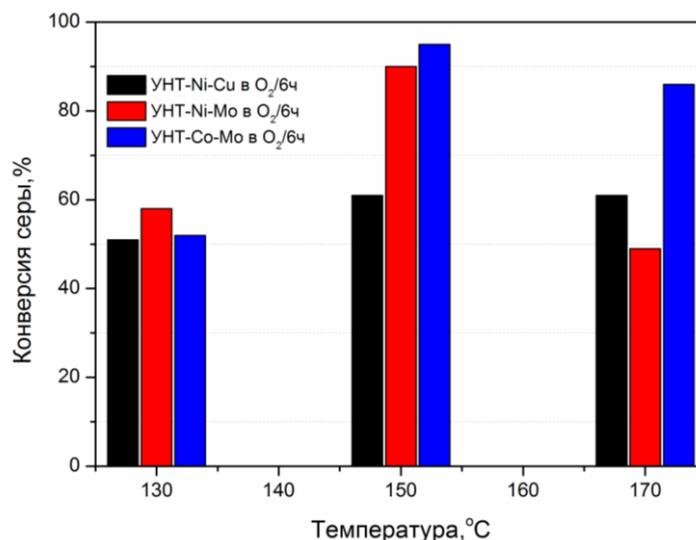


Рис. 1. Общая конверсия серы в процессе ОДС в зависимости от температуры.

Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда (проект №19-13-00129).

Литература

1. Stanislaus A., Marafi A., Rana M.S. Catalysis Today. 2010.
2. Gao L., Tang Y., Xue Q., Liu Y., Lu Y. Energy & Fuels. 2009.
3. Ismagilov Z., Yashnik S., Kerzhentsev M., Parmon V., Bourane A., Al-Shahrani F.M., Hajji A.A., Koseoglu O.R. Catalysis Reviews: Science and Engineering. 2011.
4. Yashnik S.A., Salnikov A.V., Kerzhentsev M.A., Saraev A.A., Kaichev V.V., Ismagilov Z.R., Khitsova L.M., Yamin J., Koseoglu O.R. Kinetics and Catalysis. 2017.
5. Yashnik S., Salnikov A., Kerzhentsev M., Ismagilov Z., Bourane A., Koseoglu O. Kin.&Cat. 2017.
6. Ismagilov, Z.R., Shalagina A.E., Podyacheva O.Yu., Ushakov V.A., Kriventsov V.V., Kochubey D.I., Startsev A.N. Альтернативная энергетика и экология. 2007.

ОЛИГОМЕРИЗАЦИЯ ПЕНТЕНОВ НА АМОРФНЫХ МЕЗОПОРИСТЫХ АЛЮМОСИЛИКАТАХ ASM

Серебренников Д.В.¹, Баширова Г.М.², Аглиуллин М.Р.^{1,2}, Григорьева Н.Г.^{1,2}
PENTENES OLIGOMERIZATION OVER AMORPHOUS MESOPOROUS ASM ALUMINOSILICATES

¹ *Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, Уфа*

E-mail: d25c25@yandex.ru

² *ФГБОУ ВО Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа*

Олигомеризация легких алкенов является перспективным путем для получения более высокомолекулярных соединений, которые используют как компоненты моторных топлив [1]. Наиболее распространенными промышленными катализаторами олигомеризации низших олефинов являются силикафосфатные [2], имеющие серьезные недостатки: короткий срок службы, коррозия оборудования, сложности при удалении катализатора из реактора и его утилизации. Поэтому были разработаны катализаторы олигомеризации низших олефинов на основе цеолита ZSM-5 (процесс MOGD фирмы Mobil Oil).

Цель данной работы – разработка эффективного гетерогенно-каталитического способа олигомеризации олефинов C₅ под действием новых каталитических систем на основе алюмосиликатов с мезопористой структурой.

В качестве катализаторов реакции олигомеризации пентенов использовался мезопористый алюмосиликат ASM с различными мольными отношениями SiO₂/Al₂O₃ = 40, 100 [3]. Каталитические свойства мезопористых алюмосиликатов сравнивали с микропористым H-Beta (SiO₂/Al₂O₃ = 40).

Олигомеризацию пент-1-ена (фирмы Acros) проводили в автоклаве при 150-200°C, изоамиленовой фракции (ОАО "Синтез-каучук", г. Стерлитамак) – 60-150°C. Содержание катализатора составляло 10-30 мас.%.

Количественный анализ реакционной массы осуществляли методами ГХ, ГЖХ, ВЭЖХ. Идентификацию продуктов осуществляли методами хроматомасс-спектрометрии, ИК-, ¹H и ¹³C-ЯМР – спектроскопии.

Установлено, что под действием мезопористого алюмосиликата протекает изомеризация и олигомеризация пент-1-ена. В составе изомеров идентифицированы *цис*- и *транс*-пент-2-ены, которые образуются уже при комнатной температуре. Пентены превращаются в олигомеры с числом мономерных звеньев n=2-6, начиная со 150°C. Изоамилены гораздо более активны, чем пент-1-ен: они легко димеризуются при 60°C.

Мезопористый алюмосиликат ASM-40 заметно активнее, чем микропористый цеолит H-Beta: при 150°C, 10% мас. катализатора конверсия пент-1-ена на ASM составляет 99%, на H-Beta – 90%. Селективность образования олигомеров на ASM так же выше – на HBeta при данных условиях преобладает изомеризация пент-1-ена. ASM-40 проявил высокую активность и в олигомеризации изоамиленов: при 80°C конверсия составила 93%, селективность по олигомерам $n \geq 3$ – 18%, димерам – 53%, продуктам крекинга и олигомерам продуктов крекинга – 21%.

Увеличение мольного отношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ алюмосиликата приводит к уменьшению степени превращения пент-1-ена и изоамиленов и увеличению выхода димеров, что обусловлено меньшей кислотностью образца ASM-100 по сравнению с образцом ASM-40. В результате изучения влияния реакционных условий (температура, количество катализатора) на конверсию пент-1-ена и изоамиленов показано, что степень превращения увеличивается с повышением температуры и концентрации катализатора. При этом в олигомерной фракции уменьшается количество димеров и возрастает содержание олигомеров с $n \geq 3$. При дальнейшем увеличении температуры (180°C для пент-1-ена и 80°C для изоамиленов) наблюдалось образование продуктов крекинга и продукты их соолигомеризации.

При изучении стабильности катализаторов на основе кристаллического и аморфного алюмосиликатов выявлено, что быстрее всего происходит дезактивация микропористого цеолита H-Beta, который теряет активность уже после 1-го цикла реакции. Мезопористый алюмосиликат ASM-40 оказался наиболее стабильным: сохраняет активность в течение четырех циклов реакции.

Результаты получены при финансовой поддержке РФ в лице Минобрнауки России Грантом ФЦП №2019-05-595-000-058 и с использованием оборудования ЦКП «Агидель» УФИЦ РАН.

Литература

1. Ceska J., Zilkova N., Nachtigall P. Industrial Studies in Surface Science and Catalysis. 2005. Vol. 158. P. 1201–1212.
2. Ipatieff V.N. Industrial and Engineering Chemistry. 1935. Vol. 27. № 9. P. 1067–1069.
3. Agliullin M.R., Danilova I.G., Faizullin A.V., Amarantov S.V., Bubennov S.V., Prosochkina T.R., Grigor'eva N.G., Paukshtis E.A., Kutepov B.I. Microporous and Mesoporous Materials. 2016. Vol. 230. P. 118-127.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ КОНВЕРСИИ ДИМЕТИЛОВОГО
ЭФИРА В ПРОПИЛЕН НА ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ HZSM-5/HZSM-
12/AL₂O₃ И HZSM-5/ГАЛЛУАЗИТ**

Старожицкая А.В.¹, Магомедова М.В.², Давыдов И.А.¹, Цаплин Д.А.³, Глотов А.П.⁴
**THE KINETIC OF THE DIMETHYL ETHER CONVERSION TO PROPYLENE
OVER HZSM-5/HZSM-12/AL₂O₃ AND HZSM-5/GALLOISITE**

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

E-mail: av-star@ips.ac.ru

²*МИРЭА – Российский технологический университет, Москва*

³*МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва*

⁴*НП «Технопарк Губкинского университета», Москва*

Объемы добываемого природного газа (ПГ) в России составляют около 20% от мировых объемов добычи. К числу активно развиваемых в мире направлений переработки ПГ относится синтез этилена и пропилена – ключевых мономеров полимерной промышленности. Технологии получения пропилена из метанола и диметилового эфира (МТЭ-Лурги и ДТЭ-ЖС) реализованы в реакторах с неподвижным слоем катализатора на основе высокомодульных цеолитов ZSM-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=140-300$), которые отличаются увеличенным сроком межрегенерационного пробега (700 ч) [1, 2]. Применение в процессе цеолита с низким модулем, как правило, приводит к достаточно быстрой его дезактивации [3].

В России в промышленных масштабах цеолиты типа ZSM-5 производят на нескольких заводах – Ангарский Завод Катализаторов и Органического Синтеза (г. Ангарск), Новосибирский Завод Химконцентратов (г. Новосибирск), но они характеризуются низким модулем ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=35-40$). Для разработки отечественного процесса получения низших олефинов из ДМЭ с их участием стоит задача улучшения стабильности их работы во времени. Эта задача может быть решена за счет гидротермальной обработки, как нами было продемонстрировано в работе [4] или за счет дополнительной постобработки низкомодульного цеолита - силилирования, деалюминирования и т.д. [5].

В данной работе предпринята попытка улучшить стабильность каталитической системы к дезактивации за счет использования цеолита гибридного типа HZSM-5/HZSM-12 в качестве кислотного компонента и за счет применения галлуазитных нанотрубок в качестве связующего. Проведено сравнение результатов, полученных с использованием этих катализаторов с результатами, достигаемыми на HZSM-5/Al₂O₃. Найдены корреляции с физико-химическими свойствами систем.

Катализатор HZSM-5/Al₂O₃ синтезирован на основе промышленного цеолита ZSM-5 (SiO₂/Al₂O₃ = 37, марка ИК-17-1, НЗКХ, г. Новосибирск), и промышленного γ -Al₂O₃ (ЗАО «Промкатализ», г. Рязань) в ИНХС РАН. Цеолит гибридного типа HZSM-5/HZSM-12 и цеолитный катализатор на его основе HZSM-5/HZSM-12/Al₂O₃ синтезирован в МГУ им. М.В. Ломоносова. Цеолитный катализатор HZSM-5/галлуазит синтезирован в НП «Технопарк Губкинского Университета» на основе промышленного цеолита ZSM-5 (марка ИК-17-1, НЗКХ, г. Новосибирск). Содержание связующего компонента во всех образцах составляет 33 мас.%. Исследования каталитической активности, стабильности и селективности образования продуктов проведены на лабораторной установке проточного типа при атмосферном давлении, загрузке катализатора 0.5 г (фракция 0.40-0.63 мм), температуре 320°C. Анализ газовой фазы осуществляли онлайн на газовом хроматографе «Кристаллюкс-4000М» (ПИД, катарометр). Состав углеводородов определяли на колонке CP-Poraplot Q (27.5 м × 0.32 мм × 10 мкм), азот - Porapak Q (3.0 м × 4 мм × 3 мм).

Показано, что активность HZSM-5/HZSM-12/Al₂O₃ в сравнении с предварительно гидротермально обработанным (ГТО) HZSM-5/Al₂O₃ при заданном времени контакта ниже на 10-20%. Однако данный катализатор без дополнительной обработки проявляет хорошую стабильность. Вместе с тем, применение галлуазита в качестве связующего компонента позволяет значительно увеличить начальную активность катализатора – до 98%, однако для него наблюдается тенденция снижения активности с каждым последующим часом работы (на 0.6-1.0 % в течение 8 ч).

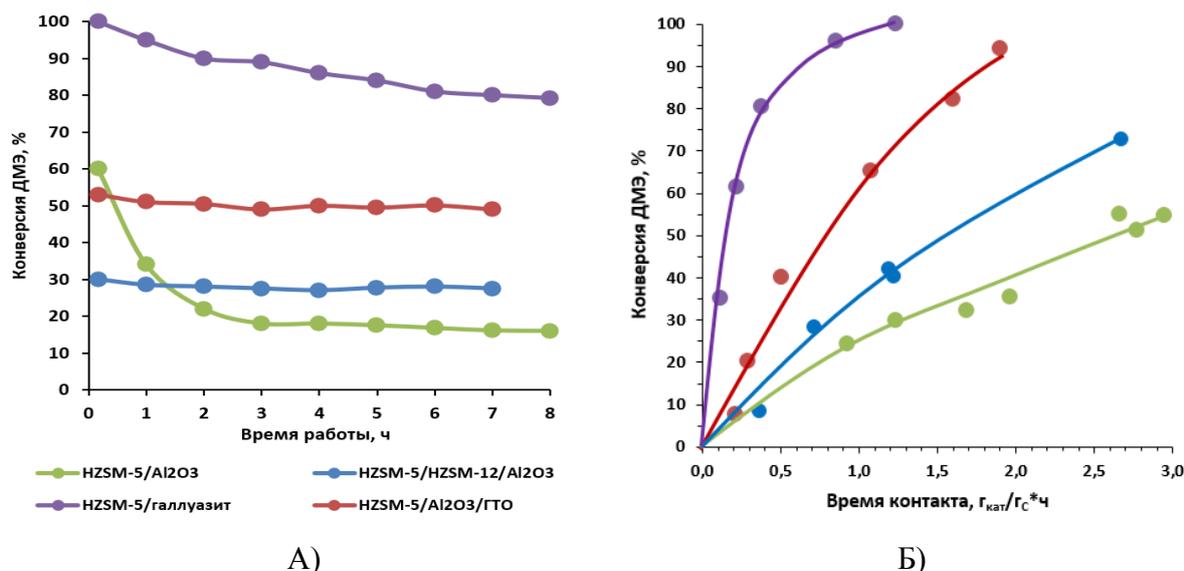


Рис. 1. Стабильность (а) и активность (б) катализаторов синтеза олефинов из ДМЭ. P=1 атм., T=320°C. Стабильность при времени контакта 0.7-0.9 г/(кат)*ч, активность - после

выхода на стабильный режим работы. Зеленый маркер - HZSM-5/ Al₂O₃, синий - HZSM-5/HZSM-12/Al₂O₃, фиолетовый - HZSM-5/галлуазит, красный – ГТО HZSM-5/ Al₂O₃

Данные по изменению активности в начальный момент времени достаточно хорошо коррелируют с количеством «сильных» кислотностных центров (табл. 1). Особенно это видно на примере образцов, для которых наблюдается быстрая дезактивация – HZSM-5/Al₂O₃, HZSM-5/галлуазит.

Таблица 1. Физико-химические свойства изученных катализаторов.

	HZSM-5/ Al ₂ O ₃	HZSM-5/ HZSM-12/Al ₂ O ₃	HZSM-5/ галлуазит	HZSM-5/ Al ₂ O ₃
Гидротермальная обработка	нет	нет	нет	да
Si/Al, мол./мол.	1.40	4.31	2.59	1.45
S(БЭТ) м ² /г	302	247	277	281
Общий объем пор, см ³ /г	0.178	0.301	0.121	0.118
Объем микропор, см ³ /г	0.066	0.092	0.071	0.036
Общая кислотность, мкмоль/г	1003	345	927	490
Кислотные центры (T ₁ =200 ⁰ C), %	59.1	70.5	27.2	68.1
Кислотные центры (T ₂ =400 ⁰ C), %	40.9	29.5	72.8	31.9

Показано, что значения селективности образования пропилена в области средних конверсий ДМЭ 30-50% для трех катализаторов на основе Al₂O₃ численно совпадают и составляют 14-17% мол. (рис. 2а). Вместе с тем, катализатор на основе гибридного цеолита HZSM-5/HZSM-12 в области высоких конверсий ДМЭ 60-98% проявил относительно высокую селективность образования пропилена 16-18 %мол. Для катализатора HZSM-5/галлуазит, зависимость селективности образования пропилена во всем диапазоне конверсий ДМЭ лежит значительно ниже и варьируется в интервале от 10-12 % мол. при конверсии ДМЭ 40-60% до 7-8 % мол. при конверсии ДМЭ 95-98%.

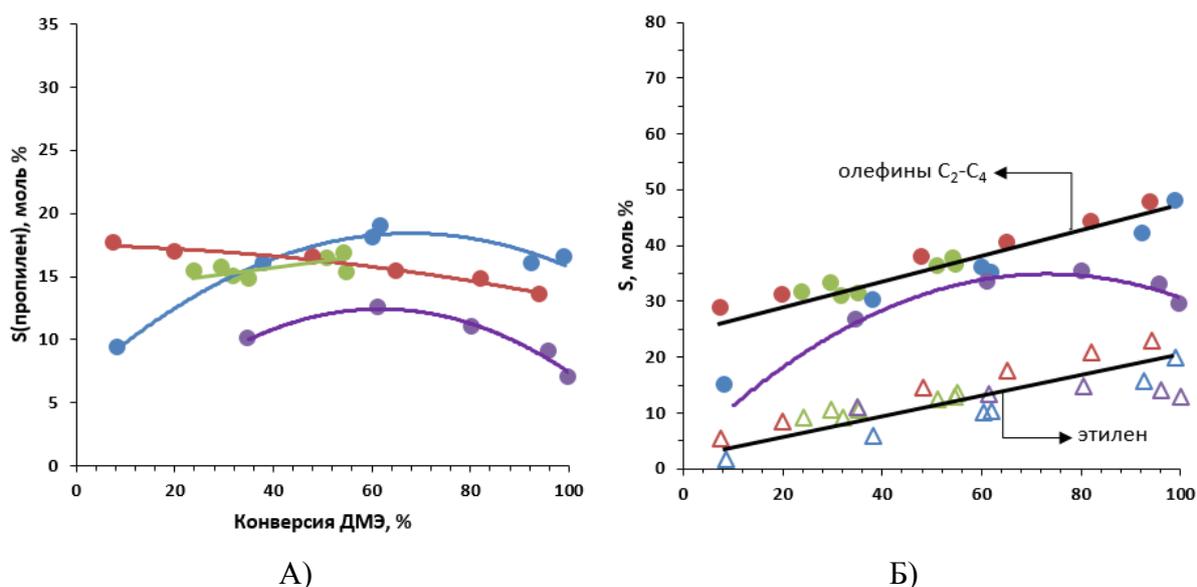


Рис.2 Зависимость селективности образования пропилена (а), суммы олефинов C₂-C₄ и этилена (б) от конверсии ДМЭ для разных катализаторов. P=1 атм, T=320⁰C. Зеленый

маркер - HZSM-5/ Al₂O₃, синий - HZSM-5/HZSM-12/Al₂O₃, фиолетовый - HZSM-5/галлуазит, красный – ГТО HZSM-5/ Al₂O₃

При этом интересно отметить, что суммарная селективность образования олефинов C₂-C₄ от конверсии ДМЭ, может быть описана линейной возрастающей зависимостью – от 25 % мол. при 10% конверсии ДМЭ до 45-48 % мол. при 95% конверсии ДМЭ (Рис. 2б). Исключение составляет HZSM-5/галлуазит, для которого селективность образования олефинов C₂-C₄ составляет 10-28 % мол., и наблюдается экстремальный характер зависимости, связанный с экстремальным характером селективности образования пропилена (рис. 2б). Несмотря на это, на HZSM-5/галлуазит высокий выход олефинов может быть достигнут благодаря высокой активности каталитической системы.

Зависимость селективности образования этилена от конверсии ДМЭ также может быть описана линейной зависимостью (рис. 2б), однако разница в значениях для изученных катализаторов в диапазоне средних конверсий ДМЭ составляет от 3 до 8 % мол. Наибольшую селективность по этилену проявляет ГТО HZSM-5/Al₂O₃ – от 5 до 23 % мол., наименьшую HZSM-5/HZSM-12/Al₂O₃ – от 2 до 20 % мол. Таким образом, можно сказать, что применение гибридного цеолита HZSM-5/HZSM-12 в сравнении с традиционным HZSM-5, позволяет при высоких конверсиях ДМЭ сохранить высокую селективность образования пропилена, что связано с увеличением объема мезопор (табл. 1).

Для всех катализаторов наблюдается качественное и количественное совпадение зависимости выхода метанола во всем диапазоне времен контакта (рис. 3). Это свидетельствует о том, что изменение морфологии и кислотности цеолита не оказывает влияния на равновесие «ДМЭ-Метанол-Вода».

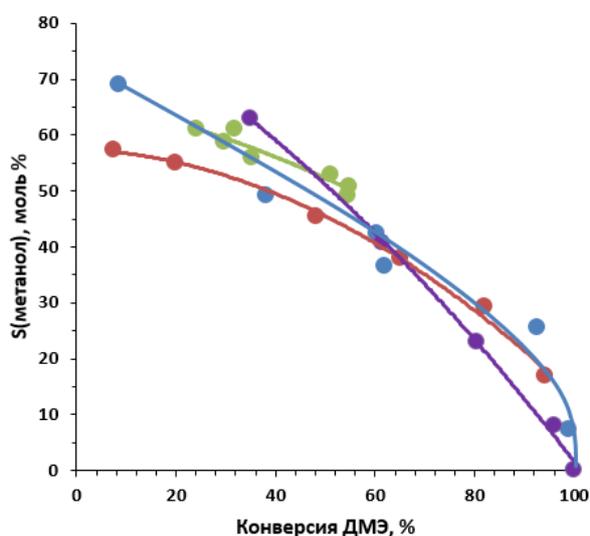


Рис. 3 Зависимость селективности образования метанола от конверсии ДМЭ для разных катализаторов. P=1 атм, T=320°C. Зеленый маркер - HZSM-5/ Al₂O₃, синий - HZSM-5/HZSM-12/Al₂O₃, фиолетовый - HZSM-5/галлуазит, красный – ГТО HZSM-5/ Al₂O₃

Таким образом, было показано, что применение гибридного цеолита HZSM-5/HZSM-12 позволяет решить проблему дезактивации катализатора, однако на нем наблюдается низкий выход пропилена ($Y_{\text{пропилен}} = X_{\text{ДМЭ}} * S_{\text{пропилен}}$) за счет низкой активности катализатора в сравнении с ГТО HZSM-5/Al₂O₃. Использование галлуазита в качестве связующего, наоборот, благоприятно отражается на выходе пропилена, но конверсия ДМЭ на HZSM-5/галлуазит непрерывно снижается в течение 8 часов работы и оценить активность катализатора в стабильном режиме нам не удалось.

Работа выполнена за счет средств Российского Научного Фонда (Соглашение № 17-73-30046).

Литература

1. Koempel H., Liebner W., Lurgi's Methanol to Propylene (MTP®) Report on a successful commercialization. Stud. Surf. Sci. Catal. 2007. Vol. 167. P. 261-267
2. Chikamatsu N., Honda K., Okita A., Takahashi J., Oyama K., Nakamura M.. Dominant Technology for the Propylene Production (DTP®) Process. 7th Asian DME Conference. Nov. 2011. Niigata, Japan.
3. Dughaiter A.S.. PhD Thesis. Conversion of Dimethyl-Ether to Olefins Over HZSM-5: Reactivity and Kinetic Modeling. University of Western Ontario. 2014
4. Афокин М.И., Давыдов И.А., Галанова Е.Г., Магомедова М.В. Структура и стабильность Mg-HZSM-5/Al₂O₃ катализатора синтеза олефинов из ДМЭ: Влияние термической и гидротермальной обработки. Катализ в промышленности. 2019. Том 19-1. С. 58-66.
5. Khare R., Millar D., Bhan A.. A mechanistic basis for the effects of crystallite size on light olefin selectivity in methanol-to-hydrocarbons conversion on MFI. J. Catal. 2015. Vol.321. P. 23–31.

ИЕРАРХИЧЕСКИЙ ЦЕОЛИТ ZSM-5 – ПЕРСПЕКТИВНЫЙ КАТАЛИЗАТОР ПРОМЫШЛЕННО ВАЖНЫХ ПРОЦЕССОВ

Травкина О.С.¹, Куватова Р.З.¹, Восмериков А.В.²
**HIERARCHICAL ZEOLIT ZSM-5 - A PROMISING CATALYST OF
INDUSTRIAL IMPORTANT PROCESSES**

¹ *Институт нефтехимии и катализа РАН, Уфа*

E-mail: simchanka@mail.ru

² *Институт химии нефти СО РАН, Томск*

Широкие возможности разработки новых высокоэффективных катализаторов для различных процессов нефтепереработки и нефтехимии появились в последние годы в связи с освоением синтеза цеолита типа MFI (ZSM-5). Его применение наиболее перспективно в процессах каталитического крекинга нефтяных фракций, алкилирования ароматических углеводородов, ароматизации газообразных углеводородов C2-C4, гидродепарафинизации масел, получения моторных топлив из метанола [1,2].

Большинство способов приготовления катализаторов на основе цеолита ZSM-5 [3-5] предусматривает синтез высокодисперсного цеолита в требуемых катион-декатионированных формах и последующую формовку в смеси со связующим материалом в гранулы. В качестве связующего материала чаще всего используют гидроксид алюминия со структурой псевдобемита, который при термообработке переходит в γ -Al₂O₃. Присутствие связующего вещества в гранулированных цеолитсодержащих катализаторах приводит к снижению механической прочности и концентрации каталитически активных центров.

В последние годы в литературе начали появляться публикации, посвященные синтезам гранулированных цеолитов высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой [6,7]. В таких цеолитах после декатионирования концентрация кислотных центров выше на 15-20%, а механическая прочность в 1.5-2.0 раза выше, чем в гранулированных цеолитах со связующим.

Целью настоящей работы явилось создание перспективных для промышленной реализации способов синтеза гранулированных материалов на основе цеолита ZSM-5 высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой

В результате проведенных исследований предложен способ синтеза гранулированного цеолита ZSM-5 высокой фазовой чистоты и степени кристалличности ~100% с использованием в качестве темплата н-бутанола. Способ включает стадии смешения порошкообразного цеолита ZSM-5 и аморфного алюмосиликата, увлажнения смеси водой и механической грануляции, сушки и кристаллизации полученных гранул в

реакционной смеси состава: $(2.0-2.2)\text{Na}_2\text{O} \cdot (2.1-2.3)\text{R} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (70-80)\text{SiO}_2 \cdot (444-540)\text{H}_2\text{O}$ (где R - темплат).

С помощью методов химического и рентгеноструктурного анализа, адсорбционных измерений, низкотемпературной адсорбции азота, сканирующей электронной микроскопии, ВМУ ЯМР ^{27}Al определены химический и фазовый составы, характеристики пористой структуры, а также морфология гранулированных цеолитов ZSM-5 со степенью кристалличности $\sim 100\%$.

Показано, что пористая структура гранулированного цеолита ZSM-5 сформирована не только из микропор, но и из мезо- и макропор. Удельная поверхность составляет $295 \text{ м}^2/\text{г}$, а объемы микро-, мезо- и макропор - 0.12 , 0.19 и $0.31 \text{ см}^3/\text{г}$, соответственно.

Проведено сравнительное исследование каталитических свойств в процессах конверсии метанола в углеводороды бензинового интервала кипения и облагораживания прямогонной бензиновой фракции нефти гранулированных цеолитов ZSM-5 в H-форме, отличающихся способами приготовления, содержанием цеолитной фазы, концентрацией кислотных центров и характеристиками пористой структуры. Установлено, что катализатор, представляющий собой гранулированный цеолит ZSM-5 в H-форме высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой, более эффективен, чем гранулированный катализатор цеолит ZSM-5 в H-форме, приготовленный по традиционной технологии

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-33-60009)

Литература

1. Исаков Я. И. Нефтехимия. 1998. Том 38. № 6. С. 404.
2. Патент 2460715 (РФ)
3. Патент 6596662 (US)
4. Патент 6747182 (US)
5. Патент 2256640 (РФ)
6. Travkina O.S., Agliullin M. R. et al. RSC Advances. 2017. Vol. 7. P. 32581
7. Travkina O.S., Agliullin M. R. et al. Journal of Porous Materials. 2019. Vol. 4. P. 995

**РЕГЕНЕРАЦИЯ МОЛИБДЕНСОДЕРЖАЩЕГО ПРЕКУРСОРА
КАТАЛИЗАТОРА ГИДРОКОНВЕРСИИ ТЯЖЕЛОГО НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ С
ПОЛУЧЕНИЕМ КОНЦЕНТРАТА СОЕДИНЕНИЙ ВАНАДИЯ И НИКЕЛЯ**

Висалиев М.Я., Кадиев Х.М., Магомадов Э.Э., Кадиева М.Х.

**REGENERATION OF THE MOLYBDENUM-CONTAINING PRECURSOR OF THE
HEAVY OIL RAW MATERIALS HYDROCONVERSION CATALYST TO OBTAIN
THE CONCENTRATE OF VANADIUM AND NICKEL COMPOUNDS**

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН

119991, ГСП-1, Москва, Ленинский проспект, 29

E-mail: visaliev@ips.ac.ru

Тяжелое нефтяное сырье (тяжелые нефти, природные битумы, остатки дистилляции нефти) характеризуются повышенным содержанием соединений некоторых ценных металлов (V, Ni и др.), серы, азота, и асфальтенов, что затрудняет использование традиционных катализаторов для их эффективной переработки. Одним из перспективных методов переработки такого вида сырья в компоненты моторных топлив является гидроконверсия в присутствии дисперсных молибденсодержащих катализаторов, представляющих собой суспензию стабилизированных в сырье наноразмерных частиц MoS₂ [1]. В процессе гидроконверсии соединения металлов, содержащиеся в исходном сырье и вводимые в составе прекурсора катализатора, концентрируются в фракции >500°С, получаемой после фракционирования продуктов гидроконверсии, что обуславливает относительно высокие содержания в ней Mo, а также V и Ni [2]. Хотя расход молибдена обычно не превышает 1000 г/т перерабатываемого сырья, учитывая относительно высокую стоимость соединений молибдена, использование таких катализаторов вызывает необходимость разработки специальных методов их регенерации из продуктов переработки тяжелого нефтяного сырья с одновременным получением концентрата соединений ванадия и никеля.

Применение термических методов для регенерации прекурсора молибденового катализатора и выделения концентрата соединений ванадия и никеля из остатка гидроконверсии не целесообразно, поскольку приводит к потере части органического сырья и создает экологические проблемы, обусловленные необходимостью очистки дымовых газов от соединений серы и азота. Кроме того, необходимо создание системы улавливания высокодисперсных частиц соединений молибдена и ванадия [3, 4].

Для исследования регенерации прекурсора молибденового катализатора и получения концентрата ванадия и никеля использовали твердый продукт, выделенный методом фильтрации из остатка гидроконверсии гудрона. Твердый продукт представлял

собой высокодисперсный порошок, содержащий (мас.%): Mo – 36.5 (в форме MoS₂ согласно рентгенофазовому анализу); V – 0.63; Ni – 0.18; C – 37.2; S – 20.5; H – 2.6; N – 0.86 и O – 0.53.

Исследования проводили с использованием кислотных реагентов в стеклянном термостатируемом реакторе с перемешивающим устройством. Твердый продукт, выделенный из остатка гидроконверсии, обрабатывали смесевыми растворами разного состава и соотношения к продукту, получаемую суспензию выдерживали при заданной температуре в течении заданного времени. Далее полученную суспензию после охлаждения до комнатной температуры подвергали фильтрации, остаток на фильтре промывали несколько раз сначала 25% водным раствором аммиака, а затем дистиллированной водой. Полученный остаток после сушки анализировали на содержание Mo, V и Ni. Степень извлечения соединений металлов (U, %) определяли по соотношению:

$$U = ((C_1 - C_2)/C_1) \cdot 100 \quad (1),$$

где C₁ и C₂ – соответственно количество металла (г) в взятой исходной навеске и полученном остатке после сушки.

Как показали результаты экспериментальных исследований (табл. 1, рис. 1 и 2), достигается высокая степень извлечения Mo в раствор прекурсора катализатора гидроконверсии.

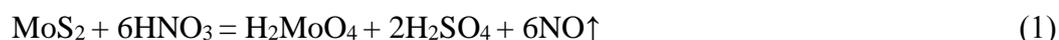
Таблица 1. Степень извлечения соединений Mo в зависимости от состава обрабатываемого раствора и длительности выщелачивания (Т/Ж = 1/5; Т = 90°C)

Состав раствора	Длительность обработки, ч					
	2	4	8	12	16	20
	Извлечение Mo, %					
HNO ₃ (содержание, 850 г/л)	23.7	27.4	49.1	75.0	82.8	83.9
HNO ₃ /H ₂ SO ₄ (содержание, г/л: 300/200)	19.5	23.0	47.3	77.1	85.6	88.9
HNO ₃ /H ₂ SO ₄ (содержание, г/л: 500/100)	25.8	29.1	54.5	78.2	84.3	86.5
HNO ₃ /H ₂ SO ₄ (содержание, г/л: 500/200)	48.8	57.3	67.1	90.3	90.6	91.2
HNO ₃ /H ₂ SO ₄ (содержание, г/л: 650/200)	88.5	93.8	94.9	95.2	95.2	95.4
HNO ₃ /H ₂ SO ₄ (содержание, г/л: 800/200)	94.6	98.8	99.0	99.3	99.3	99.9

Как видно из табл. 1 исследованные растворы характеризуются высокой активностью в реакциях окисления MoS₂ и перевода молибдена в раствор. Практически

полное извлечения Мо (> 99%) достигается при использовании в качестве окислителя смесового раствора, содержащего 800 г/л HNO₃ и 200 г/л H₂SO₄ при длительности обработки не менее 8 ч.

Извлечение Мо из MoS₂ выщелачиванием азотной кислотой сопровождается окислением MoS₂ и образованием нерастворимой в воде молибденовой кислоты, H₂MoO₄ по реакции (1) [5,6]. H₂MoO₄ выпадает в осадок, тем самым ингибируя процесс окисления оставшегося количества MoS₂. Это приводит к снижению извлечения молибдена. При добавлении к азотной кислоте серной кислоты повышается концентрация сульфат-ионов в растворе и образуются растворимые в воде анионные комплексы [MoO₂(SO₄)₂]²⁻ - реакция (2). Это позволяет повысить извлечение молибдена в раствор:



Согласно полученным данным (рис. 1 и 2), окисление MoS₂ и извлечение Мо в раствор также зависят от температуры и расхода (соотношение Т/Ж) кислот.

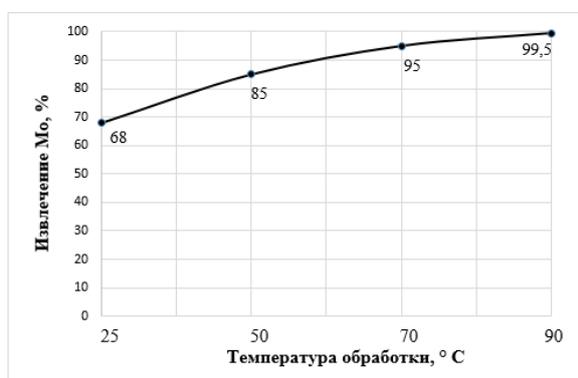


Рис. 1. Степень извлечения Мо в зависимости от температуры обработки (Т/Ж = 1/5; t = 4 ч.)

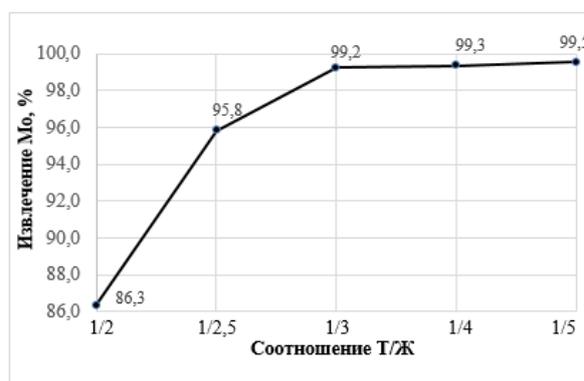


Рис. 2. Степень извлечения Мо в зависимости от значения Т/Ж (Т = 90 °С; t = 4 ч.)

Практически полное извлечение Мо (99.5%) достигается при температуре 90°C (рис. 1). При снижении расхода смесового раствора, содержащего 800 г/л HNO₃ и 200 г/л H₂SO₄, до соотношения Т/Ж = 1/3 степень извлечения Мо практически не меняется и составляет 99.2 % (рис. 2).

Переход в раствор соединений ванадия и никеля после фильтрации суспензии составляло около 50% соединения ванадия и 35-40% никеля, но после охлаждения и нейтрализации полученного раствора до pH = 8-9 выпадал осадок коричневого цвета, и,

после повторной фильтрации раствора, содержание V и Ni в растворе не превышало 6.5 и 5 г/л соответственно, т.е. степень перехода ванадия и никеля в раствор не превышает 10% от содержания каждого в твердом продукте гидроконверсии.

Таким образом, после обработки твердого продукта гидроконверсии смесевым раствором, содержащий 800 г/л HNO₃ и 200 г/л H₂SO₄, при соотношении к твердому продукту 3/1 и длительности обработки > 8 ч достигается практически полное извлечение Mo (> 99%) с одновременным получением после выщелачивания концентрата ванадия, никеля в виде твердого остатка.

Работа выполнена в рамках госзадания ИХХС РАН.

Литература

1. Хаджиев С.Н., Кадиев Х.М., Кадиева М.Х. Нефтехимия. 2014. Том 54. № 5. С. 327–351.
2. Висалиев М.Я. Комплексная переработка тяжелых нефтяных остатков с получением концентрата металлов: диссертация кандидата химических наук: 02.00.13. – Москва, 2014. 131 с.
3. Хаджиев С.Н., Кадиев Х.М., Висалиев М.Я., Гюльмалиев А.М., Шпирт М.Я., Некипелов В.М. ХТТ. 2015. № 6. С. 23–27.
4. Хаджиев С.Н., Шпирт М.Я. Микроэлементы в нефтях и продуктах их переработки. Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН. – М.: Наука. 2012. 222 с.
5. Khoshnevisan A., Yoozbashizadeh H, Mozammel M., Sadrnezhaad S.K. Kinetics of pressure oxidative leaching of molybdenite concentrate by nitric acid // Hydrometallurgy. 2012. Vol. 111–112. P. 52–57.
6. Зеликман А.Н. Молибден. М.: Metallurgia, 1970.

ДЕХЛОРИРОВАНИЕ 1,4-ДИХЛОРБЕНЗОЛА НА НЕНАНЕСЕННЫХ Ni-Mo, Co-Mo, Ni-W КАТАЛИЗАТОРАХ

Джабаров Э.Г., Петрухина Н.Н.

DECHLORINATION OF 1,4-DICHLOROBENZENE OVER Ni-Mo, Co-Mo, Ni-W CATALYTICS

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

E-mail: dzhabarov@ips.ac.ru

Сокращение хлорсодержащих органических отходов является важной экологической задачей, так как хлорсодержащие органические соединения наносят внушительный ущерб и человеку, и окружающей среде [1,2].

Переработка такого рода соединений осуществляется разными способами [1]:

- гидролиз;
- гидротермальная переработка в до- и сверхкритических воде, аммиаке, метаноле;
- совместная гидротермальная переработка с биомассой;
- гидродехлорирование.

Гидродехлорирование может осуществляться на различных каталитических системах Pd, Pt, Ni/Mo, Co/Mo, Ni/W [2-5].

Большой интерес вызывает каталитическое дехлорирование на сульфидных катализаторах, которые являются более доступными в сравнении с платиновыми и палладиевыми. В качестве сульфидных катализаторов гидродехлорирования исследованы промышленные нанесённые катализаторы. Основная проблема их применения заключается в разрушении носителя вследствие взаимодействия с хлористым водородом. В связи с этим представляет интерес исследование ненанесённых сульфидных катализаторов. Данные катализаторы широко изучены применительно к процессам гидроконверсии тяжёлых нефтяных остатков [6], гидрокрекинга [7], гидрирования [8,9].

Отметим, что ненанесённые сульфидные катализаторы не исследованы в процессе гидродехлорирования. Цель данной работы – синтез ненанесённых сульфидных катализаторов и исследование их активности в реакции гидродехлорирования 1,4-дихлорбензола.

В качестве прекурсоров катализаторов использовали 2-этилгексаноат никеля и этилгексаноат кобальта (Aldrich), $\text{Mo}(\text{CO})_6$ и $\text{W}(\text{CO})_6$ (ОАО «Редкинский опытный завод»), в качестве промышленных катализаторов были изучены АГКД-400М БН (ОАО «Ангарский завод катализаторов и органического синтеза»), АКМ (ЗАО

«Промышленные катализаторы»), НВС-А ОАО «Ангарский завод катализаторов и органического синтеза»).

Синтез нанесенного катализатора проводили *ex situ* в цетане при температуре 320°C, давлении водорода 50 атм, в течение 5 часов, с добавлением элементарной серы в мольном соотношении Mo(W):S 1:10 соответственно.

Процесс гидродехлорирования проводили в реакторе периодического типа, при постоянном перемешивании при 320°C, 50 атм, в течение 7 часов. В качестве растворителя использовали цетан. Мольное соотношение Mo(W):1,4-дихлорбензол составляло 1:40 и 1:80. Схема реакции гидродехлорирования 1,4-дихлорбензола приведена на схеме 1.

Продукты анализировали на хроматографе КристалЛюкс 4000М с капиллярной колонкой Optima 1 (30м x 0,32мм x 0,50мкм).

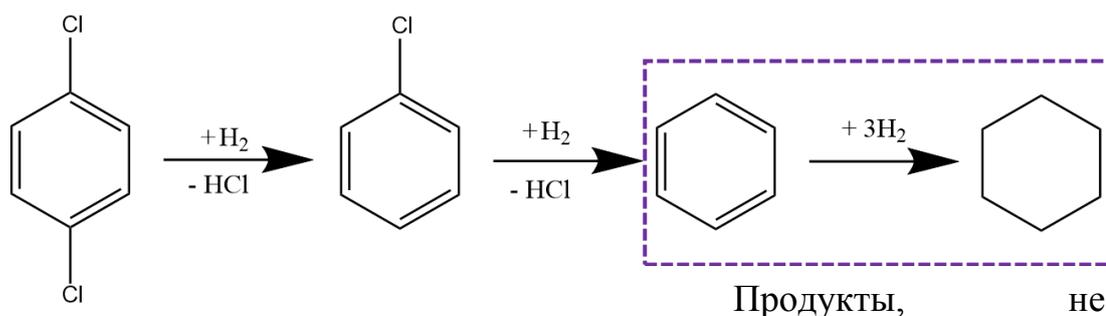


Схема 1. Схема реакции гидродехлорирования 1,4-дихлорбензола

Конверсию 1,4-дихлорбензола вычисляли по следующей формуле

$$K = \frac{c_{\text{исх}}^{\text{ПДХБ}} - c_{\text{кон}}^{\text{ПДХБ}}}{c_{\text{исх}}^{\text{ПДХБ}}} * 100\%$$

Где $c_{\text{исх}}^{\text{ПДХБ}}$ – массовое содержание 1,4-дихлорбензола исходное, $c_{\text{кон}}^{\text{ПДХБ}}$ – массовое содержание 1,4-дихлорбензола конечное. Селективность по продуктам, не содержащим хлор (бензол и циклогексан), рассчитывали следующим образом:

$$S = \frac{c_{\text{продукта}}}{c_{\text{исх}}^{\text{ПДХБ}} - c_{\text{кон}}^{\text{ПДХБ}}} * 100\%$$

Где $c_{\text{продукта}}$ – массовое содержание продукта, $c_{\text{исх}}^{\text{ПДХБ}}$ – массовое содержание 1,4-дихлорбензола исходное, $c_{\text{кон}}^{\text{ПДХБ}}$ – массовое содержание 1,4-дихлорбензол после реакции.

Было проведено сравнение активности синтезированных катализаторов в разных мольных соотношениях (рис. 1). При уменьшении количества катализатора в два раза, конверсия и селективность меняется незначительно. Поэтому последующие

эксперименты проводились в соотношении Mo(W):1,4-дихлорбензол 1:80, соответственно.

Зависимость конверсии и селективности гидродеchlorирования 1,4-дихлорбензола от природы катализатора исследовали при одинаковом расходе активного компонента для промышленных и синтезированных катализаторов. Все синтезированные *ex situ* каталитические системы демонстрируют исчерпывающую конверсию и достаточно высокую селективность. В то время как некоторые синтезированные катализаторы существенно превосходят промышленные, при равном расходе активного компонента.

Из рис. 1 видно, что селективность гидродеchlorирования 1,4-дихлорбензола, в присутствии промышленного катализатора АКМ значительно ниже, чем синтезированного *ex situ* Co-Mo(S). В присутствии катализатора Ni-W(S) селективность достигает наивысшего показателя 53%, только промышленный аналог НВС-А показывает такую же селективность. Синтезированный катализатор Ni-Mo(S) в реакциях гидродеchlorирования обладает высокой активностью и обеспечивает 54% селективности, в то время как его промышленный аналог АГКД-400 практически не активен в реакции гидродеchlorирования хлорбензола.

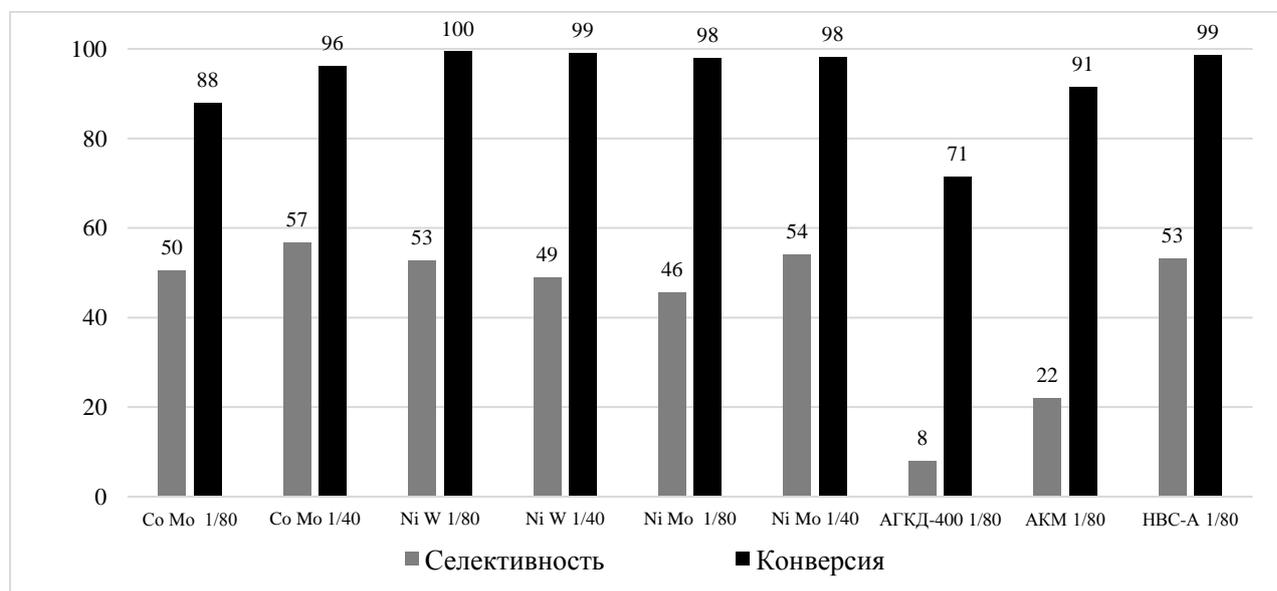


Рис. 1. Влияние природы катализатора на конверсию 1,4-дихлорбензола и селективность по продуктам, не содержащим хлор

Из представленных синтезированных катализаторов наибольшую конверсию показывают системы Ni-W(S) и Ni-Mo(S). В дальнейшем в работе будет исследована активность катализаторов в температурном диапазоне 280-360°C, диапазоне давлений

10-60 атм. При оптимизированных условиях процесса будет установлено оптимальное соотношение компонентов катализатора. Будет исследована активность катализаторов синтезированных *in situ*.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИНХС РАН.

Литература

1. Захарян Е.М., Петрухина Н.Н., Максимов А.Л. Направления вторичной химической переработки поливинилхлорида (обзор). ЖПХ. Часть 1. 2020. Том 93. № 9. С. 1218-1262.
2. Захарян Е.М., Петрухина Н.Н., Джабаров Э.Г., Максимов А.Л. Направления вторичной химической переработки поливинилхлорида (обзор). Часть 2. Журнал прикладной химии. 2020. Том 93. № 10. С. 1370-1417
3. Śrębowata A., Zielińska I., Baranb R., Słowik G., Dzwigajc S. Ag–Ni bimetallic SiBEA zeolite as an efficient catalyst of hydrodechlorination of 1,2-dichloroethane towards ethylene. Catalysis Communications. 2005. Vol. 69. P. 154-160.
4. Fan Y.-H., Zhang L.-R., Zhang G.-L., Xu H., Wang Y.-H., Lu G.-Zh. Catalytic Hydrodechlorination of 1,2,4,5-Tetrachlorobenzene over Various Supports Loaded Palladium Catalysts. Journal of the Chinese Chemical Society. 2015. Vol. 62. № 2. P. 117-124.
5. Навалихина М.Д., Кавалерская Н.Е., Локтева Е.С., Перистый А.А., Голубина Е.В., Лунин В.В. Гидродехлорирование хлорбензола на Ni и Ni–Pd-катализаторах, модифицированных гетерополисиодинениями типа Кеггина. Журнал Физической Химии. 2012. Том 86. № 11. С. 1792
6. Хаджиев С.Н., Кадиев Х.М., Зекель Л.А., Кадиева М.Х. Гидроконверсия тяжелой нефти в присутствии ультрадисперсного катализатора Наногетерогенный катализ. 2018. Том 3. № 1. С. 18-24.
7. Вутолкина А.В., Глотов А.П., Егазарьянц С.В., Таланова М.Ю., Синикова Н.А., Кардашев С.В., Максимов А.Л., Караханов Э.А. Гидрокрекинг вакуумного газойля на биметаллических Ni–Mo сульфидных катализаторах на основе мезопористого алюмосиликата Al-HMS Химия и технология топлив и масел. 2016. № 5 (597). С. 32-39.
8. Петрухина Н.Н., Сизова И.А., Максимов А.Л. Никель- и кобальтмолибденовые сульфидные катализаторы гидрирования и гидрообессеривания, полученные *in situ* из биметаллических прекурсоров Катализ в промышленности. 2017. № 2. С. 111-119.
9. Сизова И.А., Антонов С.В., Сердюков С.И., Максимов А.Л. Гидрирование нафталина на никель-вольфрамовых сульфидных катализаторах, полученных *in situ* из эмульсий дмсо–углеводородная среда Нефтехимия. 2017. Том 57. № 1. С. 68-73.

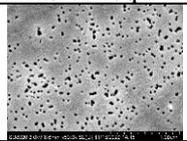
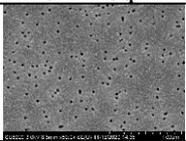
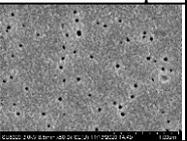
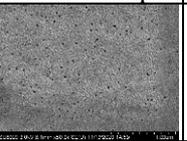
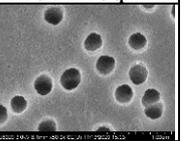
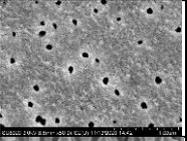
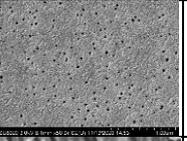
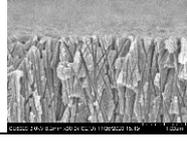
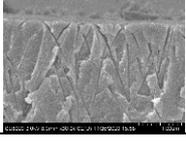
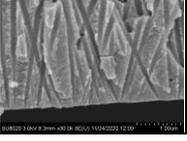
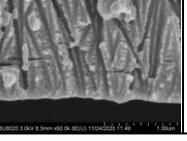
МЕМБРАННЫЕ КОНТАКТОРЫ ЖИДКОСТЬ-ЖИДКОСТЬ НА ОСНОВЕ ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН С ВАРЬИРУЕМОЙ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРОЙ**Баженов С.Д.¹, Криставчук О.В.², Костяная М.И.¹, Юшкин А.А.¹, Апель П.Ю.², Волков В.В.¹****LIQUID-LIQUID MEMBRANE CONTACTORS BASED ON TRACK ETCHED MEMBRANES WITH VARIABLE POROUS STRUCTURE**¹ *Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва**E-mail: sbazhenov@ips.ac.ru*² *Объединенный институт ядерных исследований, Дубна*

Мембранные контакторы жидкость-жидкость, в которых перенос целевого компонента из одной несмешивающейся жидкости во вторую осуществляется внутри пор мембраны, перспективны для экстракционного выделения различных веществ, в том числе в процессах нефтехимии. Например, в мембранных контакторах жидкость-жидкость возможно выделение серосодержащих компонентов из нефти [1] и авиационных топлив [2], возможна очистка биодизельного топлива от непрореагировавших компонентов (рапсового масла, метанола, глицерина) [3]. Данная работа посвящена определению взаимосвязи стабильности поверхности массопереноса, образующейся при контакте двух несмешивающихся жидкостей в устьях или внутри пор мембраны (отсутствие взаимного диспергирования), от функциональных свойств мембраны и технологических режимов работы контактора. Для этого необходимо применение мембран строго заданной толщины из одного материала, но с различными свойствами и существенно разными размерами пор, их различной геометрией и асимметричностью.

В рамках работы использованы мембраны с варьированной пористой структурой, полученные ионно-трековым методом. Система пор в них образована путем облучения тонких полимерных пленок из полиэтилентерефталата ускоренными тяжелыми многозарядными ионами, дальнейшей экспозицией ультрафиолетовым облучением (длина волны > 285 нм) с последующим химическим травлением латентных треков в растворах гидроксида натрия (0.5-3.0 М) при 80-90°C до образования сквозных пор заданного диаметра [4-6]. Структурные характеристики мембран представлены в табл. 1, поверхностные свойства мембран представлены на рис.1 и в табл. 2.

Создана мембранно-контакторная установка с плоскорамным мембранным модулем (площадь мембраны 21.2 см²), представленная на рис. 2. Для моделирования системы «вода–орг. жидкость» выбраны декан и деканол (жидкости с близкой молекулярной массой и различной поверхностной энергией).

Таблица 1. Структурные характеристики использованных мембран.

Свойство	Мембрана				
	1	2	3	4	5
Толщина, мкм	10	10	23	12	12
Плотность пор, см ⁻²	7×10 ⁹	3×10 ⁹	0.9×10 ⁹	3×10 ⁹	3×10 ⁸
Эффективный диаметр* пор, нм	25	22	120**	85**	200
Форма пор	цилиндр	цилиндр	асимм.сигара	асимм.сигара	цилиндр
СЭМ стороны а (масштаб-1 мкм)					
СЭМ стороны б (масштаб-1 мкм)	n/a	n/a			n/a
СЭМ скола (масштаб-1 мкм, мембрана 5 – 2 мкм)					

*-эффективный диаметр по газопроницаемости;

** - диаметр эквивалентного по проницаемости цилиндра.

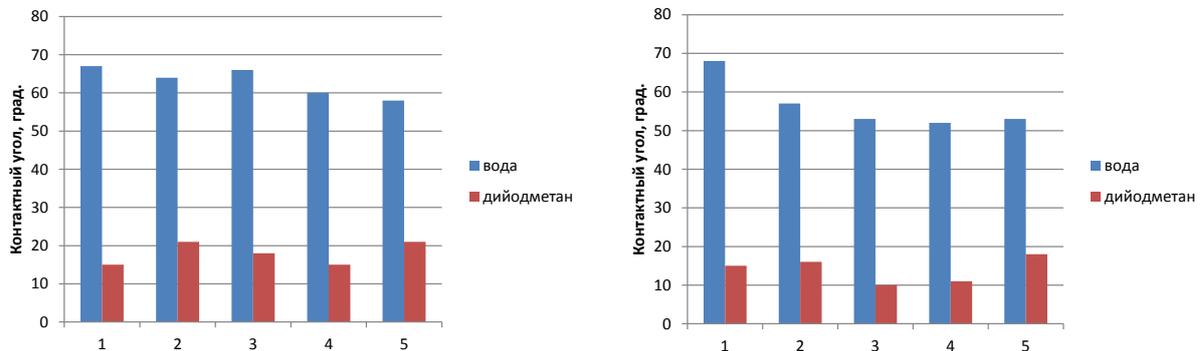


Рис.1. Углы смачивания мембран по воде и диодметану: слева – поверхность стороны а, справа – поверхность стороны б.

Таблица 2. Поверхностные свойства использованных мембран.

Мембрана	Поверхностная энергия, мДж/м ²					
	Поверхность стороны а			Поверхность стороны б		
	γ^d	γ^p	γ	γ^d	γ^p	γ
1	40	9	49	40	8	48
2	38	11	49	38	15	53
3	39	10	49	38	18	56
4	39	13	52	38	18	56
5	37	15	52	37	18	55

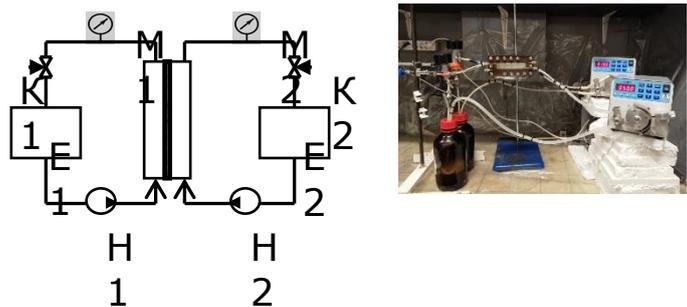


Рис. 2. Принципиальная схема и внешний вид установки для определения стабильности межфазной границы в мембранном контакторе жидкость-жидкость.

Межфазное натяжение исследованных двух систем «орг.жидкость–вода» отличалось в 7 раз (52.06 и 7.5 мН/м для систем вода-декан и вода-деканол, соответственно). Перепад давления со стороны водной фазы варьировали в диапазоне 0 – 50 кПа. Для оценки влияния на работу контактора возможного попадания в воду нежелательных веществ были выполнены эксперименты с использованием воды с добавкой 0.5% ПАВ (додецилсульфат натрия). Стабильность межфазной поверхности (наличие или отсутствие попадания одной фазы жидкости в другую) осуществляли методом динамического светорассеяния (Dynamic Light Scattering – DLS), а также визуальным контролем каждой из жидких фаз на наличие их взаимного проникновения через мембрану и последующего расслоения. Результаты исследования функционирования мембранно-контакторной системы представлены в табл. 3-5.

Таблица 3. Влияние варьирования линейных скоростей жидкостей и перепада давления между жидкостями на устойчивость межфазной поверхности в системе «вода-декан» для трековых мембран с цилиндрическими порами.

Мембрана	Линейная скорость воды, см/с	Линейная скорость декана, см/с	ΔP , кПа	Наличие/отсутствие взаимного проникновения фаз
1	2.4	0.5	3	Визуально: расслоения нет. DLS: диспергирования фаз нет.
	4.6	4.5	5	Визуально: декан в воду не проникает; в декане ~3 мл воды. DLS: диспергирования фаз нет (расслоились).
	4.6	2.6	50	Визуально: декан в воду не проникает; в декане ~50 мл воды. DLS: диспергирования фаз нет (расслоились).
2	2.4	0.5	3	Визуально: отсутствует смешение DLS: диспергирования фаз нет
5	1.1	0.5	0	Визуально: расслоения нет DLS: диспергирования фаз нет
	1.1	1.2	0	Визуально: расслоения нет DLS: диспергирования фаз нет
	1.1	4.9	0	Визуально: расслоения нет DLS: диспергирования фаз нет
	2.4	0.5	3	В декане 300 мл воды

Таблица 4. Влияние варьирования линейных скоростей жидкостей и перепада давления между жидкостями на устойчивость межфазной поверхности в системе «вода (0.5% ПАВ)-декан»

Мембрана	Линейная скорость воды. см/с	Линейная скорость декана. см/с	ΔP . кПа	Наличие/отсутствие взаимного проникновения фаз
1	2.4	0.5	3	Визуально: расслоения нет. DLS: диспергирования фаз нет.
2	2.4	0.5	3	Визуально: отсутствует смешение DLS: диспергирования фаз нет
3	2.4	0.5	3	Визуально: вода проникает в декан (~6 мл). расслоение. Декан в воду не проникает. DLS: в декане капель воды нет (расслоились); в воде капли декана 280 нм.
4	2.4	0.5	3	Визуально: вода проникает в декан (~8 мл). расслоение. Декан в воду не проникает. DLS: в декане капель воды нет (расслоились); в воде капли декана 240 нм.

Таблица 5. Устойчивость межфазной границы (наличие/отсутствие взаимного проникновения фаз) между жидкостями в системе «вода-деканол» при оптимальном режиме подачи жидкостей.

Мембрана	Линейная скорость воды. см/с	Линейная скорость деканола. см/с	ΔP . кПа	Наличие/отсутствие взаимного проникновения фаз	Водная фаза
2	2.4	0.5	3	Визуально: расслоения нет DLS: диспергирования фаз нет	Вода
	2.4	0.5	3	Визуально: расслоения нет DLS: диспергирования фаз нет	Вода + 0.5% ПАВ
3	2.4	0.5	3	Визуально: расслоения нет DLS: диспергирования фаз нет	Вода
3	2.4	0.5	3	Визуально: расслоения нет DLS: диспергирования фаз нет	Вода + 0.5% ПАВ

Показано, что для образца мембраны №5 с наибольшими диаметрами цилиндрических пор отсутствие перепада давления между жидкими фазами обеспечивает отсутствие смешения фаз. При этом, исследованная линейная скорость подачи декана изменялась на порядок с 0.5 до 4.9 см/с. Режим работы контактора при нулевом перепаде давления между фазами лишен какого-либо практического смысла, так как его невозможно реализовать при последующем масштабировании процесса. Незначительное отклонение от изобарического режима функционирования контактора и увеличение давления со стороны водной фазы до 3 кПа приводит к нарушению работы контактора и переносу водной фазы в декан. Уменьшение диаметра цилиндрических пор ожидаемо приводит к стабилизации работы контактора при тех же режимах подачи жидких сред при перепаде давления 3 кПа (мембраны №1 и 2). Показано также, что

замена воды на воду с добавкой 0.5% ПАВ не сказывается на устойчивости работы контактора, оснащенного трековыми мембранами №1 и №2 с цилиндрическими порами диаметром порядка 20 – 30 нм. Однако, увеличение давления со стороны водной фазы с 3 до 5 кПа и замена мембраны с цилиндрическими порами на мембраны с асимметричными сигарообразными порами приводит к переносу воды в фазу декана. Это связано с тем, что цилиндрические поры имеют меньшую вероятность слияния по всей толщине мембраны, чем короткие узкие участки асимметричных пор, что подтверждается бимодальным распределением пор по размерам (определено порометрией методом вытеснения жидкость-жидкость) и свидетельствует о присутствии в мембранах совмещенных пор. С использованием найденного оптимального режима подачи жидкостей (перепад давления 3 кПа) была изучена устойчивость межфазной границы между жидкостями в системе «вода-деканол». Как для мембраны с цилиндрическими порами, так и для мембраны с асимметричными порами было продемонстрировано отсутствие смешения фаз как для чистой воды, так и для водной фазы с добавкой 0.5% ПАВ. Возможной причиной может быть на порядок большая вязкость деканола ($10.9 \text{ мН}\cdot\text{с}/\text{м}^2$) по сравнению с деканом ($0.84 \text{ мН}\cdot\text{с}/\text{м}^2$).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-38-70088. Авторы благодарят Р.Е.Ашимова за помощь в получении экспериментальных данных (исследования мембранного контактора жидкость-жидкость).

Литература

1. Yahaya G.O., Hamad F., Bahamdan A. et al. Fuel Processing Technology. 2013. Vol. 113. P. 123.
2. Ferreira A.R., Neves L.A., Ribeiro J.C. et al. Journal of Membrane Science. 2015. Vol. 477. P. 66.
3. Amelio A., Loise L., Azhandeh R et al. Fuel Process Technology. 2016. Vol. 142. P. 352.
4. Apel P. Radiation Measurements. 2001. Vol. 34. P. 559.
5. Апель П.Ю., Блонская И.В., Лизунов Н.Е. и др. Электрохимия. 2017. Том 53. № 1. С. 66.
6. Apel P.Y. Radiation Physics and Chemistry. 2019. Vol. 159. P. 25.

СИНТЕЗ КАТАЛИЗАТОРА НА ОСНОВЕ ЦЕОЛИТА ТИПА FAU ДЛЯ ПРОЦЕССА ТРАНСАЛКИЛИРОВАНИЯ БЕНЗОЛА ДИЭТИЛБЕНЗОЛАМИ

Султанов Р.М.¹, Максимов А.Л.², Басимова Р.А.¹, Павлов М.Л.¹

SYNTHESIS OF A ZEOLITE-BASED CATALYST OF THE FAU TYPE FOR THE PROCESS OF TRANSALKYLATION OF BENZENE WITH DIETHYLBENZENES

Alyabyev¹ A.S., Maximov² A.L., Basimova¹ R.A., Pavlov¹ M.L.

¹Научно-технический центр ООО "Газпром нефтехим Салават", г. Салават

²Институт нефтехимического синтеза РАН, г. Москва

E-mail: 87aas@snos.ru

Процесс производства этилбензола (ЭБ), служащего сырьем для получения стирола, является важным составляющим современного нефтехимического синтеза. Получение ЭБ - двухстадийный процесс. Сначала, в результате алкилирования бензола этиленом, получают основное количество ЭБ. Затем, образовавшимися побочными продуктами – диэтилбензолами (ДЭБ) трансалкилируют бензол с получением дополнительного ЭБ.

В российской промышленности последние годы с успехом эксплуатируется отечественный катализатор для процесса трансалкилирования бензола ДЭБ. Этот катализатор, не имеющий аналогов в мире, представляет собой гранулированный цеолит типа FAU, не содержащий связующих веществ в H⁺- форме [1].

Однако, синтез катализатора, не содержащего связующих веществ, является сложным и многостадийным процессом. Поэтому нами изучен традиционный путь получения гранулированных цеолитсодержащих катализаторов, состоящих из активной части – цеолита и связующего вещества.

В результате проведенных исследований разработан способ синтеза катализатора для процесса трансалкилирования бензола диэтилбензолами в этилбензол. Катализатор, имеющий более 65% объема мезопор диаметром 2-50 нм, получают путем смешения 80-90 мас.% порошкообразного цеолита типа FAU в H⁺P3Э – форме, 10-20 мас.% связующего и пластификатора, экструзионного формования гранул, их высушивания и прокаливания. Затем гранулы катализатора активируют раствором органической или неорганической кислоты при повышенной температуре в течение 1.0-1.5 ч, промывают деминерализованной водой, вновь высушивают и прокаливают. Катализатор обеспечивает: высокую конверсию ДЭБ и выход этилбензола сопоставимый с выходом при использовании катализатора, не содержащего связующих веществ.

Литература

1. Шавалеев Д.А., Павлов М.Л., Басимова Р.А., Максимов А.Л. Журнал нефтегазовое дело. 2019. Том 17. № 6. С. 117.

ПЕРСТРАКЦИОННОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ ТЕРМОСТАБИЛЬНЫХ СОЛЕЙ ИЗ АМИНОВЫХ АБСОРБЕНТОВ ПРОЦЕССОВ ГАЗООЧИСТКИ

Костяная М.И., Баженов С.Д.

PERSTRACTIVE REMOVAL OF HEAT STABLE SALTS FROM GAS SWEETENING AMINE SOLVENTS

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

E-mail: sbazhenov@ips.ac.ru

Причиной деградации аминовых абсорбентов в процессах газоочистки является деструкция алканоламина и его участие в побочных химических реакциях, в первую очередь из-за высоких температур на стадии десорбции кислых газов (100-150°C) и присутствия в смесях кислорода, содержание которого, например, в дымовых газах, может достигать 15% об. В результате образуется широкий спектр продуктов деструкции – карбоновые кислоты, амиды, амины, альдегиды, аммиак и др. [1]. Карбоновые кислоты (муравьиная, уксусная, гликолевая, щавелевая и т. д.) доминируют, поскольку, являясь термоустойчивыми соединениями, образуются на финальном этапе множества химических превращений алканоламинов [1]. Кроме того, деградация обусловлена взаимодействием аминов и примесей в очищаемой смеси (н-ер, оксидов серы и азота) или в жидкости из-за коррозии оборудования и подпитки некачественной водой [2]. Побочные реакции приводят к образованию термостабильных солей (ТСС) – устойчивых солей протонированного алканоламмония и органических и неорганических кислот, которые не разлагаются в процессе десорбции CO₂ [3]. Накапливаясь в системе, ТСС приводят к значительному снижению сорбционной емкости абсорбента, изменяют его физико-химические свойства и резко интенсифицируют коррозию оборудования [3]. В промышленности используют следующие методы очистки абсорбентов от ТСС – дистилляция [4], ионный обмен [5], электродиализ [6]. Недавно предложен новый метод экстракции ТСС гидрофобными органическими экстрагентами [7,8], которые позволяют очищать абсорбенты с низким содержанием ТСС (1000 ppm и менее) при отсутствии подвода тепла и минимальных энергозатратах. Используются растворы аминов или четвертичных аммониевых солей с длинными боковыми заместителями (C≥8) в высших спиртах (C≥6). Этот метод требует эффективного прямого контакта абсорбента и экстрагента с последующим длительным периодом отстаивания до полного расслоения фаз. Привлекательной альтернативой выглядит метод перстракции, сочетающий перенос вещества через мембрану и его экстракцию, в котором выходная поверхность мембраны омывается жидким экстрагентом. В этом случае мембрана играет роль поверхности массопереноса и предотвращает смешение фаз, а экстрагент обеспечивает селективное

извлечение ТСС. Такая реализация процесса позволяет создать новый тип высокоэффективных разделительных систем – мембранных контакторов жидкость-жидкость. Они обладают компактностью и модульностью за счет высокой удельной площади массопереноса в единице объема аппарата, энергоэффективны (необходима только циркуляция фаз относительно друг друга) и не имеют эксплуатационных проблем экстракционных колонн за счет независимого регулирования потоков фаз в широких пределах без их взаимного диспергирования [9]. В настоящее время в открытой научной и патентной литературе работ в области перстракционного извлечения ТСС из алканоламиновых абсорбентов в мембранных контакторах жидкость-жидкость не существует.

В данной работе в качестве модельного абсорбента использован водный раствор моноэтаноламина (30% масс.). Наличие ТСС в растворе имитировано добавлением муравьиной кислоты до концентрации 1.8-4.5 г/л. В качестве экстрагента ТСС использован раствор гидроксида метилтриоктиламмония (ОН-модифицированная форма растворителя марки Aliquat® 336, BASF) в 1-октаноле с концентрацией 1 моль/л, приготовленный по методике, описанной в [7]. В качестве объектов исследования использованы плоские промышленные и лабораторные мембраны из различных полимерных материалов. Характеристики мембран представлены в табл. 1. Плоские асимметричные плоские мембраны из полисульфона были приготовлены методом фазовой инверсии [10]. В качестве альтернативы использованы гетерогенные анионообменные мембраны МА-41. Перспективность применения ионообменных мембран для перстракционного выделения ионов была продемонстрирована в работах [11,12].

Таблица 1. Характеристики выбранных мембран.

Обозначение	Характеристика						
	Материал	Марка	Производитель	Структура	Стандартные размеры, мм×мм	Размер пор, нм	Толщина, мкм
ПВДФ	поливинилденфторид	Immobilon®-P	EMD Millipore Corporation (США)	Симметричная	265×3750	450	127
ПСФ	полисульфон	-	-	Асимметричная		15±3*	112
МА-41	ионит АВ-17 (матрица из полистирола)	МА-41	ООО «ИП Щёкино	Гетерогенный композит,	450×1420	n/a	420/550**

	сшитого дивинилбензолом, содержащая четвертичные аммониевые функциональные группы). Связующее – полиэтилен. Армирующая сетка из капрона.		Азот» (Россия)	содержащий до 65% частиц ионита в связующем. Композит армирован сеткой.			
--	--	--	----------------	---	--	--	--

*- данные получены порометрией по методу вытеснения жидкостей;

** - толщина набухшей мембраны.

Изменение пористой структуры выбранных мембран в использованных жидкостях было изучено в длительных экспериментах по длительному выдерживанию (~600 ч) образцов мембран в 30% масс. растворе МЭА, 1-октанолу и Aliquat® 336 с последующим изучением морфологии сканирующей электронной микроскопией. По данным табл.2-4 видно, что структура мембран сохраняется.

Таблица 2. Структура мембраны ПВДФ.

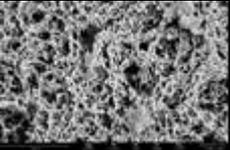
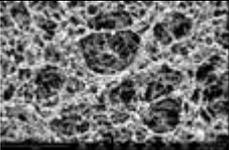
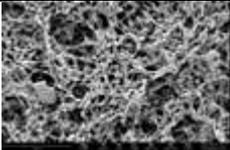
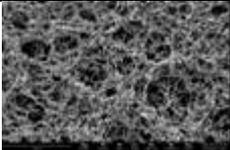
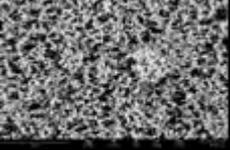
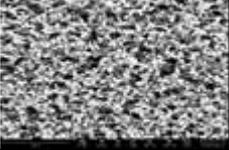
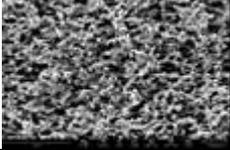
	Исходная	После контакта с растворителем		
		30% МЭА	1-октанол	Aliquat® 336
Поверхность (масштаб 15 мкм)				
Поперечное сечение (масштаб 15 мкм)				

Таблица 3. Структура мембраны ПСФ.

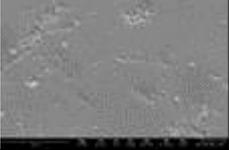
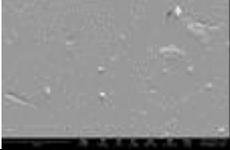
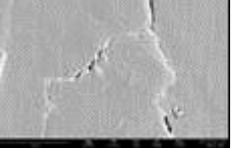
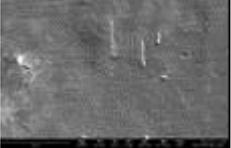
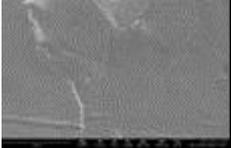
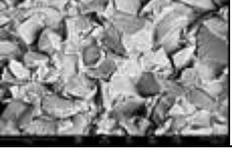
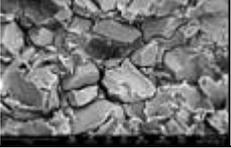
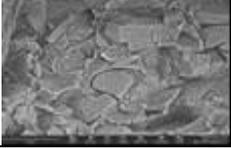
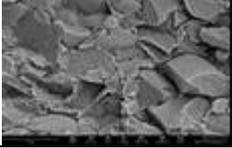
	Исходная	После контакта с растворителем		
		30% МЭА	1-октанол	Aliquat® 336
Поверхность (масштаб 15 мкм)				
Поперечное сечение (масштаб 50 мкм)				

Таблица 2. Структура мембраны МА-41.

Структура мембраны МА-41	Исходная	После контакта с растворителем		
		30% МЭА	1-октанол	Aliquat® 336
Поверхность (масштаб 15 мкм)				
Поперечное сечение (масштаб 50 мкм)				

Эксперимент по экстракционному выделению ТСС из раствора МЭА проводили при постоянном перемешивании растворов в секциях специальной ячейки, вертикально разделенной мембраной на две части, при $T=23\pm 2^\circ\text{C}$ и $p=1$ атм. Активная площадь мембраны 12.6 см^2 . Содержание муравьиной кислоты контролировали методом ионообменной хроматографии. Результаты для каждой исследованной мембраны представлены на рис. 1.

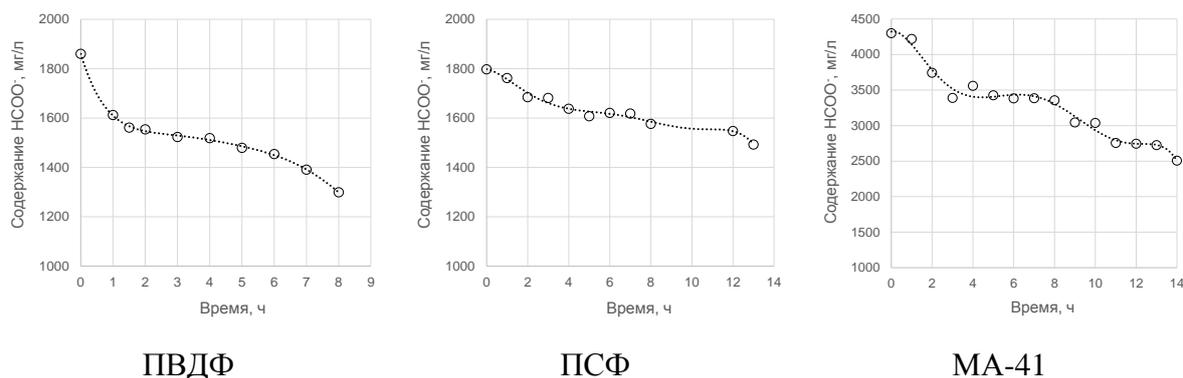


Рис. 1. Зависимость концентрации муравьиной кислоты от времени перстракционного эксперимента для разных мембран.

Показано, что выделение ТСС из водных растворов МЭА принципиально возможно для всех изученных мембран, при этом наиболее эффективна ионообменная мембрана МА-41. В этом случае в процессе перстракции удается извлечь до 42% муравьиной кислоты за 14 ч эксперимента. При этом отсутствуют прямое диспергирование фаз и образование стойкой эмульсии, которое наблюдается при прямом контакте раствора МЭА с выбранным экстрагентом.

Работа выполнена при поддержке Гранта Президента Российской Федерации, № МК-4659.2021.4. Авторы благодарят Д.С.Бахтина и А.А. Юшкина за исследования мембран методами сканирующей электронной микроскопии и порометрии по методу

вытесняющих жидкостей. Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии» ИХХС РАН».

Литература

1. Goudeard C., Picq D., Launay P. et al. International Journal of Greenhouse Gas Control. 2012. Vol. 10. P. 244.
2. Feron P.H.M. Absorption-Based Post-combustion Capture of Carbon Dioxide. Woodhead Publishing Series in Energy: Number 101. 793 p.
3. Bazhenov S.D., Novitskii E.G., Vasilevskii V.P. et al. Russian Journal of Applied Chemistry. 2019. Vol. 92. P. 1045.
4. Tavan Y., Moradi M., Rostami A et al. Separation and Purification Technology. 2020. Vol. 237. P. 116314.
5. Pal P., Banat F., AlShoabi A. Journal of Natural Gas Science and Engineering. 2013. Vol. 15. P. 14.
6. Bazhenov S., Rieder A., Schallert B. et al. International Journal of Greenhouse Gas Control 2015. Vol. 42. P. 593.
7. Akkarachalanont P., Saiwan C., Supap T. et al. Industrial and Engineering Chemistry Research. 2016. Vol. 55. P. 5006.
8. Karnwiboon K., Krajangpit W., Supap T. et al. Separation and Purification Technology. 2019. Vol. 228. P. 115744.
9. Bazhenov S.D., Bildyukevich A.V., Volkov A.V. Fibers. 2018. Vol. 6. P. 76.
10. Matveev D.N., Plisko T.V., Volkov V.V. et al. Membranes and Membrane Technologies. 2019. Vol. 1. P. 386.
11. Kedem O., Bromberg L. Journal of Membrane Science. 1993. Vol. 78. P. 255.
12. Song J., Niu X., Li X.M. et al. Process Safety and Environmental Protection. 2018. Vol. 113. P. 1.

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ МЕТАЛЛОЦЕНОВЫХ И ПОСТ-МЕТАЛЛОЦЕНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Салахов И.И.¹, Нифантьев И.Э.²

CURRENT STATE AND TRENDS OF DEVELOPMENT OF METALLOCENE AND POST-METALLOCENE CATALYSTS

¹ Научно-технологический центр ПАО «Нижнекамскнефтехим», Нижнекамск

E-mail: i.i.salahov@gmail.com

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

В настоящее время полиэтилен (ПЭ) и полипропилен (ПП) являются самыми крупнотоннажными полимерами в мире, объем производства которых суммарно превышает 165 млн. тонн/год. Доля полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) и линейного полиэтилена низкой плотности (ЛПЭНП) составляет более 25% (> 41 млн.т.) и 19% (> 31 млн.т.), соответственно. При этом из 31 млн. т. ЛПЭНП 4.3-4.4 млн.т. (~ 14÷15%) производится на металлоценовых катализаторах. С учетом ~ 1 млн. тонн полиолефиновых эластомеров/пластомеров (РОЕ/РОР), мировое потребление металлоценового полиэтилена составляет около 5.5 млн. тонн. [1].

Синтез полиолефинов на металлоценовых и пост-металлоценовых катализаторах развивается, что подтверждается количеством увеличивающихся публикаций. Это обусловлено тем, что металлоценовые катализаторы обладают рядом преимуществ по сравнению с классическими катализаторами Циглера-Натта, а именно: а) позволяют за счет одноцентровости синтезировать полимеры с узким молекулярно-массовым распределением (ММР) и как следствие, с высокой ударопрочностью, прочностью на растяжение и разрывными свойствами; б) высокая эффективность внедрения сомономера (бутен-1, гексен-1 или октен-1), что позволяет получать ПЭ с очень низкой плотностью (например, как в растворных процессах синтеза полиолефиновых эластомеров/пластомеров); в) внедрение мономеров с высокой степенью распределения и упорядоченностью, что позволяет получать полиолефины с улучшенными физико-механическими, оптическими и органолептическими характеристиками [2].

На сегодняшний день в отрасли производства полиолефиновых продуктов с использованием металлоценовых катализаторов конкурируют следующие компании «Dow Chemical», «ExxonMobil Chemical», «Mitsui Chemical», «CP Cheml», «Borealis» и др. При этом компания «Dow Chemical» имеет более 1000 патентов в данной отрасли. По данным компаниям проведен краткий обзор металлоценовых катализаторов.

Что касается тенденций развития металлоценовых катализаторов и производства полиолефинов на их основе, то можно выделить три основных направления:

1. Усилия в улучшении катализатора сосредоточены в первую очередь на лигандном окружении металлов, во вторую – на подложке;
2. Дизайн одноцентровых/однореакторных систем и/или мультикатализаторных/мультиреакторных систем;
3. Срок действия многих патентов истекает, но при этом появляются новые оригинальные и патентоспособные решения, в том числе, в Азии.

На сегодняшний день в РФ отсутствуют производства как (пост)металлоценовых катализаторов, так катализаторов Циглера-Натта (титан-магниевого) для производства полиолефинов, что является одной из актуальных проблем отечественной нефтехимии. Существуют перспективные разработки научных организаций, которые могли бы быть полезны и реализованы в будущем в полимерной промышленности.

Литература

1. Clifford K.L. Design of metallocene and post- metallocene catalysts, The 7th Sinopec International Conference of Catalysis Technology, Hangzhou, 2018, 18 Sept. Presentation sessions.
2. Baier M.C., Zuideveld M.A., Meckin S. *Angewandte Chemie*. 2014. Vol. 53. P.9722.

SELECTIVE ALKYLATION OF TOLUENE WITH ISOPROPANOL ON MODIFIED ZEOLITE TYPE ZSM-5

Abdullaeva N.M.¹, Mammadov¹S.E., Voskressensky²L.G.

¹*Baku State University, Baku*

²*Peoples' Friendship University of Russia, Moscow*

E-mail: nigaramirova@yandex.ru

Aromatic hydrocarbons are widely used in the chemical and petrochemical industries. Among aromatic hydrocarbons, p-substituted alkylaromatic hydrocarbons occupy a special place. Recently, high-silica zeolites of the ZSM-5 type, due to their unique structure with intersecting straight and sinusoidal channels, size of input windows of ~55 nm, and adsorption properties, are everywhere replacing traditional Friedel-Crafts catalysts.

In this regard, the purpose of this work is to study the effect of the combined modification of high-silica zeolite ZSM-5 with magnesium and phosphorus on its physicochemical and catalytic properties in the alkylation of toluene with isopropanol.

The initial H-form of the HZSM-5 zeolite ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 33$) was obtained by ion exchange. The modification of the HZSM-5 zeolite was carried out by the impregnation method using aqueous solutions of lanthanum acetate and ammonium hydrogen phosphate. The content of La and P in the catalysts was 5.0 and 1.0-3.0 wt.%, respectively.

The experiments were carried out in a flow-through unit with a stationary catalyst bed (cm^3) in the temperature range of 300-350°C in the presence of hydrogen with a volumetric feed rate of 1 h^{-1} and a molar ratio of C_7H_8 : i- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$: $\text{H}_2 = 2: 1: 1$.

On unmodified HZSM-5, the alkylation proceeds nonselectively. In the temperature range 300-350°C, the selectivity for isopropyltoluenes (IPT) is 54.0-55.8%, and the content of 4-IPT in the IPT mixture is 34.3-40.1%. Introduction 1.0 wt.% La in the composition of H-ZSM-5 has little effect on its catalytic properties at 300°C. Selectivity for 4-IPT increases to 48.8%. An increase in the concentration of lanthanum in the composition of HZSM-5 to 3.0 wt.% leads to a significant decrease in by-products, an increase in the selectivity for IPT (62.0-64.6%), as well as an increase in the selectivity for 4-IPT up to 66.2%. Further increase in the content of lanthanum in H-ZSM-5 to 5.0 wt.% promotes an increase in the selectivity for 4-IPT to 72.4% and a sharp increase in the content of p-IPT in the IPT mixture up to 70.8%. Additional introduction of 1.0 wt.% Phosphorus into 5% La-HZSM-5 significantly increases the content of 4-IPT in the IPT mixture (up to 72.3%). An increase in the phosphorus content in the catalyst to 3.0 wt.% leads to a significant decrease in by-products, an increase in the IPT selectivity (75.1-78.4%), and an increase in the 4-IPT content in the IPT mixture to 78.6%. A further increase in the phosphorus content in the 5% La-HZSM-5 catalyst reduces the IPT selectivity

to 70.3-71.4%. The introduction of lanthanum and phosphorus by impregnating HZSM-5 with a solution of lanthanum acetate and ammonium hydrogen phosphate followed by calcining at 500°C leads to a significant change acid, textural and catalytic properties of catalysts. Modification and calcination of the zeolite leads to the localization of modifiers in micropores and their distribution on the surface of the zeolite, where, when interacting with surface OH groups, they reduce the strength and concentration of strong acid sites, and also increase the concentration of acid sites of a more moderate strength. The catalyst 5% La-3% P-HZSM-5 demonstrates high selectivity for 4-IPT (78.4%). Apparently, the modifying effect of La and P is associated with a decrease in the concentration of strong acid sites and the formation of acid sites of moderate strength on the catalyst surface and a change in its porous structure.

ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПАРАФИНОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Абубакарова А.С.¹, Александрова Э.А.², Хадисова Ж.Т.¹
OPERATIONAL PROPERTIES OF PARAFFIN COMPOSITIONS

¹ Грозненский государственный нефтяной технический университет имени
 акад. М.Д. Миллионщикова, Грозный

² Кубанский государственный аграрный университет имени И.Т. Трубилина,
 Краснодар
 E-mail: janna_h@list.ru

Широкое применение твердых нефтяных парафинов и их композиций с церезинами и восками обусловлено их уникальными свойствами: температурными (температуры плавления T_s и фазовых гексагонально-ромбических $H \rightarrow R$ превращений в твердом состоянии $T_{H \rightarrow R}$) и структурно-механическими (прочность, объемная усадка или контракция, пластичность). В зависимости от области применения, каждая из которых предъявляет определенные требования к качеству потребляемых парафиновых сплавов, они должны обладать необходимой совокупностью эксплуатационных свойств, обусловленной их составом и кристаллической дисперсной структурой. Знание этих свойств и умение управлять формированием дисперсных структур парафиновых нефтепродуктов и их композиций весьма необходимо для практики. Основной целью данной работы было выявление закономерностей влияния состава парафиновых композиций на их эксплуатационные свойства (прочность, пластичность, объемная усадка).

Учитывая значительные различия в структурно-механических свойствах парафинов и церезинов [1], исследованы закономерности и особенности изменения этих свойств при компаундировании парафиновых нефтепродуктов друг с другом. Результаты исследования свойств исследованных парафиновых композиций представлены графически на рис. 1-3. Как видно из данных рис.1, компаундирование твердого парафина П-1 с другими парафинсодержащими нефтепродуктами способствует понижению величины прочности P_m^{293} дисперсной структуры получаемых сплавов, если добавляемый продукт имеет показатель прочности P_m^{293} меньше, чем сам парафин и наоборот. При этом образцы мягких парафинов МП-1 и МП-2, церезин Ц-65 и защитный воск ЗВ-1, имеющие очень близкие малые значения P_m^{293} (0.2÷0.4 МПа), практически одинаково уменьшают P_m^{293} сплавов во всем диапазоне изменения их концентраций от 1 до 99% (рис. 1, кривые 1-4). Увеличивает прочность сплавов лишь один из исследованных нефтепродуктов – церезин Ц-85, обладающий P_m^{293} большей, чем П-1 на 0.35 МПа (P_m^{293} (Ц-85) = 1.85 МПа).

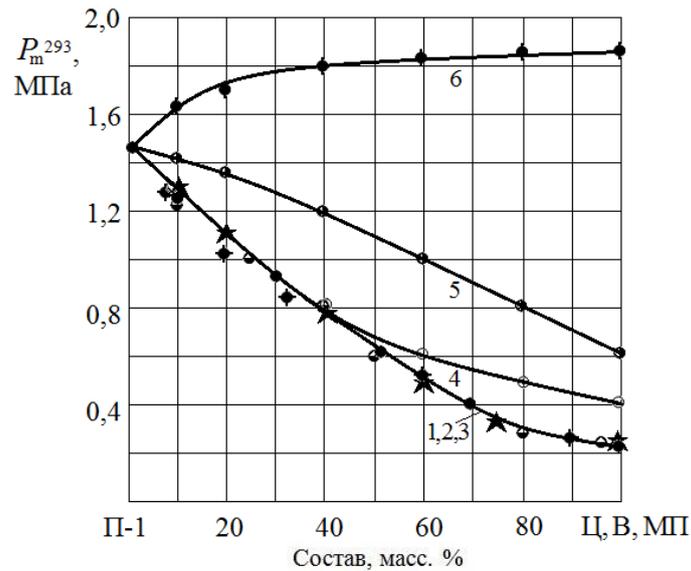


Рис. 1. Зависимость прочности (P_m^{293}) дисперсных структур бинарных сплавов твёрдого парафина П-1 с церезинами (Ц), восками (В), мягкими парафинами (МП) от их состава: 1 ○ – МП-1; 2 ● – МП-2; 3 ★ – Ц-65; 4 ○ – ЗВ-1; 5 – Ц-80; 6 – Ц-85

Характер изменения величины P_m^{293} парафина П-1 в сплавах с Ц-85 аналогичен зависимости температуры плавления T_s их от состава, приведенный нами в работе [2]. Это указывает на преобладающую роль высокомолекулярных длинноцепочечных n-алканов Ц-85, как носителей прочности в формировании дисперсной структуры его сплавов с парафином. Во всех остальных случаях весьма несовершенная разупорядоченная кристаллическая структура церезинов и восков, содержащих более половины изо- и циклоалканов [1], а также очень широкий спектр гомологов n-алканов, разупрочняет сплавы. Итак, исследованные модификаторы дисперсной структуры твёрдого парафина П-1 можно разделить на две группы: упрочнители и разрушители. К первой группе относится церезин Ц-85 ($P_m^{293} = 1.85$ МПа). Вторая группа включает церезин Ц-80 ($P_m^{293} = 0.60$ МПа), церезин Ц-65 (0.40 МПа), ЗВ-1 (0.25 МПа) и мягкие парафины МП (0.20 МПа). Важно было также сравнить для парафинов и церезинов экспериментальные данные по прочности дисперсной структуры P_m^{293} с твёрдостью их, оцениваемой по величине пенетрации (глубина проникновения иглы в продукт при 293 К). Так для нефтяных парафинов прочность составляет $0.8 \div 1.4$ МПа, а пенетрация $32 \div 13 \cdot 10^{-4}$ м, соответственно. Для нефтяных церезинов при $P_m^{293} = 0.2 \div 0.6$ МПа, пенетрация изменяется в пределах $28 \div 16 \cdot 10^{-4}$ м, т.е. церезины при значительно меньших (в $2 \div 4$ раз) прочностях имеют пенетрацию и, соответственно, твёрдость практически в тех же пределах, что и парафины. Отсюда следует, что величина пенетрации, пока единственная физико-механическая характеристика качества парафиновых нефтепродуктов,

лимитируемая ГОСТом, не всегда однозначно коррелирует с прочностью и поэтому не может заменить последнюю в оценке особенностей кристаллической структуры и определяющих её сил межмолекулярных взаимодействий. Глубина проникновения иглы в парафин (пенетрация) в определённой мере характеризует склонность его кристаллической структуры к пластическим деформациям. Величина пенетрации должна быть тем больше, чем мягче, пластичнее сами кристаллы и меньше плотность их упаковки. Церезины, состоящие из более высокомолекулярных углеводородов, чем парафины, имеют более мелкокристаллическую дисперсную структуру с более плотной упаковкой кристаллов. При этом мелкие пластинчатые кристаллы церезинов и восков, состоящие из большего числа наслоений должны быть менее подвержены проникновению иглы (деформациям), чем более крупные пластинчатые кристаллы парафина с меньшим числом наслоений. Этот фактор, возможно, оказывает преобладающую роль при измерении твердости парафиновых композиций.

Изменение степени пластичности дисперсной структуры парафиновых композиций с церезинами и восками в зависимости от их состава показано на рис. 2. Величина пластичности оценивалась, как отношение максимальной деформации структуры ε_m к предельному напряжению сдвига P_m , разрушающему её. Церезины и воски, как видно из рис. 2, являются пластификаторами дисперсной структуры парафина, способствующими повышению пластичности парафиновых композиций.

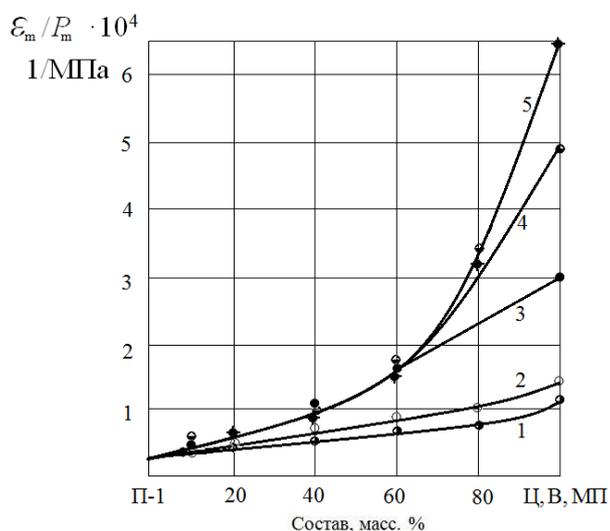


Рис. 2. Зависимость величины пластичности (ε_m/P_m) дисперсных структур бинарных сплавов твёрдого парафина П-1 с церезинами (Ц), восками (В), мягкими парафинами (МП) от их состава: 1 – Ц-80; 2 – ЗВ-1; 3 – Ц-65; 4 – МП-2; 5 – МП-1

По степени убывания пластифицирующего воздействия на твёрдый парафин, оцениваемого величиной ε_m/P_m , исследованные нефтяные модификаторы дисперсной структуры парафина располагаются в следующий ряд: мягкие парафины МП-1, МП-2, церезин Ц-65, воск ЗВ-1, церезин Ц-80.

Диаграмма «контракция-состав» для исследуемых парафиновых композиций представлена на рис. 3. Как следует из экспериментальных данных, нефтяные модификаторы уменьшают величину контракции (объёмной усадки) парафиновых сплавов и наиболее значительно при их концентрации до 10 ÷ 20 мас. % (рис. 3). Это свидетельствует о разупорядывающем действии модификаторов на кристаллическую структуру парафина независимо от их природы.

На основе полученных экспериментальных данных по изменению P_m^{293} , $\Delta V_{T_s}^{293}$ и ε_m/P_m твёрдого парафина путем компаундирования его с церезинами, восками и мягкими парафинами установлены функциональные зависимости этих свойств от содержания пластифицирующего компонента в композициях с твёрдым парафином.

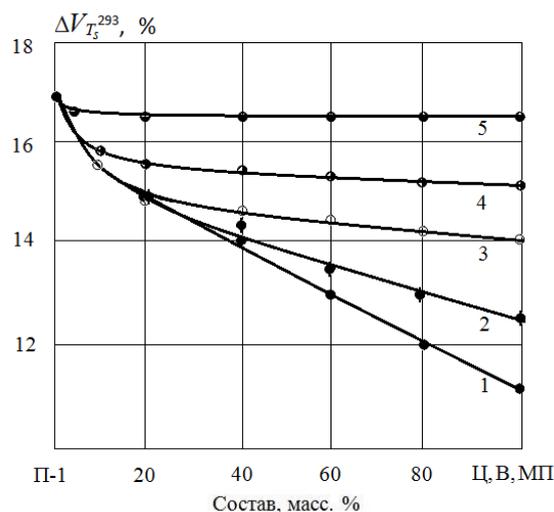


Рис. 3. Зависимость объёмной усадки дисперсных структур бинарных сплавов ($\Delta V_{T_s}^{293}$) твёрдого парафина П-1 с церезинами (Ц), восками (В), мягкими парафинами (МП) от их состава: 1 – МП-1; 2 – МП-2; 3 – Ц-65; 4 – ЗВ-1; 5 – Ц-80

Литература

1. Абубакарова А.С., Хадисова Ж.Т., Александрова Э.А., Красавцев Б.Е. Химия и технология топлив и масел. 2014. Том 582. №2. С. 38-42.
2. Александрова Э.А., Красавцев, Б. Е., Абубакарова А.С., Хадисова Ж.Т. Химия и технология топлив и масел. 2016. Том 598. №6. С.35-39.

ПРЕВРАЩЕНИЕ ПРЯМОГОННОЙ БЕНЗИНОВОЙ ФРАКЦИИ НА ЦЕОЛИТАХ ТИПА ZSM-5, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПЕРЕХОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

Ширинова С.М.², Ахмедова Н.Ф.¹, Мирзалиева С.Э.¹, Мамедов С.Э.¹

TRANSFORMATION OF STRAIGHT-RUN GASOLINE FRACTION ON ZEOLITES OF TYPE ZSM-5 MODIFIED BY TRANSITION METALS

¹*Бакинский Государственный Университет, Азербайджан, Баку*

E-mail: n_akhmed@mail.ru

²*Нахичеванский Государственный Университет¹, Азербайджан, Нахичевань*

Для производства моторных бензинов повышенной экологической чистоты необходимо уменьшение содержания в них ароматических углеводородов и увеличение изопарафиновых углеводородов, также повышающих октановое число топлива, что может быть достигнуто применением катализаторов нового поколения, способных к образованию высокооктановых топлив в нестандартных условиях проведения конверсии без подачи водорода в реакционную среду при атмосферном давлении. Таким требованиям отвечают цеолиты типа ZSM-5 [1, 2].

В настоящей работе изучено влияние природы и концентрации переходных металлов (Cu, Fe, Zn) на каталитические свойства цеолита ZSM-5 в процессе превращения н-гексана.

В качестве исходного был выбран цеолит ZSM-5 с $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=33$. Н-форму цеолита получали по методике, описанной в [3]. Процесс приготовления пропиточных образцов (Cu/HZSM-5, Fe/HZSM-5, Zn/HZSM-5) состоял из стадий декатионирования, пропитки декатионированного цеолита растворами нитратов меди, железа и цинка, грануляции со связующим Al_2O_3 в количестве 25.0 масс.%. Концентрация модификаторов в катализаторе составляло 0.5-3.0 масс.%. Превращение прямогонной бензиновой фракции исследовали на установке проточного типа с кварцевым реактором со стационарным слоем катализатора. Опыты проводили при температуре 350-430⁰С с 10 мл катализатора с объемной скоростью подачи сырья 2 ч⁻¹. Установлено, что модифицирование HZSM-5 медью, цинком и железом способствует протеканию низкотемпературной изомеризации при 350⁰С. С увеличением концентрации модификатора в HZSM-5 до 2.0 масс.%, наблюдается возрастание его изомерующей способности. Наиболее высокой изомерующей способностью обладают образцы, модифицированные медью. При 350⁰С на образце HZSM-5, содержащем 2.0 масс.% меди, селективность изомеризации возрастает с 25.2 до 38.8 масс.%. По возрастанию изомеризующей селективности модифицированные цеолиты располагаются в ряду: Cu/HZSM-5 > Zn/HZSM-5 > Fe/HZSM-5.

Однако селективность изомеризации зависит не только от природы модифицирующего металла, но также зависит от температуры проведения процесса. Повышение температуры реакции до 450⁰С приводит к снижению селективности изомеризации до 12.3%. С повышением температуры реакции наблюдается возрастание содержания ароматических углеводородов в катализате. В интервале температур 450-500⁰С наибольшую ароматизирующую активность проявляет HZSM-5, модифицированный железом, а наименьшую - HZSM-5, модифицированный медью. На этих образцах селективность ароматизации составляет 89.2 и 78.8 % соответственно.

Таким образом, среди исследуемых катализаторов лучшим оказался катализатор состава 2% Cu/HZSM-5, который позволяет при температуре 380⁰С получать компонент бензина с октановым числом, равным 86, и выходом жидкого катализата 72.1%.

Литература

1. Кузьмина Р.И., Афонин А.А., Ливенцев В.Т. Известия Саратовского Университета. 2010. Том 2. № 10. С. 23.
2. Ясьян Ю.П., Колесников А.Г. и др. Химия и технология топлив и масел, 2003. № 5. С. 32.
3. Ахмедов Х.В., Дадашев С.С., Мамедов С.Э. Химия и технология топлив и масел. 2016. № 3. С. 28.

PROSPECTIVE APPLICATIONS HYDROCARBONS OF PYROLYSIS FRACTION C₄

Akhundov I.A., Nasirov F.A., Tagiyeva A.M., Bagirova Sh.R.
ПЕРСПЕКТИВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ПРИМЕНЕНИЯ
УГЛЕВОДОРОДОВ ПИРОЛИЗНОЙ ФРАКЦИИ C₄

*Institute of Petrochemical Processes named after academician Y.H.Mammadaliyev of
Azerbaijan National Academy of Sciences, Baku.
E-mail: ilkin.akhundov@gmail.com*

The development of modern processes and technological schemes for the separation of pyrolysis fractions is an urgent task. The excretion of pyrolysis fractions C₄-C₅, C₆ and the use of hydrocarbons included in their composition is of wide scientific and practical interest. It is known that pyrolysis plants have a fairly large capacity. Depending on the feedstock and the conditions for the pyrolysis processes, the composition of the C₄ fraction mainly consists of butenes (15-25%, with a predominant amount of butene-1), isobutylene (10-32%), butadiene-1,3 (26-70%). The most reactive is butadiene 1,3, after comes isobutylene, the recovery of which is the next stage in the processing of the C₄ fraction.

The presented work presents the results on promising applications of hydrocarbons of the C₄ fraction, in particular, butadiene-1,3 (BD) and isobutylene (IB). The results of the development of new organometallic catalytic systems (Ni-, Co-dithiophosphate or dithiocarbamate and organoaluminum compounds) and ionic liquids for the polymerization of BD and polymeric sulfonic cation exchangers for the production of alkyl tert-alkyl ethers by the interaction of IB with monohydric alcohols (methanol, ethanol, or isopropanol) are presented.

The research used pyrolysis fraction C₄ obtained in the "Azerikimya Production Union" SOCAR (Production Association "Azerikhimiya" of the State Oil Company of the Republic of Azerbaijan, the city of Sumgait).

Isobutylene contained in the C₄ fraction was involved in the interaction with monohydric alcohols in the presence of new polymer-type catalysts developed by us - gel-like cation exchangers with a high degree of swelling, based on modified ethylene-propylene copolymer (EPDM) with sulfostyrene units. The advantage of these catalysts is their efficiency, stability, and thermal stability. In the presence of these catalysts, it is possible to obtain a number of important petrochemical products, in particular, MTBE, ETBE, ITBE under mild conditions (temperature = 60-80°C, pressure = 5-12 atm.), with high yields of target products (95-98%). The results were compared with the well-known industrial catalyst KU-2. In its

presence, the yield was 65 wt% for the target products, and the oligomeric products were more than 20 wt%.

**ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛОВОЛОКОННЫХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ
ТЕРМОПЛАСТИЧНОГО ПОЛИИМИДА Р-ОДФО ДЛЯ НАНОФИЛЬТРАЦИИ
ОРГАНИЧЕСКИХ СРЕД**

**Анохина Т.С.¹, Борисов И.Л.¹, Баженов С.Д.¹, Василевский В.П.¹, Бахтин Д.С.¹,
Балынин А.В.¹, Юшкин А.А.¹, Ваганов Г.В.², Диденко А.Л.², Юдин В.Е.²,
Волков А.В.¹**

**PREPARATION HOLLOW FIBER MEMBRANES
BASED ON THE THERMOPLASTIC POLYIMIDE (R-BAPB)
FOR ORGANIC SOLVENT NANOFILTRATION**

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

E-mail: tsanokhina@ips.ac.ru

² *Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург*

Одними из ключевых продуктов нефтехимии являются органические растворители: спирты, кетоны, фенолы, МТБЭ и др. Различные органические растворители не только получают, но и применяют в нефтехимии, например, для экстракции серосодержащих соединений в процессе обессеривания топлив или выделения БТК фракции. В зависимости от существующей задачи органические растворители необходимо разделять, выделять из них целевые компоненты или регенерировать их для повторного использования. Традиционно эти задачи решают путем дистилляции. Недостатками дистилляции являются использование повышенных температур для достижения фазового перехода жидкость-пар, что делает процесс энергоемким и ограниченным в случае выделения термически нестабильных соединений. Активное развитие мембранной технологии позволяет разрабатывать альтернативные процессы по выделению целевых компонентов из органических растворителей с использованием малоэнергоемкого баромембранного процесса – нанофильтрация органических сред (НФОС). А создание новых полимерных мембран для промышленного применения фильтрации в том числе агрессивных органических сред является актуальной задачей мембранной технологии. Тем не менее, отсутствие необходимого баланса между проницаемостью/селективностью, с одной стороны, и химической и механической устойчивостью данных материалов к внешним воздействиям сдерживает коммерциализацию большинства полимерных мембран.

Ароматические полиимиды (ПИ) представляют собой материалы с высокой механической прочностью и химической стабильностью благодаря жесткой структуре основной цепи полимера и сильному взаимодействию между соседними макромолекулами [1]. Однако, высокая жесткость цепи и сильные межцепные взаимодействия часто приводят к плохой растворимости ПИ, что затрудняет их переработку [2]. Одним из подходов по решению данной проблемы является

изготовление мембран из преполимера – полиамидной кислоты (ПАК) с последующей термической или химической имидизацией для получения химически стойких ПИ мембран [3]. Анализ научной литературы показывает, что подавляющее число работ по мембранам на основе ПАК [4, 5], посвящено получению газоразделительных мембран со сплошным селективным слоем. Половолоконные и плоские мембраны для задач фильтрации в органических средах в основном получают сшивкой растворимых ПИ, например полиэтиленимином [6] или гександиамином [7]. Однако в литературе отсутствуют данные по исследованию процессов формирования пористых полволоконных мембран на основе ПАК с последующей имидизацией. Получение и исследование таких мембран, устойчивых в органических растворителях, актуально как с точки зрения фундаментальной науки, так и с позиции их практического применения в области нефтехимии.

В рамках данной работы предложен двустадийный метод получения и изучены образцы пористых термо- и химстойких фильтрационных ПИ мембран. В качестве мембранообразующего полимера впервые использован синтезированный в ИВС РАН полимер ПАК с общей формулой Р-ОДФО на основе резорцинового диангида Р (1,3-бис-(3,3',4,4'-дикарбоксифеноксид)бензол) и четырехядерного диамина ОДФО (4,4'-бис(4''-аминофеноксид)бифенил) [8].

На рис. 1 представлены микрофотографии поперечных сколов полых волокон из ПАК, сформированных с применением различных осадителей. Анализ морфологии поперечных сколов полволоконных мембран из ПАК показал, что для всех осадителей на основе спиртов наблюдается ячеистая структура пор мембраны с низкой степенью асимметрии (рис. 1). Это свидетельствует о том, что лимитирующей стадией при формировании мембраны является скорость массообмена между полимерным раствором и осадителем. При этом на поверхности мембраны образуется плотный слой полимера толщиной несколько микрометров. Это также подтверждается длительным временем осаждения полимера (до 30 минут). Поскольку процесс фазового распада в мембране протекает сравнительно медленно, то образуются более крупные поры с довольно толстыми сплошными стенками. Это отражается не только на строении пористой структуры мембраны, но и ее геометрии. Длительный процесс затвердевания мембраны приводит к ее деформации, что является причиной нарушения соосности мембран. В случае, когда в качестве осадителя использовалась вода, на изображениях СЭМ вблизи поверхности осаждения наблюдается ярко выраженная асимметричная структура. Размер пор в приповерхностном слое составляет доли микрометра, а толщина

селективного слоя равняется 0,1-0,2 мкм. Данная структура соответствует морфологии асимметричных мембран.

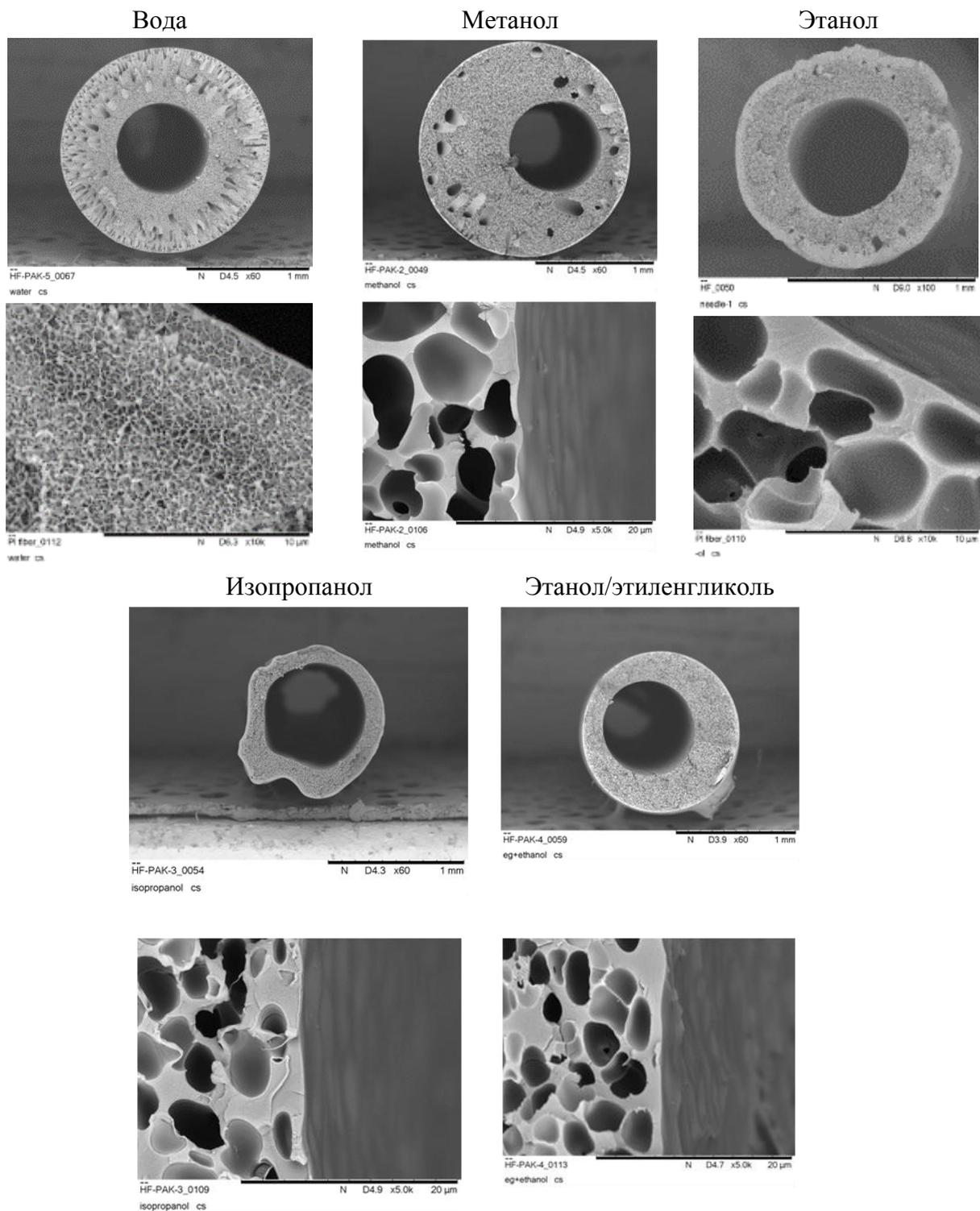


Рис. 1. Пористая структура мембран из ПАК до имидизации полученных при осаждении в различные растворители.

В табл. 1 представлены значения пористости полученных мембран в зависимости от типа осадителя. Видно, что по мере того, как осадитель становится более

мягким, снижается пористость мембраны. Это связано с тем что, при использовании более мягких осадителей увеличивается время отверждения полимера, что приводит к образованию более плотной структуры мембраны.

Таблица 1. Влияние осадителя на пористость получаемых ПВ мембран.

Растворитель	Пористость ПВ мембраны, %
Вода	60
Метанол	55
Этанол	53
Изопропанол	50
Этанол/этиленгликоль	43

Полученные ПАК мембраны подвергались процессу термической имидизации для придания им устойчивости при повышенных температурах и воздействии агрессивных сред. По окончании температурной обработки мембраны приобретали светлокориичневую окраску и заметно усаживались в размерах. Для оценки усадки образцов измеряли геометрические размеры и массу мембран до и после имидизации. Показано, что все образцы теряют 19-22% от исходной массы, при этом усадка достигает 35-37%. Толщина мембран уменьшается на 10-20%. Было показано, что после имидизации пористая структура мембран сохранялась, однако поры уменьшались в размерах.

Несмотря на наличие открытой пористой структуры по данным СЭМ, все имидизованные мембраны продемонстрировали низкую проницаемость по газам (менее 10 л/м²·ч·атм) и воде (менее 2 л/м²·ч·атм) при отсутствии селективности (табл. 2). Наибольшей проницаемостью обладала мембрана, полученная из изопропанола (до 80 л/м²·ч·атм для газов и до 8 л/м²·ч·атм по жидкости). Отсутствие селективности по газам, свидетельствуют о том, что в мембранах присутствуют поры микрофльтрационного уровня. Для получения ультра- и нанофльтрационных мембран требуется дополнительный подбор системы растворитель – осадитель и модификация методики имидизации, позволяющей сохранить тонкопористую структуру селективного слоя мембраны.

Таблица 2. Проницаемость имидизованных мембран.

Газ	Проницаемость, л/(м ² ·ч·бар)				
	Вода	MeOH	EtOH	iPrOH	EtOH/EG
N ₂	3.55	2.08	2.07	80.9	3.18
O ₂	4.02	1.55	1.55	65.7	3.07
CO ₂	4.05	1.55	1.55	77.4	3.05
Вода	0.21	1.03	1.06	7.37	1.15

Таким образом в настоящей работе впервые были сформованы полуволоконные мембраны на основе имидизированного ПАК(Р-ОДФО) с образованием регулируемой пористой структуры селективного слоя с внутренней стороны полого волокна. Показано, что с точки зрения формирования пористой структуры в мембранах на основе ПАК(Р-ОДФО) более предпочтительно использовать «жесткие» осадители: вода или водно-органические растворы. При этом мембраны на основе полиимида Р-ОДФО являются микрофльтрационными. Для получения ультра- и нанофльтрационных мембран требуется дополнительный подбор системы растворитель – осадитель и модификация методики имидизации, позволяющей сохранить тонкопористую структуру селективного слоя мембраны.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проект № 18-29-17040 мк).

Литература

1. М.И. Бессонов, М.М. Котон, В.В. Кудрявцев, Л.А. Лайус. Полиимиды – класс термостойких полимеров, Л.: Наука, 1983. 328 с.
2. А.В. Волков, В.В. Паращук, Ю.П. Кузнецов и др. Крит. технол. Мембраны.2006. Том 31. № 3. С. 14.
3. Patent 3925211 (U.S.)
4. Patent 5725769 (U.S.)
5. Kim S., Han S., Lee Y. J. Membr. Sci. 2012. Vol. 403-404. P. 169.
6. Sun S.P., Chung T.S., Lu K.J., Chan S.Y. AIChE J. 2014. Vol. 60. № 10. P. 3623.
7. Soroko I., Lopes M.P., Livingston A. J. Membr. Sci. 2011. Vol. 381. P. 152.
8. Smirnova V.E., Gofman I.V., Ivankova E.M. et al. Polym.Sci. Series A. 2013. Vol. 55. № 4. P. 268.

**ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛОВОЛОКОННЫХ ПОЛИСУЛЬФОНОВЫХ МЕМБРАН
“МОКРЫМ” СПОСОБОМ ФОРМОВАНИЯ**

**Анохина Т.С., Раева А.Ю., Борисов И.Л., Василевский В.П.,
Волков А.В.**

**OBTAINING HOLLOW FIBER POLYSULFON MEMBRANES
"WET" FORMING METHOD**

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

E-mail: tsanokhina@ips.ac.ru

Основным преимуществом мембран в виде полых волокон является более высокая плотность упаковки мембраны в модуле (от 3000 до 20000 м²/м³) по сравнению с плоскими или трубчатыми мембранами, что позволяет существенно снизить габариты разделительных устройств. Одним из самых распространенных полимеров для изготовления полволоконных мембран для микро-, ультрафильтрации, газоразделения и мембранных контакторов является полисульфон (ПСФ). Мембраны на основе полисульфона получают с помощью инверсии фаз. Инверсия фаз - это процесс фазового разделения, посредством которого полимер контролируемым способом переводится из раствора или расплава в твердое состояние. Существует несколько различных подходов по реализации метода инверсии фаз, но изготовление полволоконных мембран осуществляется с использованием “сухого” (evaporation induced phase inversion) или “мокрого” способа формования (diffusion induced phase inversion) или их комбинацией (сухо-мокрый способ). В научных работах по формированию полволоконных мембран из данного полимера подробно исследовано влияние молекулярной массы и концентрации матричного полимера, используемого растворителя, типа порообразователя, его молекулярной массы и концентрации, природы и состава осадителя на их транспортные и разделительные свойства [1].

“Сухо-мокрый” способ формования реализации процесса фазового распада полимерного раствора в контакте с нерастворителем осуществляют чаще всего для получения полволоконных мембран, “мокрый” способ для получения плоских асимметричных мембран. Однако известны работы, в которых “мокрый” способ использовали для получения мембран в виде полого волокна. При формировании полого волокна, выходя из фильеры, сразу попадало в осадительную ванну. В качестве осадителя использовали воду, для того, чтобы индуцировать мгновенный фазовый распад с внешней стороны волокна. Внутренний осадитель присутствует в процессе изготовления полволоконной мембраны. Он необходим для формирования внутреннего

канала, а не для осуществления фазового распада полимерного раствора с внутренней стороны волокна [1].

Для изготовления полволоконных мембран с различными транспортными и разделительными свойствами важным является подбор состава формовочного раствора [1].

Образцы мембран для исследований в различных процессах получают на многофункциональных исследовательских лабораторных комплексах [2] что сопряжено с получением большого количества волокна, 200 м и более. Основная проблема заключается в том, что для исследования влияния условий формования на мембранные свойства полволоконных мембран, такое большое количество не требуется. Кроме того, получение больших объемов для исследовательских целей влечет за собой большие потери реагентов (полимера, порообразователя, растворителя и осадителя), а время от начала приготовления раствора до формования мембраны может занять до трех суток.

Для решения данной проблемы была разработана новая уникальная установка – манипулятор (рис. 1), с помощью которого осуществляли “мокрый” способ формования мини-образцов полволоконных ПСФ мембран.

В состав манипулятора входит блок (1) с иглой-носителем (2),двигающийся по вертикальной (6) и горизонтальной (7) планкам в координатах x , z . Мини-образцы полволоконных мембран формировали путем последовательного опускания иглы-носителя в бюксы (4) с прядильный раствор, а затем в бюксы (4) с осадителем. Бюксы с формовочными растворами и осадителями расположены на полимерной платформе (3), которая также двигается по планке (5) в координатах y . Мини-образцы полволоконных мембран были получены для исследования морфологии, механических, транспортных и разделительных свойств.

Для манипулятора разработано программное обеспечение, позволяющее задавать алгоритм движения иглы-носителя и платформы с бюксами для получения неограниченного количества мини-образцов полволоконных мембран. Созданная программа позволяет задать скорость движения иглы-носителя по координатам x , y , z и платформы с емкостями различного назначения (формовочные растворы, осадители и др.), а также время контакта иглы-носителя с формовочным раствором и осадителем.

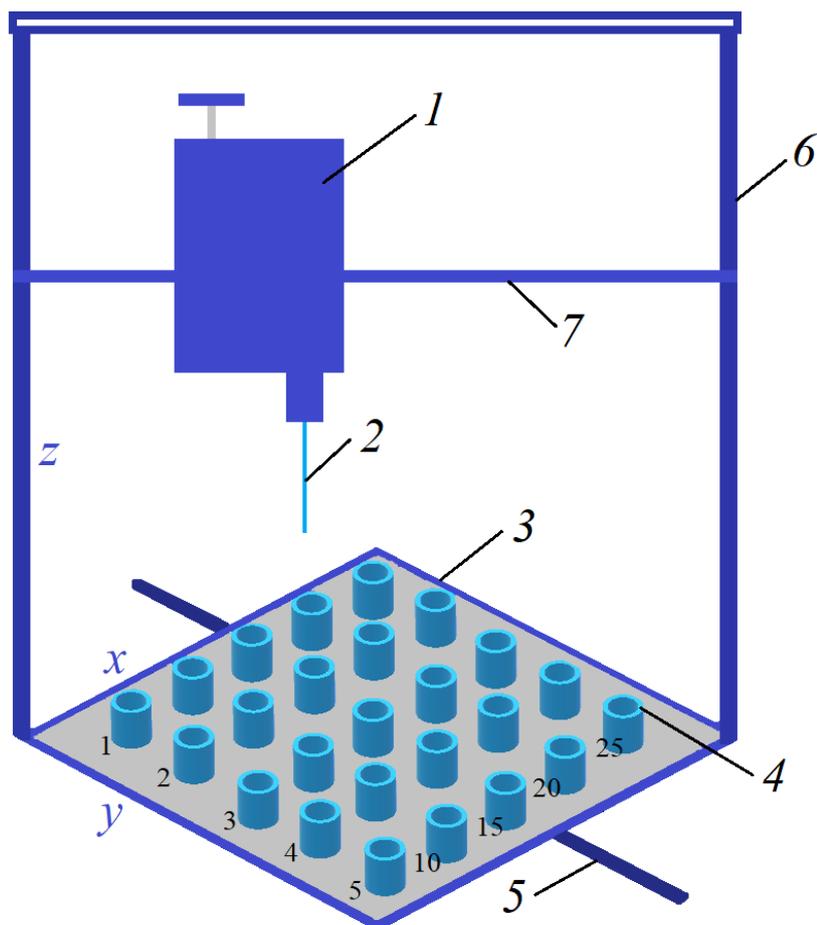


Рис. 1. Новый манипулятор для изготовления мини-образцов полволоконных ПСФ мембран.

Исследование возможности применения манипулятора для изготовления мини-образцов полволоконных мембран было проведено на традиционной формовочной композиции ПСФ-N-метилпирролидон (МП)-порообразующая добавка. Были приготовлены 12 формовочных растворов объемом по 10 мл различного состава для подбора оптимального состава. Растворы были разбиты на три группы:

I группа – растворы ПСФ в МП без добавления порообразователей;

II группа – растворы ПСФ в МП с добавлением 5 мас.% поливинипирролидона (ПВП);

III группа – растворы ПСФ в МП с добавлением 5 мас.% полиэтиленгликоля 400 (ПЭГ-400).

В каждой группе концентрация ПСФ варьировали от 15 до 24 мас.%.

На новом манипуляторе из приготовленных растворов были получены мини-образцы полволоконных мембран длиной 75 мм. Образцы были охарактеризованы с

точки зрения проницаемости воды (табл. 1) и задерживания модельного красителя Blue Dextran с молекулярной массой 69 кг/моль.

Таблица 1. Проницаемость мини-образцов полволоконных ПСФ мембран по воде.

СпсФ, %	<i>P</i> , л/м ² ч атм		
	Без добавки	ПВП	ПЭГ400
15	17.1	178.7	475.6
18	5.7	94.3	89.7
20	2.9	82.4	28.6
24	0.5	35.0	0.1

Из табл. 1 видно, что с увеличением матричного полимера в формовочных растворах проницаемость полученных из них полволоконных ПСФ мембран падает. Для мембран, полученных из I группы растворов, с 17.4 до 0.5 л/м² ч атм, из II группы с 178.7 до 35 л/м² ч атм, из III группы с 475.6 до 0.1 л/м² ч атм. При этом показано, что введение 5 мас.% ПЭГ400 значительно увеличивает проницаемость мембран. При увеличении концентрации ПСФ до 20 мас.% в III группе растворов происходит резкое падение проницаемости воды в мембране до 28.6 л /м² ч атм. Это связано с тем, что при увеличении концентрации матричного полимера происходит переход от пальцевидных к губчатым порам, извилистость которых увеличивает сопротивление потоку воды в мембране. При дальнейшем росте концентрации ПСФ до 24 мас.% формирование приповерхностного плотного слоя толщиной около 30 мкм снижает проницаемость мембраны на два порядка.

Введение 5 мас.% ПВП в формовочные растворы ПСФ в МП сохраняет проницаемость мембран высокой в диапазоне всех исследуемых концентраций ПСФ относительно других мембран, полученных из растворов I и III группы.

Проведенное исследование разделительных свойств, показало, что все мини-образцы полволоконных ПСФ мембраны, обладают высоким коэффициентом задерживания, равным 99.9%.

Таким образом, с помощью манипулятора был подобран оптимальный состав формовочного раствора (20 и 24 мас.% ПСФ в МП с введением 5 мас.% порообразующей добавки ПВП) и получены мини-образцы полволоконных ПСФ мембран.

Также был проведен сравнительный анализ стоимости компонентов формовочного раствора (табл. 2) при использовании многофункционального исследовательского лабораторного комплекса и манипулятора [1]. Расход компонентов

определяли исходя из объемов формовочных растворов: 300 мл \approx 300 г для лабораторного комплекса, 10 мл \approx 10 г для манипулятора. Цена 1 г ПСФ составила \approx 0.9\$, 1 г МП \approx 0.16\$, 1 г ПВП К30 \approx 0.6\$, 1 г ПЭГ400 \approx 0.06\$. I – ПСФ-МП; II – ПСФ-МП-ПВП; III - ПСФ-МП-ПЭГ.

Таблица 2. Расчет стоимости компонентов формовочной смеси для изготовления образцов, приготовленных на лабораторной обстановке и на манипуляторе для 12 растворов.

Группа	С _{ПСФ} , %	Добавка	С _{доб} , %	С _{МП} , %	Laboratory facility		Манипулятор	
					Расход компонентов (ПСФ/Доб/МП), г	Стоимость, \$	Расход компонентов (ПСФ/Доб/МП), г	Стоимость, \$
I	15	-	-	85	45/-/255	81	1.5/-/8.5	2.7
	18			82	54/-/246	88	1.8/-/8.2	2.9
	20			80	60/-/240	92	2.0/-/8	3.1
	24			76	72/-/228	111	2.4/-/7.6	3.4
II	15	ПВП	5	80	45/15/240	106	1.5/0.5/8.0	3.5
	18			77	54/15/231	118	1.8/0.5/7.7	3.9
	20			75	60/15/225	126	2.0/0.5/7.5	4.2
	24			71	72/15/213	142	2.4/0.5/7.1	4.7
III	15	ПЭГ400	5	80	45/15/240	81	1.5/0.5/8.0	2.7
	18			77	54/15/231	89	1.8/0.5/7.7	3.0
	20			75	60/15/225	94	2.0/0.5/7.5	3.1
	24			71	72/15/213	103	2.4/0.5/7.1	3.4
					Сумма \$:	\approx 1230		\approx 41

Проведя анализ расхода и стоимости компонентов смеси, необходимых для приготовления 12 формовочных растворов, можно сделать вывод, что использование манипулятора для получения исследовательских образцов полволоконных мембран в 30 экономически выгоднее, чем лабораторный комплекс.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (проект № 20-79-00343).

Литература

1. Anokhina T., Raeva A., Makaev S., Borisov I., Vasilevsky V., Volkov A.. Membranes. 2021. Vol. 11 №6. P. 396.
2. Matveev D. N., Kutuzov K. A., Vasilevsky V. P. Membranes and Membrane Technologies. 2020. Vol. 2. № 6. P. 351.

CATALYTIC PERFORMANCE OF ZEOLITES MODIFIED BY Zr AND W NANOPOWDERS FOR THE CONVERSION OF THE METHANOL TO HYDROCARBONES

Babayeva^{*1} T.A., Akhmedov¹ E.I., Mammadov² E.S., Babayev E.M.³, Kerimli F.Sh.¹

¹*Baku State University, Baku*

²*Baku Branch of Lomonosov Moscow State University, Baku*

³*Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry, ANAS, Baku*

*E-mail: azeri09@mail.ru

Methanol is a highly relevant chemical intermediate may be produced from synthesis gas obtained by gasification from low-value carbonaceous feedstocks. The study of the methanol conversion may help to solve one of the global issues finding alternative raw materials to obtain petrochemical products [1,2]. The methanol-to-light and aromatic hydrocarbons (MTH) reaction, wherein methanol is converted to various hydrocarbons over acidic zeolite catalysts, is thus the final step in such a series of processes. Zeolites are aluminosilicates with strongly acidic Brønsted sites dispersed within a network of pores of near molecular dimension. The usage of these types catalysts differ with high activity and selectivity makes the aromatization processes of light hydrocarbons perspective for industrial purposes.

Over the H-form zeolite at the 350-400°C temperature methanol conversion rate was as the same 100% as it was on the modified samples. The main products of methanol conversion are olefins C₂-C₄ (30-40%), aliphatic hydrocarbons C₅₊ (15-25%) and aromatic hydrocarbons C₆-C₁₀ (25-40%).

We have studied the effect of the zeolites modified nanopowders of metals (Zr, W) on the selectivity of p-xylene at the relatively high temperature (400°C). It is observed that the modification of HZSM-5 nanopowders by Zr and W causes an augmentation in the selectivity of formation of p-xylene. Increasing the concentration of tungsten nanopowder in the composition of HZSM-5 from 2.0 wt% to 6.0 wt%, and consequentially increases the selectivity of p-xylene from 45.3% to 62.5%.

Modifying with Zr 6.0% W/HZSM-5 the activity change and para-selectivity of catalyst changed which these caused redistribution of the acid centers and changing the properties of molecular-sieve zeolite. Thus, the possibility of usage the pentasil type of zeolite modified by the Zr and W Nano powders for selective synthesis of aromatic hydrocarbons from methanol is shown.

All studied samples had two types of the acidic centers. The addition of 1 wt.% Zr nanopowder into the 6.0 wt.% W/HZSM-5 catalyst leads to increase the force and concentration of the both types of acid centers. The concentration of the weak acid centers for the 1.0% of Zr

– 6.0% W/HZSM-5 sample was 372 $\mu\text{mol/g}$, and strong acid centers 244 $\mu\text{mol/g}$, that respectively on 45 and 43 $\mu\text{mol/g}$ higher than for the catalyst without Zr.

The concentration of acidic centers both types and gradual smoothing of a high-temperature maximum decreased by the increasing zirconium content in the catalyst observed. Nonetheless, the strong acid centers decreased to 198 $\mu\text{mol/g}$ when Zr the concentration contained 3.0 wt. % on W/HZSM-5 catalyst Thus, studies of acidic properties of catalysts showed that modifying the 6.0% W/HZSM-5 with zirconium leads to redistribution of the acid centers for force and concentration.

Thus, the modification of zeolite with zirconium and tungsten leads to redistribution of its acid sites by force and the formation of new active centers. Due to this point the ratio of weak acid centers to strength centers changes, which affects its catalytic properties in transformation of natural gas and methanol. A certain combination of weak and strong acid centers is necessary to obtain an effective catalyst for the conversion of natural gas and methanol to aromatic hydrocarbons, which is achieved by controlling the amount of modifiers in the catalytic system.

Reference.

1. Vosmerikova L.N., Vosmerikov A.V., Litvak E.I., Usheva N.I. Petroleum Chemistry. 2010. Vol. 50. №3. P.212-216.
2. Teketel S., Skistad W., Bernard S., ACS Catalysis. 2012. Vol. 2. № 1. P. 26-37.

ЗАВИСИМОСТЬ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ ЭТИЛЕНА В СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ХРОМА(III) В СОЧЕТАНИИ С ЛИГАНДАМИ SOS-ТИПА ОТ ПРИРОДЫ ИСПОЛЬЗУЕМОГО АЛЮМИНИЙОРГАНИЧЕСКОГО СОКАТАЛИЗАТОРА

Бабенко И.А., Безбородов В.А., Вильмс А.И.

THE DEPENDENCE OF THE CATALYTIC TRANSFORMATION OF ETHYLENE IN SYSTEMS BASED ON THE COMPLEX CHROMIUM COMPOUNDS (III) IN COMBINATION WITH SOS-TYPE LIGANDS ON THE NATURE OF USED ALUMORGANIC SOCATALATES

Иркутский государственный университет, Иркутск

E-mail: legatt112@yandex.ru

Каталитическое превращение этилена с использованием различных металлокомплексных систем является весьма актуальной задачей современности, поскольку высшие линейные альфа-олефины, образующиеся в данных процессах, широко востребованы в различных областях химической промышленности [1].

В литературе встречаются примеры использования огромного числа различных органических электронодонорных лигандов, применяемых в реакции ди- и тримеризации этилена, сочетающие в своей структуре различные гетероатомы, такие как *N*, *P*, *O* и *S* в различных сочетаниях. Среди этого широкого спектра различных органических лигандов, применяемых в процессах олигомеризации этилена, хочется отметить системы, при формировании которых применяются тридентатные *S*-содержащие органические лиганды, успешно применяемые в реакции тримеризации этилена несмотря на то, что соединения серы являются каталитическими ядами.

В работах [2,3] показано, что в ряду комплексов **1-5** (рис. 1), содержащих различные углеводородные заместители при атомах серы, наибольшая активность ($174 \text{ кг} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$) в олигомеризации этилена (активатор – MAO, среда – толуол) достигается при промежуточной длине алкильного заместителя ($R = n\text{-C}_5\text{H}_{11}$).

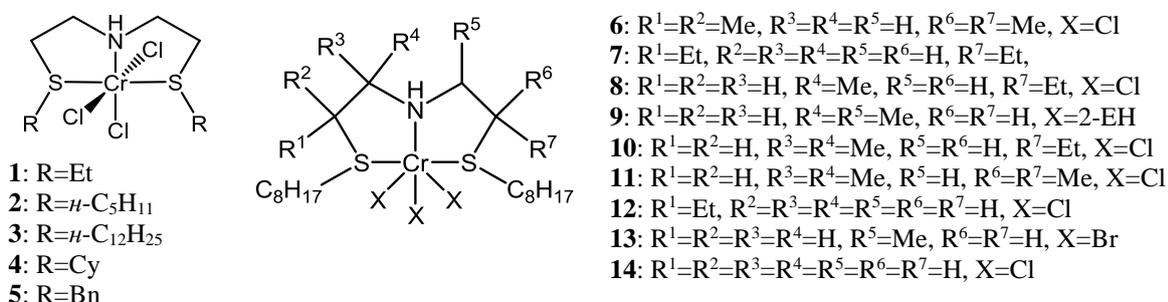


Рис. 1. Структуры комплексов **1-14** с *SNS*-лигандами

В патенте [4] приведен способ синтеза *SNS*-лигандов и результаты олигомеризации в присутствии комплексов хрома с ними и MAO в среде толуола.

Каталитические системы (КС) на основе комплексов **6**, **10** и **11** (рис.1), содержащих лиганды с четвертичными атомами углерода в цепи *S-C-C-N-C-C-S* демонстрировали активность не более $7 \text{ кг} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$ наряду с повышенным полимерообразованием (ПЭ = 5.6-19.3%). В случае комплекса **9** активность системы достигала $19 \text{ кг} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$ при $1\text{-C}_6 = 90.5\%$, $\alpha\text{-C}_6 = 99.7\%$, ПЭ = 2.0%. Самые лучшие результаты получены при использовании лигандов **7**, **8**, **12**, **13** и **14**: $27\text{-}42 \text{ кг} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$, $1\text{-C}_6 = 92.4\text{-}96.8\%$, $\alpha\text{-C}_6 \geq 99.5\%$, ПЭ = 0.5-1.3%.

В работе [5] описана попытка использования схожих лигандов, синтезированных на основе *бис*(2-хлорэтил)сульфида (SSS-тип) и *бис*(2-хлорэтил)эфира (SOS-тип). В случае использования лиганда SSS-типа в сочетании с MAO КС проявила высокие значения выхода и селективности по гексену-1, тогда как применение в аналогичных условиях лиганда SOS-типа приводило к образованию исключительно полиэтилена.

Настоящая работа является продолжением исследований, проводимых нами ранее. Как было отмечено в работе [6], наилучшие результаты среди изученных систем продемонстрировала КС $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3/(\text{MeSC}_2\text{H}_4)_2\text{O}/\text{ТЭА}$ при $T = 40^\circ\text{C}$ и $P_{\text{C}_2\text{H}_4} = 2 \text{ МПа}$. Известно, что изменение природы алюминийорганического сокатализатора (АОС) путем варьирования различных алкильных заместителей может оказать существенное влияние на протекание процесса каталитического превращения этилена в подобных системах. Для изучения влияния природы АОС на поведение описанных ранее систем, нами были проведены исследования КС типа $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3/\text{L}/\text{AlR}_3$, где AlR_3 – триэтилалюминия (ТЭА), триизобутилалюминия (ТИБА), трибутилалюминия (ТБА), триоктилалюминия (ТОА) и метилалюмооксан MAO; $\text{L} = (\text{MeSC}_2\text{H}_4)_2\text{O}$ (L_1), $(\text{EtSC}_2\text{H}_4)_2\text{O}$ (L_2) и $(\text{PhSC}_2\text{H}_4)_2\text{O}$ (L_3) в указанных выше условиях. Результаты исследований представлены в табл.1.

Из табл. 1 видно, что практически не зависимо от природы лиганда, использование в качестве АОС таких соединений, как ТИБА, ТОА и MAO приводит к образованию значительного количества высокомолекулярных продуктов (ΣC_{8+}). Для ТЭА и ТБА эти количества практически не меняются во всех случаях и колеблются в диапазоне 32–35 и 22-28 мас.%, соответственно.

Для КС, активируемых ТЭА можно отметить, что среди продуктов реакции поли- и олигомеризации этилена при использовании в качестве лигандов соединений L_1 и L_2 основным продуктом являются тримеры этилена – гексены – с высокими значениями селективности по гексену-1 (87-89%), тогда как в случае применения L_3 происходит образование равных количеств тримеров этилена и более высокомолекулярных продуктов, при этом в ряду заместителей Me-, Et- и Ph-

наблюдается рост доли образующегося ПЭ с 9 до 24 мас.%. Количество бутенов в этом же ряду увеличивается незначительно (не более, чем на 4 мас.%), а селективность по бутену-1 снижается с 35 до 19%.

Таблица 1. Экспериментальные данные КС $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3/\text{L}_n/\text{AlR}_3$ с *SOS*-лигандами

№ п/п	AlR ₃	Выход ПЭ	Выход олигомеров			Активность КС, Г _{прод} ·(Г _{Cr} ·Ч) ⁻¹
			C ₄ (1-C ₄)	C ₆ (1-C ₆)	ΣC ₈₊	
1	2	3	масс.%			7
L ₁ = (MeSC ₂ H ₄) ₂ O						
1	ТЭА	9	5 (35)	54 (89)	32	9078
2	ТИБА	7	1 (87)	14 (5)	78	6369
3	ТБА	38	12 (9)	20 (74)	28	7280
4	ТОА	17	<1(79)	16 (90)	66	9640
5	МАО	15	<1 (0)	45 (1)	40	2248
L ₂ = (EtSC ₂ H ₄) ₂ O						
6	ТЭА	11	6 (27)	48 (87)	35	7830
7	ТИБА	19	1 (93)	14 (3)	66	4133
8	ТБА	40	18 (5)	19 (80)	23	11414
9	ТОА	13	2 (97)	10 (85)	75	8729
10	МАО	16	1 (0)	13 (12)	70	3209
L ₃ = (PhSC ₂ H ₄) ₂ O						
11	ТЭА	24	9 (19)	33 (81)	34	7280
12	ТИБА	7	<1 (88)	14 (1)	78	5682
13	ТБА	39	21 (7)	18 (77)	22	7430
14	ТОА	35	<1 (69)	9 (78)	55	7243
15	МАО	11	<1 (0)	13 (5)	75	2860

Условия: растворитель – циклогексан; соотношение компонентов Cr : L : Al = 1 : 1 : 20; T = 40°C; P_{C₂H₄} = 2 МПа; концентрация катализатора в реакторе [Cr^{III}L₃] = 1.1 · 10⁻⁵ [мол]; суммарный объем 50 мл; продолжительность эксперимента – 60 минут; расчет активности КС на грамм хрома относительно количества поглощенного этилена за вычетом растворенного в пробе.

Применение ТБА во всех случаях приводит к образованию порядка 38-40 мас.% ПЭ, 22-28 мас.% высокомолекулярных продуктов ΣC₈₊, тогда как количество бутенов и гексенов в реакционной смеси составляет от 32 до 39 мас.%.

При сравнении КС, активируемых ТЭА и ТБА, видно, что в случае с ТБА наблюдается рост доли образующихся ПЭ и бутенов, тогда как количество гексенов и высокомолекулярных продуктов ΣC₈₊ заметно снижается. Кроме того, следует также отметить и снижение селективности в этих системах для бутена-1 и гексена-1 на 12–26 и 4-15%, соответственно.

Сравнивая системы, активируемые ТИБА и ТБА видно, что применение АОС с использованием разветвленного изобутильного заместителя приводит к образованию меньшего количества ПЭ, бутенов и гексенов, тогда как для различных

высокомолекулярных продуктов $\sum C_{8+}$ достигает порядка 78 мас.% (исключение – опыт 8 для L_2), что позволяет сделать вывод, что для исследуемых КС типа $CrCl_3(THF)_3/L/AlR_3$ с SOS-лигандами применение АОС с разветвленными заместителями является крайне «негативным».

Исходя из вышесказанного можно сделать следующие выводы:

- среди всех изученных систем, активируемых различными алюминийорганическими сокатализаторами, в выбранных условиях в реакции поли- и олигомеризации этилена на КС типа $CrCl_3(THF)_3/L/AlR_3$ применение ТЭА является наиболее рациональным, поскольку в остальных случаях количество образующегося ПЭ и высокомолекулярных продуктов $\sum C_{8+}$ значительно превышает выход продуктов тримеризации этилена;

- наилучшие результаты в выбранных нами условиях демонстрирует КС $CrCl_3(THF)_3/L_1/ТЭА$, где $L_1 = (MeSC_2H_4)_2O$, в которой образуется до 54 мас.% гексенов с селективностью по гексену-1 равной 89%;

- применение АОС с разветвленными алкильными заместителями (в нашем случае – ТИБА) оказывает крайне «негативное» влияние на поведение КС и является нежелательным при проведении дальнейших исследований.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Иркутской области в рамках научного проекта № 20-43-383001.

Литература

1. Плаксунов Т.К., Белов Г.П., Потапов С.С. Высшие линейные α -олефины и сополимеры этилена на их основе. Производство и применение. Черноголовка: РИО ИПХФ РАН, 2008. 292 с.
2. Mohamadnia Z., Ahmadi E., Haghghi M.N. et. al. Catal. Lett. 2011. Vol. 141. P. 474.
3. Ahmadi E., Mohamadnia Z., Haghghi M.N. Catal. Lett. 2011. Vol. 141. P. 1191.
4. Патент 2470707 С1 (РФ).
5. Moulin J.O., Evans J., McGuinness D.S. et. al. Dalton Trans. 2008. P. 1177.
6. Бабенко И.А., Безбородов В.А., Вильмс А.И. Актуальные проблемы науки Прибайкалья. Выпуск 3. Иркутск; Изд. ИГУ, 2020. С. 11-14.

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ПОДГОТОВКИ ТЯЖЕЛОЙ СМОЛЫ ПИРОЛИЗА И ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО РЕЖИМА ПЕРЕРАБОТКИ НА ВЫХОД И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЕКА

Бейлина Н.Ю.^{1,3}, Мухамедзянова А.А.²

INFLUENCE OF THE PREPARATION METHOD OF HEAVY PYROLYSIS TAR AND THE TECHNOLOGICAL MODE OF PROCESSING YIELD AND PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF PITCH

¹АО "Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита"

E-mail: beilinan@mail.ru

² ФГБОУ ВО «Башкирский государственный университет», г. Уфа

³РТУ МИРЭА, г. Москва

Основным способом получения пропиточных, связующих и волокнообразующих нефтяных пеков является термообработка остаточных продуктов переработки нефти. Тяжелые смолы пиролиза установок по производству этилена (ТСП) соответствуют основным требованиям к сырью для получения волокнообразующих пеков: они отличаются высоким содержанием полициклоароматических углеводородов, способствующих повышению выхода пека; низким содержанием гетероэлементов; отсутствием твердых дисперсных частиц [1]. Физико-химические свойства ТСП изменяются в зависимости от сырья и технологических условий процесса пиролиза, расхода перегретого водяного пара и т.д., причем качество остатка меняется даже при переработке одного вида бензина [2]. Известно также, что значительная часть ТСП, представленная низкомолекулярными углеводородами, не участвует в образовании пека, а карбоиды ухудшают его волокнообразующие свойства. В связи с этим для увеличения выхода пека, прогнозирования его качества, рационального использования дистиллятных продуктов термообработки некоторые исследователи рекомендуют вводить в технологическую схему стадии подготовки ТСП: отгонку низкокипящих фракций, удаление нежелательных компонентов экстракцией или фильтрацией [1].

В данной работе представлены результаты изучения влияния режима и способа подготовки сырья на выход и физико-химические свойства пеков. В качестве сырья для получения пека использовали тяжелые смолы пиролиза с установки производства этилена ЭП-300 ООО «Газпром нефтехим Салават» ТСП1 и ТСП2, фракцию ТСП1 с началом кипения выше 250°C и экстракт остатка перегонки ТСП1 (таблица 1). Термообработку сырья проводили в две стадии: первую при температуре 330-360°C и повышенном/атмосферном давлении в течение 10-24 часов и вторую – удаление

низкомолекулярных компонентов реакционной массы – при температуре 300°C и пониженном/атмосферном давлении в течение 6-10 часов.

Таблица 1. Физико-химические свойства сырья для получения пеков

Физико-химические свойства	ТСП1	ТСП2	Остаток перегонки ТСП1 нач.кип. 250°C	Экстракт остатка ТСП1
Плотность при 20°C, кг/м ³	1020.0	1035.6	1059.0	1117
Элементный состав, мас.%				
С	90.80	91.12	91.55	92.60
Н	8.00	8.00	7.75	7.00
S	0.10	0.20	0.20	0.18
N+O (по разности)	1.1	0.68	0.50	0.22
Групповой углеводородный состав, мас.%				
парафино-нафтеновые	1.6	4.4	1.1	-
легкие ароматические	2.9	3.3	1.5	-
средние ароматические	3.6	3.2	3.2	-
тяжелые ароматические	52.9	5.,2	60.1	13.8
смолы	28.3	19.3	19.3	27.4
асфальтены	10.5	11.2	14.4	58.8
карбены	0.2	0.4	0.4	-
Коксуемость, мас.%	8.7	11.4	12.4	35.6

В результате термообработки было получено 82 образца пеков с широким спектром свойств: температура размягчения 158-241°C, плотность 1182-1260 кг/м³, коксуемость 54.5-76.2 мас.%, содержание α_1 -фракции 0.0-3.0; α -фракции 5.4-41.0; β -53.4-75.4 и γ -фракции 4.6-27.9 мас.%, асфальтенов 30.9-66.2 мас.%.

Выход пеков из ТСП1 составил 16.5-19.6, из остатка перегонки ТСП1 – 19.2-24.3%, экстракта остатка перегонки ТСП1 17.5-19.8 мас.%, в то время как выход пека из ТСП 2 принимал значения от 21.7 до 32.5 мас.%. Наиболее высокие выходы пеков наблюдали при использовании в качестве сырья ТСП2 и проведении отгонки низкомолекулярных компонентов при атмосферном давлении. ТСП2 тяжелее по фракционному составу, более ароматична и склонна к коксообразованию и содержит больше серы и асфальтенов, кроме того, более высокое содержание парафино-нафтенных углеводородов и меньшее смол обуславливает меньшую агрегативно-кинетическую устойчивость реакционной массы.

Установлены зависимости температуры размягчения, коксуемости и группового состава пеков от способа подготовки сырья и технологического режима. Выявлено, что компоненты, нерастворимые в хинолине, появляются при достижении концентрации α -фракции 25-35% в реакционной смеси, причем для ТСП 1 и ее производных заметные

количества α_1 -фракции появляются при содержании α -фракции 30% и более и γ -фракции менее 7 мас.%. Следует отметить, что нерастворимые в хинолине обнаруживаются только в пеках с температурой размягчения более 195°C и полученных из ТСП1 или остатка ее перегонки. Пеки, полученные из экстракта фракции ТСП1, не содержат α_1 -фракцию.

Показано, что содержание α - и β -фракций в пеках изменяются антибатно: чем выше температура размягчения и коксуюемость пеков, тем больше содержание α -фракции и меньше содержание β -фракции. При рассмотрении зависимости содержания α -фракции от температуры размягчения выявлено влияние качества сырья, технологии и режима процесса на содержание α -фракции в пеках с одинаковой температурой размягчения. В частности, использование экстракта остатка перегонки ТСП в качестве сырья и применение вакуума на стадии отгонки низкомолекулярных компонентов позволяют получить пек с заданной температурой размягчения при заметно меньшем содержании α -фракции в нём, что желательно с точки зрения уменьшения возможности накопления α_1 -компонентов.

Установлено, что с ростом α -фракции и повышением температуры размягчения уменьшается содержание γ -фракции в пеках. При использовании рассматриваемой технологии процесса получения пеков из всех видов исследуемого сырья при повышении температуры размягчения на 10° содержание γ -фракции антибатно понижается примерно на 1 мас.%; при температуре размягчения T_p 180-190°C пеки содержат в среднем 9-12% γ -фракции, 191-200°C – 8-9%, 201-210°C – 7-8%, 211-220°C – 6-7%, 221-230°C – 5-6 мас.%. При содержании α -фракции до 20-25 мас.% температура размягчения пеков не превышает 230°C.

Таким образом, варьируя способ подготовки сырья, его качество и технологический режим переработки, можно регулировать физико-химические свойства и получать пеки заданного качества.

Литература

1. Мухамедзянова А.А., Гимаев Р.Н., Хайбуллин А.А. Технология получения нефтяных волокнуобразующих пеков. Акад. наук Респ. Башкортостан, Отд-ние химико-технологических наук. Уфа, 2012, 215 с.
2. Мухамедзянова А.А., Мухамедзянов А.Т., Жирнов Б.С., Алябьев А.С. Исследование физико-химических свойств тяжелой смолы пиролиза с целью использования в качестве

сырья для получения нефтяных пеков. Химия и технология топлив и масел, 2017. № 2.
С. 37-45

АКТИВНОСТЬ В ПРОЦЕССЕ ФЕНТОНА ДЕЗАКТИВИРОВАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРООЧИСТКИ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА

Белкина И.С., Конькова Т.В, Гольнева П.А.

ACTIVITY IN THE FENTON PROCESS OF DEACTIVATED DIESEL FUEL HYDROCLEANING CATALYSTS

РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва

E-mail: belkaa6@rambler.ru

Известно, что дезактивированные катализаторы гидроочистки являются техногенными отходами, не подлежащими захоронению и требующие утилизации. Разработка технологии утилизации является важной задачей, как с экологической, так и с экономической точки зрения. Отработанные катализаторы гидроочистки являются вторичным источником ценных металлов, таких как молибден, никель, кобальт [1]. Извлечение этих металлов без разрушения носителя очень важная и зачастую трудновыполнимая задача. Выщелачивание молибдена возможно как кислотным, так и аммиачным и карбонатным способами. В последнем варианте разрушение носителя не происходит, при этом процесс выщелачивание молибдена способствует улучшению текстурных характеристик носителя. Отложения «кокса» на поверхности отработанного катализатора препятствуют эффективному выщелачиванию молибдена, поэтому требуется его предварительное удаление. После извлечения соединения молибдена используются отдельно в качестве товарного продукта. При этом в результате уменьшения массы катализатора за счет удаления «кокса» и извлечения молибдена, происходит увеличение процентного содержания кобальта на оставшемся носителе от 3.4 % до 10.5% соответственно.

Одним из наиболее эффективных методов очистки сточных вод от органических красителей является окислительная деструкция с применением гетерогенных катализаторов типа Фентона [2]. Для создания катализаторов Фентона используются переходные металлы, нанесенные на развитую поверхность носителя, в качестве которого выступают оксиды алюминия или кремния. Дезактивированные катализаторы гидроочистки после отжига и выщелачивания обладают необходимыми характеристиками для применения их в качестве катализатора Фентона.

Получены изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота на образцах отожженного дезактивированного катализатора гидроочистки дизельного топлива, а также кривые от выщелачивания этого катализатора. Изотермы приведены на рис. 1. Наличие петель гистерезиса на обоих случаях свидетельствует о мезопористой структуре исследуемых образцов. Однако более широкий гистерезис на изотерме 1

свидетельствует о наличии большого количества мезопор в кеке выщелачивания по сравнению с образцом отожженного катализатора.

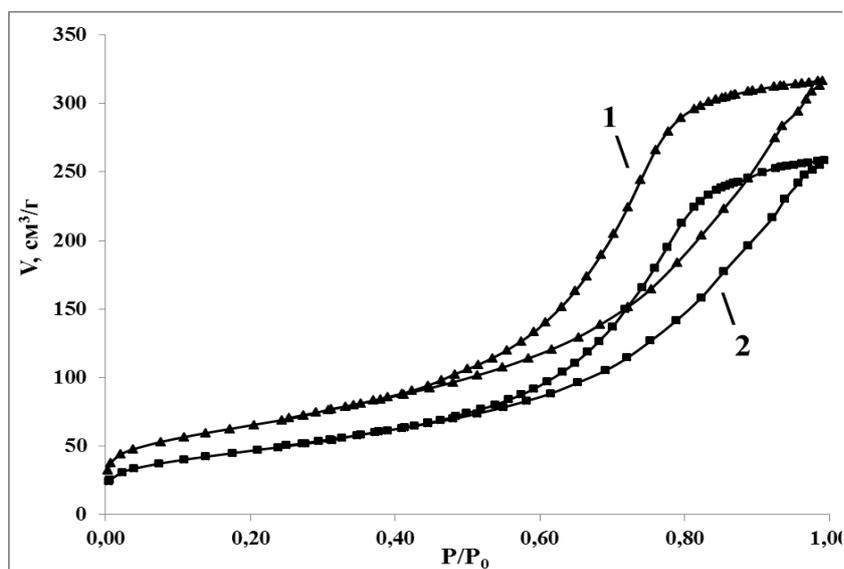


Таблица 1. Текстуальные характеристики образцов

	Образцы	
	1	2
$S_{уд}, M^2/Г$	234	166
$V_s, CM^3/Г$	0,490	0,399
$D_{ме}, нм$	7,39	7,32

1- кек от выщелачивания катализатора;
2- отожженный дезактивированный катализатор

Рис. 1. Изотермы адсорбции-десорбции азота на образцах

В табл. 1 приведены текстуальные характеристики исследуемых образцов катализатора. Отожженный катализатор имеет объем пор, который на 18.6 % меньше объема пор кека от выщелачивания катализатора. В качестве катализатора Фентона кек выщелачивания проявил достаточно высокую активность. Эффективность очистки составила более 90%.

Улучшение текстуальных характеристик и увеличение процентного содержания кобальта, способствует увеличению активности кека от выщелачивания катализатора в процессах очистки от органических азокрасителей сточных вод промышленных предприятий.

Литература

1. Пармон В.Н., Носков А.С. / Тез. Международный науч.-практич. конф. «Развитие глубокой переработки углеводородного сырья в Российской Федерации». 2015. Нефтекамск. Сайт <http://taneco.tatneft.ru> (дата обращения 22.03.2019)
2. Конькова Т.В., Просвирин И.П., Алехина М.Б., Скорникова С.А. Кинетика и катализ. 2015. Том 56. № 2. С. 207–213.

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ПРЕДОБРАБОТКИ И
МИКРОВОЛНОВОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ДЛЯ СИНТЕЗА ЦЕОЛИТНЫХ
МЕМБРАН НА ОСНОВЕ МЕТАКАОЛИНА**

Борисова Т.Н., Афанасьева Е.Е., Гордина Н.Е., Колобкова А.Е., Цветова Е.В.

**THE USE OF ULTRASONIC PRE-PROCESSING AND MICROWAVE
CRYSTALLIZATION FOR SYNTHESIS OF ZEOLITE MEMBRANES BASED ON
METACAOLIN**

ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет»

E-mail: gordinane@mail.ru

Цеолитные мембраны получили широкое применение благодаря возможности разделения смесей на молекулярном уровне, а также они имеют устойчивость как термически, так и к органическим растворителям [1–3]. В этом ряду, мембраны на основе низко модульных цеолитов занимают особое место. Эти мембраны имеют размер полостей в цеолитном каркасе от 3 до 5 Å, что позволяют разделять на молекулярном уровне как смеси легких газов [1,4], так и смеси воды с органическими веществами (например, спиртами) [2,5].

Целью настоящей работы является исследование влияния ультразвуковой предобработки и микроволнового излучения на синтез LTA цеолитных мембран из метакаолина для процесса первапорации смеси этанол/вода.

Для получения цеолитных мембран, был использован носитель Al_2O_3 диаметром 20 мм, который был получен электрохимическим методом (“Nelan-oxide plus”, Россия). Для синтеза LTA цеолитов был использован метакаолин, который был получен прокаливанием каолина для парфюмерной промышленности П-2 (“Proscos”, Украина) при температуре 650°C. Была приготовлена смесь с молярным соотношением $6Al_2Si_2O_7: 12NaOH: 2Al_2O_3$. Соотношение компонентов было выбрано согласно данным работы [6]. Носитель Al_2O_3 был помещен в суспензию. Были исследованы 3 метода приготовления LTA цеолитных мембран. Условия приготовления приведены в таблице 1. Время предобработки при перемешивании было 10 мин. После предобработки образцы были высушены и прокалены при 650°C для фиксации компонентов на поверхности носителя. Кристаллизацию проводили в 2М растворе NaOH в течение 4 ч.

Данные рентгенофазового анализа показывают, что чистая фаза LTA цеолитной мембраны образуется при совместном использовании ультразвуковой предобработки и микроволновой кристаллизации (образец 3). В образце 1 (WPT и CHC), наблюдается низкая степень кристалличности. В образце 3 (USP and CHC), присутствует фаза SOD. Необходимо отметить, что использование USP позволяет получить цеолитов LTA

кристаллиты с меньшим уровнем дефектности, а совместная USP и MWC дает кристаллиты LTA с размером около 200 нм, что примерно в 2 раза превосходит другие методы приготовления цеолитных мембран (табл. 1).

Таблица 1. Методы приготовления цеолитных LTA мембран и характеристика их кристаллической микроструктуры

Номер	Предварительная обработка	Кристаллизация в 2М растворе NaOH	Параметры кристаллической решетки, a (Å)	Размер области когерентного рассеяния, D_{OKP} (нм)	Величина микродеформаций, ε (%)
1	WPP ¹	CHC ³	24.51 ± 0.03	128 ± 3	0.106 ± 0.009
2	USP ²	CHC ³	24.89 ± 0.06	122 ± 7	0.081 ± 0.005
3	USP ²	MWC ⁴	24.76 ± 0.08	206 ± 8	0.082 ± 0.004

¹ WPP – без предварительной обработки

² USP – ультразвуковая обработка (частота 22 кГц)

³ CHC – Обычная кристаллизация при температуре 100°C

⁴ MWC – МВ-кристаллизация удельная мощность СВЧ-излучения 1.5 кВт/кг)

СЭМ изображения цеолитных мембран, приготовленных WPP и CHC показывают, что они имеют нецеолитные поры размером более 10 мкм (рис.). Необходимо также отметить, что слой цеолитной мембраны имеет рыхлую структуру и толщину около 50 мкм. Использование USP позволяет получить LTA цеолитные мембраны с размером нецеолитных пор не более 3 мкм (рис.). Цеолитный слой имеет плотную структуру и толщину не более 25 мкм. При совместной USP и MWC получаем мембраны без нецеолитных пор, (рис. 1). Толщина слоя цеолита не более 20 мкм, и он имеет плотную структуру.

Испытания LTA цеолитных мембран показывают, что наилучшие результаты в процессе первапарации смеси этанол/вода имеют мембраны, приготовленные с использованием USP и MWC, о чем **свидетельствуют** значения коэффициента разделения, коэффициента концентрирования и коэффициента задержания (табл. 2). **Эти явления могут быть объяснены тем, что совместная USP and MWC позволяют** получить мембраны, которые не имеют нецеолитных пор, что увеличивает их разделяющую способность.

Вид сверху

Разрез мембраны

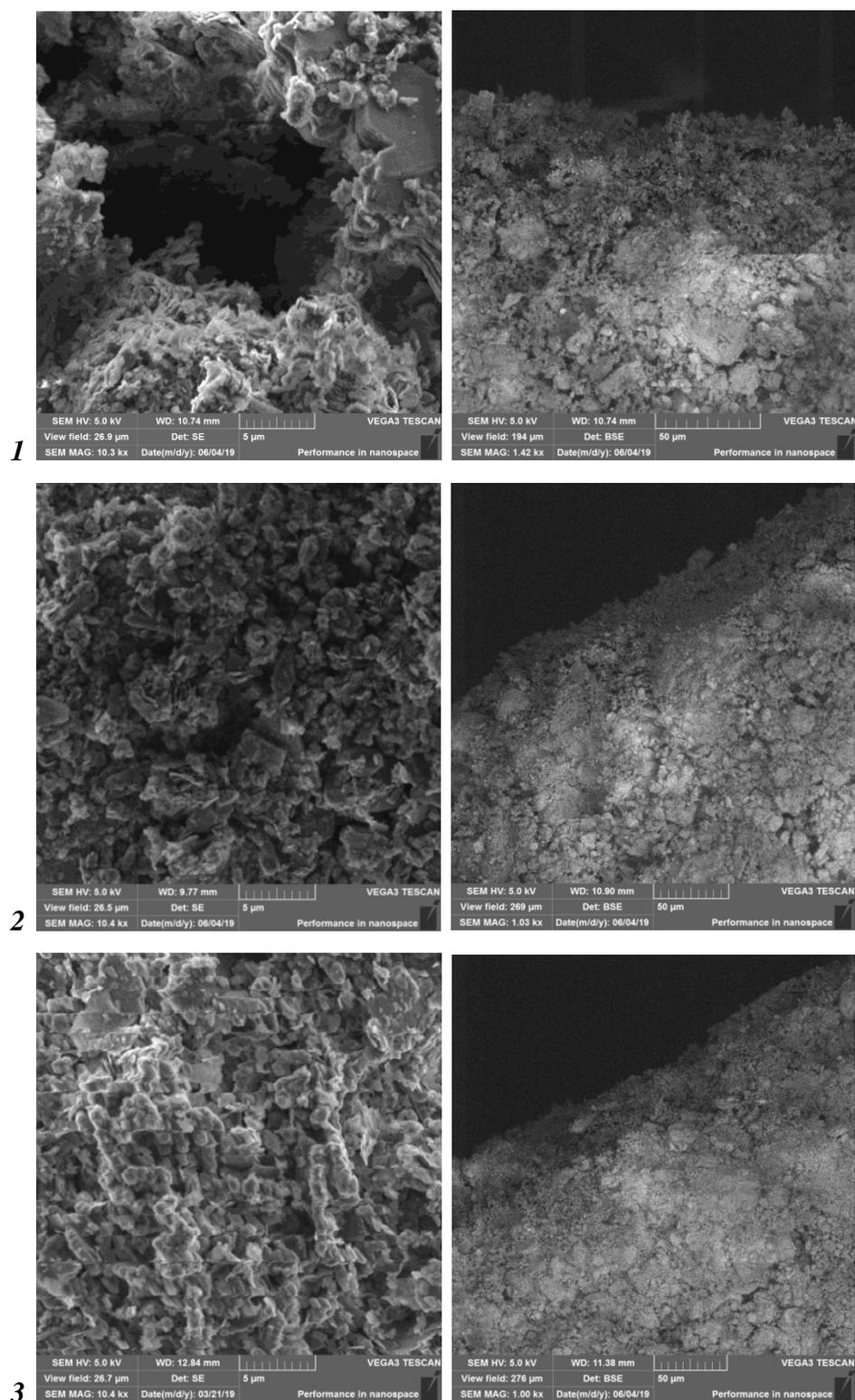


Рис. 1. СЭМ изображения цеолитных LTA мембран, приготовленных (1) WPP и СНС, (2) USP и СНС, (3) USP и MWC

Таблица 2. Свойства цеолитных LTA мембран в процессе первапорации смеси 85 мас.% этанола и воды при 333 К

Номер	Концентрация в пермиате (мас.%)		Концентрация в ретентате (мас.%)		Коэффициент разделения, S_c	Коэффициент концентрации, C_c	Коэффициент задержания, R_a
	этанол	вода	этанол	вода			
1	5.67	94.33	98.84	1.16	94.4	1.163	0.933
2	1.56	98.44	99.43	0.57	358.4	1.170	0.982
3	0.06	99.94	99.91	0.09	9949.0	1.175	0.999

Работа поддержана Министерством науки и высшего образования РФ (Проект № FZZW-2020–0010). Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20–33-90075. При выполнении исследований использовалось оборудование ЦКП ИГХТУ.

Литература

1. Julbe A., Zeolite membranes – A short overview, Stud. Surf. Sci. Catal. 2005. Vol. 157. P. 135–160.
2. Cot L., Ayrat A., Durand J., Guizard Ch., Hovnanian N., Julbe A., Larbot A., Inorganic membranes and solid state sciences, Solid State Sci. 2000. Vol. 2. P. 313–334.
3. Caro J., Noack M., Kolsch P., Schäfer R., Zeolite membranes — state of their development and perspective, Micropor. Mesopor. Mater. 2000. Vol. 38. P. 3–24.
4. Michalkiewicz B., Koren Z.C., Zeolite membranes for hydrogen production from natural gas: state of the art // J. Porous Mater. 2015. Vol. 22. P. 635–646.
5. Alomair A.A., Al-Jubouri S.M., Holmes S.M., A novel approach to fabricate zeolite membranes for pervaporation processes, J. Mater. Chem. A. 2005. Vol. 3. P. 9799–9806.
6. Gordina N.E., Prokof'ev V.Yu., Kul'pina Yu.N., Petuhova N.V., Gazahova S.I., Hmylova O.E., Effect of ultrasound on the synthesis of low-modulus zeolites from a metakaolin, Ultrason. Sonochem. 2016. Vol. 33. P. 210–219.

КОНДЕНСАЦИЯ ПРОПАРГИЛОВОГО СПИРТА С ФЕНОЛОМ

Чернова О.Б., Бронзова И.А., Рябов В.Д.

CONDENSATION OF PROPARGYL ALCOHOL WITH PHENOL

Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина

E-mail: 27helga72@mail.ru

Предварительные опыты показали, что пропаргиловый спирт почти не реагировал с фенолом в присутствии таких активных катализаторов, как серная кислота и хлорид алюминия. Реакция протекала только в присутствии смеси кислотного катализатора (эфират фторида бора) и сульфата ртути.

Опыты проводили, добавляя пропаргиловый спирт или раствор фенола в пропаргиловом спирте к интенсивно перемешиваемой смеси фенола и катализатора при температуре 50-90°C, продолжительность реакции от 15 мин до 3 часов; мольное отношение фенол:пропаргиловый спирт в пределах от 5:1 до 19:1.

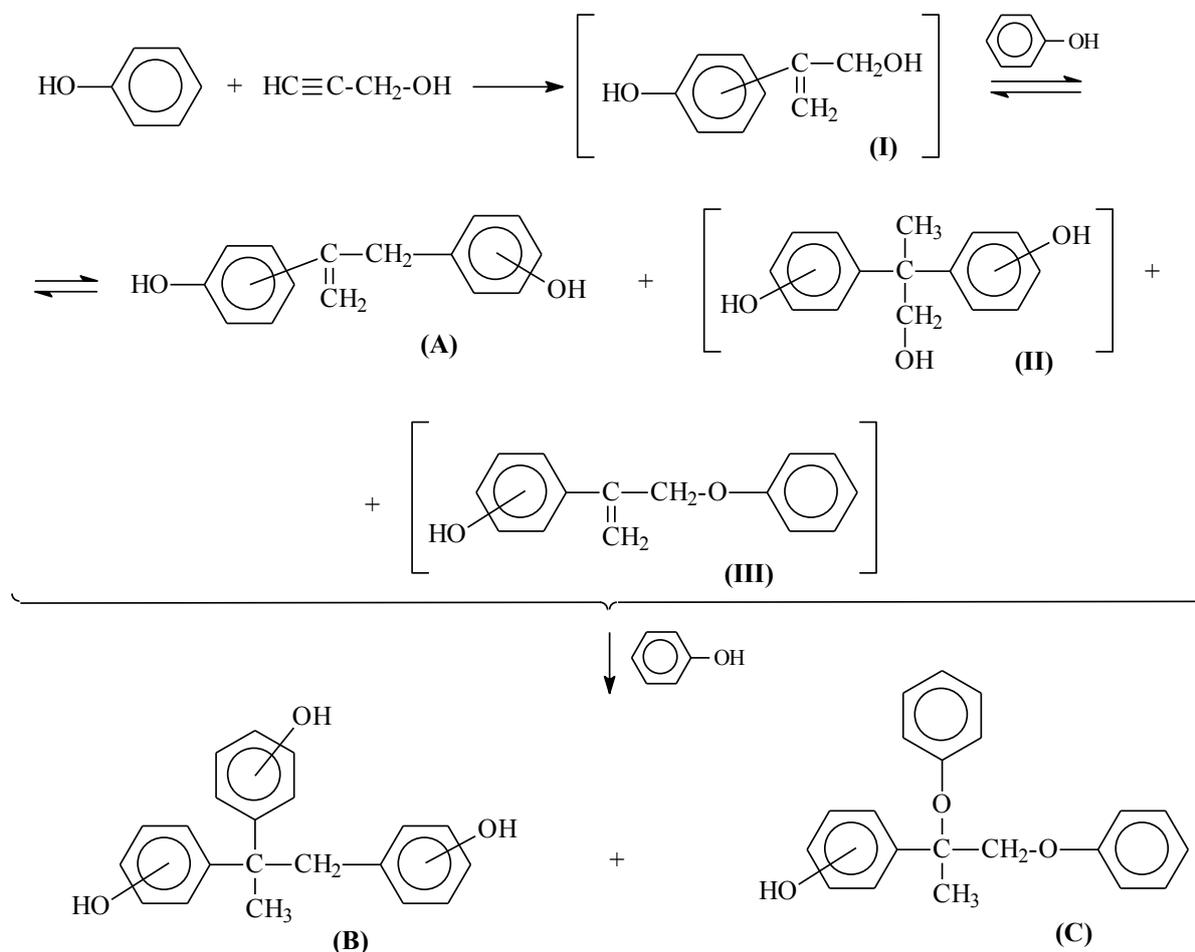


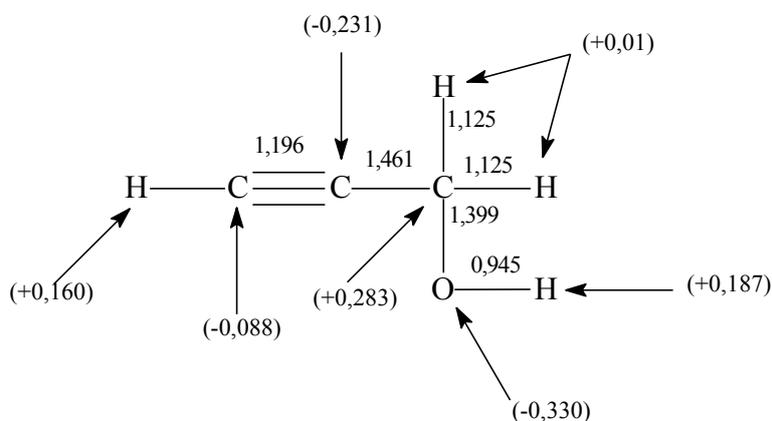
Рис.1 Схема взаимодействия пропаргилового спирта с фенолом

Анализ продуктов реакции показал, что они не содержали пропаргилфенола и состояли, в основном, из 1,2-бис(гидроксифенил)-2-пропена (A) и 1,1,2-трис-

(гидроксифенил)пропана (В), а также 1,2-дифенокси-2-(гидроксифенил)пропана (С) (Рис.1).

Предполагаемые соединения (I), (II) и (III) не удалось выделить и идентифицировать.

Для подтверждения предложенной схемы взаимодействия пропаргилового спирта с фенолом представляло интерес определение основных параметров связей в молекуле пропаргилового спирта. Квантово-химический расчет молекулы пропаргилового спирта методом MNDO [1] показал следующие значения межъядерных расстояний в Å и зарядов атомов (в долях электрона)¹:



Сравнения полученных значений со средними значениям межъядерных расстояний [2] C–O (1.43 Å) и O–H (0.96 Å) в молекулах насыщенных спиртов и –C≡C– в молекуле ацетилена (1.205 Å) [3] подтверждает предположение о значительных индукционных эффектах в молекуле пропаргилового спирта в результате взаимодействия тройной –C≡C– связи и атома кислорода гидроксильной группы. Видно, что значение длин связей –C≡C–, C–O и C–H в молекуле пропаргилового спирта существенно меньше значений длин этих связей в молекуле ацетилена и в молекулах насыщенных спиртов. Обращает на себя внимание различия в величинах зарядов атомов углерода при тройной связи, свидетельствующее о делокализации электронной плотности в сторону группы –CH₂OH. Таким образом, низкая реакционная способность пропаргилового спирта в реакции с фенолом объясняется интенсивным взаимодействием тройной связи с атомом кислорода группы –CH₂OH.

Литература

¹ Авторы благодарят доцента Бараньски А. за проведенный расчет

1. Dewar M.J.S., Shiel W. Ground States of Molecules 38. The MNDO Method Approximations and Parameters// Amer. Chem. Soc. 1977. Vol. 99. P.4899.
2. Татевский В.М. Строение молекул. М.: Химия. 1977. С. 512.
3. Дале И. Строение и свойства ацетиленовых соединений. Природа тройной связи. В кн.: Химия ацетиленовых соединений / под редакцией Г.Г. Вийе, перевод с английского под редакцией В.Ф. Кучерова. – М.: Химия. 1973. С. 108.

ЭНЕРГИИ ДИССОЦИАЦИИ N–H-СВЯЗЕЙ В АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНАХ**Денисов Е.Т., Денисова Т.Г.****DISSOCIATION ENERGIES OF N–H BONDS IN AROMATIC AMINES**

*ФГБУН Институт проблем химической физики РАН,
просп. акад. Семенова 1, Черноголовка, 142432, Россия
E-mail: denisova@icp.ac.ru*

Современный массив ароматических аминов, охарактеризованных D_{N-H} , охватывает 89 соединений. Разные методы оценки D_{N-H} дают согласованные значения. Проведена оценка энергий диссоциации разных связей (N–H и O–H, N–H и S–H) в гибридных антиоксидантах (19 соединений). Это дает возможность оценивать парциальные константы скорости реакций радикалов с этими связями и реакций промежуточных радикалов ингибиторов с самими антиоксидантами; на этой основе строить кинетическую картину процесса ингибирования. Полученные корреляционные соотношения позволяют расширить число аминов, охарактеризованных D_{N-H} . Особого внимания заслуживают корреляционные соотношения между энергиями стабилизации фениламинильных и аминильных радикалов разных классов. Вычислены энергии стабилизации аминильных радикалов ΔE_{RS} разной структуры и проведено сравнение этой энергии с ΔE_{RS} фениламинильных и феноксильных радикалов. В связи с интенсивным развитием квантово-химических методов, для исследования аминов с низкими значениями D_{N-H} , полезно сочетать квантово-химические расчеты с экспериментальными методами.

Работа выполнена по теме Государственного задания, № государственной регистрации ЦИТИС АААА-А19-119071190045-0

Литература

1. Denisov E.T., Afanas'ev I.B. Oxidation and antioxidants in organic chemistry and biology. Boca Raton, FL: CRC Press. Taylor and Francis Group, 2005. 981 p.
2. Denisov E.T., Denisova T.G. Handbook of antioxidants. Bond dissociation energies, rate constants, activation energies and enthalpies of reactions. Second Edition. Boca Raton, FL: CRC Press, 2000. 289 p.
3. Luo Y.R. Handbook of bond dissociation energies in organic compounds. Boca Raton, FL: CRC Press, 2003. 380 p.
4. Денисов Е.Т., Денисова Т.Г. Энергии диссоциации N–H-связей в ароматических аминах (обзор). Нефтехимия 2015. Том 55. № 2, С. 91-109.

СИСТЕМА ДОПУСКА НОВЫХ ГОРЮЧЕ-СМАЗОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ К ПРИМЕНЕНИЮ

**Дунаев С.В.¹, Исаев А.В.¹, Каторгин В.А.², Куликов А.Б.¹, Лесин А.В.¹,
Озеренко А.А.¹, Попов В.П.¹**

SYSTEM FOR ADMISSION OF NEW FUELS AND LUBRICANTS TO USE

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

E-mail: dunaevsy@ips.ac.ru

² *ООО «Химмотологический центр», Москва*

Активная разработка и постановка на производство новых образцов техники, в том числе военной, с широким применением современных конструкционных материалов, изменение условий эксплуатации этой техники, а также задачи импортозамещения вызывают необходимость разработки новых и модернизации существующих топлив, масел, смазок и специальных жидкостей – горюче-смазочных материалов (далее – ГСМ).

В тоже время, проводимая масштабная модернизация нефтеперерабатывающих и нефтехимических предприятий с внедрением современных технологических процессов, увеличением глубины переработки и вовлечением в дальнейшую переработку фракций вторичных процессов, а также использование нефтей новых месторождений, приводят к изменению качества базового исходного сырья для производства ГСМ и, как следствие, к изменению состава и свойств товарных ГСМ.

Использование новых ГСМ должно обеспечить безопасную эксплуатацию, надежность и тактико-технические характеристики (ТТХ) техники. Однако, простого соответствия показателей качества ГСМ требованиям стандартов и технических регламентов недостаточно для того, чтобы полностью гарантировать безопасность применения и эксплуатационную надежность техники, а также реализацию ее максимальных ТТХ.

Существующий в настоящее время порядок постановки продукции на производство, который регламентируется национальными стандартами, не в полной мере учитывает особенности применения ГСМ в технике.

Отраслевые стандарты, определяющие порядок назначения и допуска ГСМ к применению в технике, в основном авиационной, устарели и требуют пересмотра. При этом решение о применении модернизированных образцов ГСМ в большинстве случаев принимается без согласования с разработчиком и изготовителем изделий и агрегатов, для которых они предназначены.

Периодические испытания серийно выпускаемой продукции не проводятся, а конструкторские бюро и заводы-изготовители техники и комплектующих узлов не всегда обладают информацией об изменениях состава и свойств выпускаемых ГСМ.

В итоге, российские НПЗ ориентируются на наиболее массовый многотоннажный сегмент, а разработчики перспективной техники – на импортную продукцию, что существенно ограничивает их возможности при разработке техники военного и специального назначения, затрудняет ее эксплуатацию, а также препятствует импортозамещению. В результате на российском рынке часто отсутствуют отечественные ГСМ, не уступающие импортным или превосходящие их по качеству.

Для объединения усилий разработчиков и производителей ГСМ, разработчиков и производителей техники, эксплуатирующих организаций и обеспечения сбалансированного (с учетом интересов всех сторон) развития номенклатуры ГСМ, требуемого уровня качества, конкурентоспособности, требований эффективной и безопасной эксплуатации техники необходима единая государственная система контроля качества ГСМ, начиная с этапа их разработки и заканчивая организацией промышленного производства. Порядок допуска к производству и применению новых и модернизированных ГСМ должен быть обязательным для всех ведомств, организаций и предприятий, осуществляющих производство и применение ГСМ, независимо от форм собственности.

В СССР такая система действовала до 1991 г. За ее практическое функционирование отвечала специально созданная Государственная Межведомственная комиссия при Госстандарте СССР. Решения о допуске ГСМ к применению Государственная межведомственная комиссия принимала на основании результатов проведенных испытаний и рекомендаций соответствующей рабочей группы научной экспертизы (экспертной комиссии), в состав которой входили представители изготовителей (разработчиков) техники и ГСМ, эксплуатирующих организаций и ведущих НИИ. Приемочные испытания проходили опытные образцы новых марок ГСМ, полученных в условиях опытного производства или на промышленных установках.

Попытки внедрения процедуры допуска с сохранением принципов советской системы допуска в постсоветской России путем создания Межведомственной комиссии при министерствах не получили должного развития, поскольку деятельность такой комиссии не соответствовала существующему законодательству и носила рекомендательный характер. Ликвидация межведомственной комиссии вследствие реорганизации федеральных органов исполнительной власти [1] привела к образованию

пробела в законодательстве, на базе которого формируется доказательная документация по использованию ГСМ.

В настоящее время в стране существуют разрозненные ведомственные фрагменты системы испытаний в Минобороны, Минтрансе (по воздушному транспорту), в авиационной промышленности, РЖД, которые работают независимо друг от друга и часто вступают в конфликт интересов, увеличивают финансовую нагрузку на разработку и вывод на широкий рынок новых марок ГСМ. При фрагментации системы испытаний ГСМ, произошедшей 1990-е годы, был нарушен принцип комплексного подхода к принятию решений. Не в полной мере и не всегда эффективно используются комплексы методов квалификационной оценки (КМКО) эксплуатационных свойств ГСМ при разработке новых образцов ГСМ и технологий их производства.

В ряде случаев решения о применении ГСМ принимают организации, не имеющие отношения к обеспечению гарантий на технику, что не исключает возможности применения в технике ГСМ, не прошедших испытаний в достаточном объеме и, по сути, не пригодных к применению. Кроме того, системы допуска, действующие в различных ведомствах, юридически проработаны слабо и не соответствуют действующему законодательству, в том числе антикоррупционному.

Особенно остро отсутствия единой системы допуска сказывается в авиационной отрасли. Вопросы обеспечения качества авиаГСМ, затрагивающие безопасность полетов воздушных судов (ВС), в том числе связанные с появлением отказов авиационной техники, обусловленных качеством авиатоплива, на сегодняшний день являются мировой проблемой [2]. Это обстоятельство вызвало издание директивы ИКАО 9977 AN/489, требующей распространения Системы управления безопасностью полетов на процессы авиатопливообеспечения от нефтеперерабатывающих заводов до (ВС).

Отказ от государственной системы допуска ГСМ к применению способствует снижению безопасности полетов, сокращению сроков эксплуатации техники, снижению ТТХ воздушных судов, нарушению норм летной годности и другим негативным последствиям. Аналогичные проблемы, хотя и в менее острой форме, возникают при эксплуатации наземной и морской техники.

Назрела необходимость безотлагательного создания в Российской Федерации единой государственной Системы контроля качества ГСМ. Это не только вопрос поддержания высокого уровня их качества, соблюдения требований эффективной и безопасной эксплуатации техники, но и необходимое условие дальнейшего технологического развития и решения задач импортозамещения.

Основной целью этой Системы является повышение безопасности и эффективности эксплуатации техники и обеспечение норм летной годности ВС на основе повышения качества применяемых ГСМ.

Основными задачами Системы должны быть:

- формирование единого подхода изготовителей ГСМ, техники и эксплуатантов по вопросам порядка проведения и объема испытаний новых и модернизированных ГСМ и перечня разрешительной документации на использование новых ГСМ;
- организация и проведение испытаний новых и модернизированных образцов ГСМ в соответствии с международной практикой и законодательством РФ;
- гармонизация отечественных и зарубежных систем приемочных и квалификационных испытаний ГСМ;
- актуализация и разработка отраслевых и национальных стандартов, определяющих порядок допуска к применению новых ГСМ в различных видах техники;
- применение единых правил установления требований к ГСМ, процессам их производства, применения, хранения, перевозки, реализации и утилизации, к выполнению работ или оказанию услуг.

Для решения накопившегося комплекса проблем представляется целесообразным проведение следующих работ:

- разработки и согласования с изготовителями техники типовых программ испытаний новых и модернизированных ГСМ (комплексов методов квалификационной оценки);
- разработки и согласования с изготовителями техники норм на показатели качества (физико-химических и эксплуатационных свойств) различных видов ГСМ;
- разработки формы и процедуры оформления разрешительной документации на применение ГСМ.

В процессе создания Системы и решения ее задач ИНХС РАН планирует опираться на ГОСТ Р 56401-2015, определяющий правила проведения работ по допуску к применению ГСМ для авиационной техники [3], который был разработан по решению изготовителей различных видов техники, для исправления сложившейся ситуации (протокол совещания от 18 октября 2011 г.) специалистами ФГУП НИИСУ совместно с ФГУП ЦИАМ и ФГУП ГосНИИ ГА. В ходе разработки стандарта учтены замечания практически всех разработчиков и изготовителей авиационных двигателей, ВС и силовых агрегатов, а также ведущих НИИ.

В настоящее время ГОСТ Р 56401-2015 действует только в рамках системы добровольной сертификации «Допуск горюче-смазочных материалов к применению в различных видах техники» (зарегистрирован в Едином реестре № РОСС RU.V2034.04ФАЦ1 22 января 2019 г.), что существенно тормозит его широкое использование.

В настоящее время осуществляется переработка стандарта ГОСТ Р 56401-2015 с учетом требований стандарта ASTM D 4054-20c «Standard Practice for Evaluation of New Aviation Turbine Fuels and Fuel Additives» («Стандартная процедура оценки новых видов авиационного турбинного топлива и присадок к нему») и опыта работы системы допуска ГСМ в Минобороны РФ, а также разработка аналогичных стандартов по допуску ГСМ для различных видов техники.

Помимо решения вопросов безопасной и эффективной эксплуатации техники, разработка и внедрение создаваемой Системы допуска позволит максимально ограничить выпуск в оборот контрафактной продукции, ускорить развитие российской экономики за счет реального импортозамещения, создать современную испытательную лабораторно-стендовую базу и гармонизировать российскую систему испытаний со сложившейся международной практикой.

Литература

1. Указ Президента РФ от 12.05.2008 г. № 724 "Вопросы системы и структуры федеральных органов исполнительной власти".
2. Шапкин В.С. Проблемы авиатопливообеспечения в современных условиях // Авиасоюз. – 2014. - № 4(52). – С. 9-13.
3. ГОСТ Р 56401-2015. «Техника авиационная. Правила проведения работ по допуску к применению горюче-смазочных материалов и специальных жидкостей для авиационной техники». Введ. 2016-01-01. – М.: Стандартинформ, 2015. – 36с.

**ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ПОРИСТОЙ СИСТЕМЫ НОСИТЕЛЯ
МИКРОСФЕРИЧЕСКОГО АЛЮМОХРОМОВОГО КАТАЛИЗАТОРА НА
СОСТОЯНИЕ КИСЛОРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ХРОМА И
КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ В ПРОЦЕССЕ ДЕГИДРИРОВАНИЯ
ИЗОБУТАНА**

**Гизятуллин Р.Н., Ермолаев Р.В., Курбангалеева А.З., Егорова С.Р., Ламберов А.А.
INFLUENCE OF THE PARAMETERS OF THE POROUS SYSTEM OF THE
CARRIER OF A MICROSPHERICAL ALUMINUM-CHROMIUM CATALYST ON
THE STATE OF OXYGEN COMPOUNDS OF CHROMIUM AND CATALYTIC
PARAMETERS IN THE PROCESS OF ISOBUTANE DEHYDROGENATION**

Казанский (Приволжский) федеральный университет, Россия, Казань

E-mail: gramil.03@mail.ru

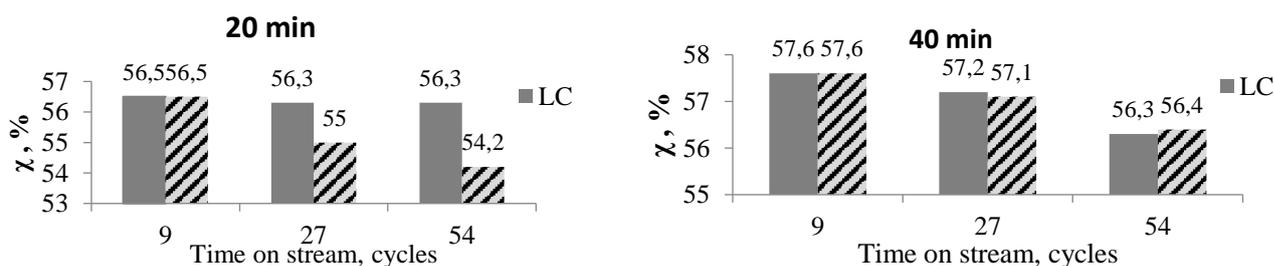
Методами РФА, РФЛС, низкотемпературной адсорбции азота, УФ-Вид-, Раман-спектроскопии, ТПД-NH₃, ТПВ, хемсорбции кислорода, химического анализа изучено влияние параметров пористой системы носителя со структурой γ -Al₂O₃ микросферических алюмохромовых катализаторов на состояние кислородных соединений хрома и на каталитические показатели в процессе дегидрирования изобутана в изобутилен в условиях длительного пребывания в лабораторном реакторе при температурах реакции, регенерации, соответствующих промышленному процессу дегидрирования изобутана в изобутилен. Объектами исследования являлись микросферические алюмохромовые катализаторы дегидрирования изобутана в изобутилен с размером гранул 40-150 мкм. Для их синтеза использовали промышленные алюмооксидные носители со структурой γ -Al₂O₃, которые получали прокаливанием при 550°C микросферических бемитных носителей, синтезированных по ранее разработанной технологии последовательной термической и гидротермальной обработки тригидроксида алюминия в автоклаве при T=180-190°C в течение 60 мин. Катализаторы готовили пропиткой носителей водным раствором хромовой кислоты и карбоната калия с последующей сушкой в вакууме. В промышленном вакуумном смесителе получали промышленный образец, в лабораторном роторно-вакуумном испарителе – лабораторный.

В свежих лабораторном и промышленном АХК общее содержание хрома составило 7.1 и 7.4% соответственно, калия – 1.0 и 1.7% соответственно. После 54 циклов испытаний содержание хрома в обоих катализаторах составило 7.5%, калия – не изменилось. В табл. 1 приведены данные по распределению хрома в составе его различных кислородных соединений в свежих и отработанных образцах АХК.

Таблица 1. Содержание и поверхностные концентрации хрома в различных видах его кислородных соединений в образцах АХК

Виды кислородных соединений хрома	Содержание (мас.%) хрома и его поверхностная концентрация (ат _{Cr} /нм ²)			
	Лабораторный АХК		Промышленный АХК	
	Свежий	54 цикла	Свежий	54 цикла
Cr ₂ O ₃ и хроматы	7.1 (20.1)	7.5 (21.6)	7.4 (9.9)	7.5 (11.6)
α-Cr ₂ O ₃	3.6 (10.2)	3.5 (10.1)	-	-
Аморфный Cr ₂ O ₃	2.8 (7.8)	3.0 (8.7)	5.6 (7.5)	5.7 (8.8)
Хроматы	0.7 (2.1)	1.0 (2.8)	1.8 (2.4)	1.8 (2.8)
Привитая форма	0.2 (0.6)	0.2 (0.7)	0.5 (0.6)	0.5 (0.8)
Растворимая форма	0.5 (1.5)	0.7 (2.1)	1.3 (1.7)	1.3 (2.0)

Катализаторы существенно отличаются значениями поверхностных концентраций хрома. В лабораторном образце высокую поверхностную концентрацию хрома обеспечивает α-Cr₂O₃, вклад которого достигает 51%. За вычетом хрома, включенного в состав хроматов, вклад аморфного Cr₂O₃ в поверхностную концентрацию хрома снижается до 39% в свежем образце и 40% после 54 циклов испытаний. В промышленном АХК он значительно выше и составляет 76%. Для обоих АХК в начале испытаний вычисленные суммарные поверхностные концентрации хрома, обусловленные аморфным Cr₂O₃ и обеими формами хроматов, равны 9.9 ат_{Cr}/нм² вследствие чего отмечаются одинаковые значения начальной конверсии изобутана в их присутствии – 56.5% на 20 минуте и 57.6% на 40 минуте первого цикла (рис. 1). При этом свежие лабораторный и промышленный катализаторы обеспечивают различные выходы целевого и побочных (C₁-C₃ углеводороды, углеродистые отложения) продуктов дегидрирования изобутана. Большая активность лабораторного катализатора связана с формированием на его поверхности преимущественно устойчивых к нежелательной агломерации малых частиц аморфного Cr₂O₃ и полихроматов стабилизированных ограниченным пространством между крупными кристаллами α-Cr₂O₃.



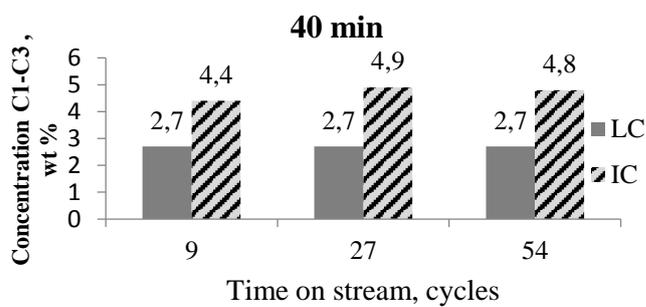
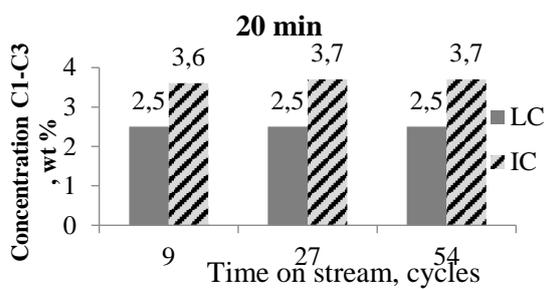
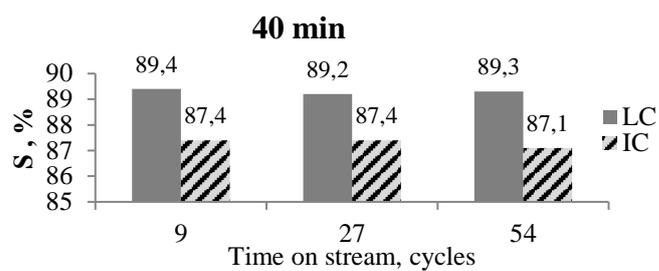
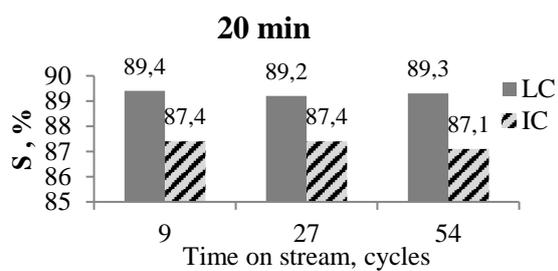


Рис. 1 Каталитические показатели: лабораторного (LC) и промышленного (IC) образцов

ГИДРОПЕРОКСИДНЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ АЛКИЛФЕНОЛОВ

Фролов А.С., Курганова Е.А., Кошель Г.Н.

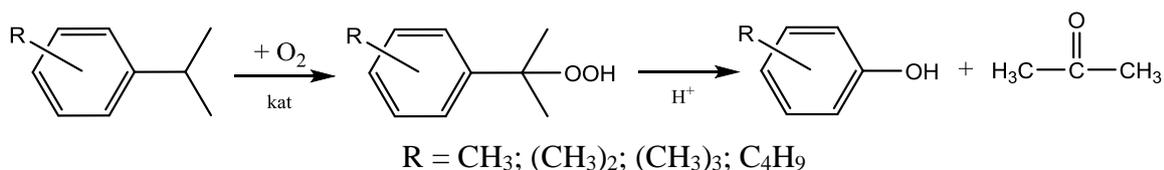
HYDROPEROXIDE METHOD FOR PRODUCING ALKYLPHENOLS

Ярославский государственный технический университет, Ярославль

E-mail: koshelgn@ystu.ru

Алкилфенолы обладают высокими потребительскими свойствами и широко применяются для производства полимерных материалов, ПАВ, ингибиторов коррозии, красителей, фармацевтической продукции и др.

В промышленности алкилфенолы получают алкилированием фенола. Основная проблема этого способа заключается в протекании побочных реакций полиалкилирования, трансалкилирования, деалкилирования, что оказывают большое влияние на чистоту синтезируемых алкилфенолов и ограничивает области их рационального применения. Целью данной работы была разработка основ нового метода получения алкилфенолов «гидропероксидным» методом, по схеме:



Предлагаемый процесс близок к успешно реализованному в промышленности методу совместного получения фенола и ацетона, однако перенос закономерностей кумольного метода на предлагаемый синтез алкилфенолов затруднен, в том числе, в связи с меньшей, чем у изопропилбензола, скоростью окисления, и, в зависимости от строения радикала, возможностью образования вторичных гидропероксидов. Интенсифицировать процесс окисления удалось с помощью использования каталитических систем на основе *N*-гидроксифталимида, при этом наибольших конверсий углеводорода и селективностей образования гидропероксидов удалось достичь при окислительном синтезе моно-, ди- и триметилфенолов, а также *трет*-бутилфенола, не имеющих вторичных атомов углерода, способных к окислению.

СИНТЕЗ ПИРОМЕЛЛИТОВЫХ ИНДИКАТОРОВ ДЛЯ ТРАССЕРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Нехорошев В.П.¹, Нифантьев И.Э.^{2,3}

SYNTHESIS OF PYROMELLITEIN INDICATORS BASED OF TRACERS EXPLOITED

¹*Сургутский государственный университет, Сургут*

E-mail: nvp.atact@mail.ru

²*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет*

³*Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН, Москва*

Трассерные исследования – исследования реальных фильтрационных потоков продуктивного нефтяного пласта путем введения в нагнетательную скважину меченой водорастворимыми химическими маркерами жидкости, которая оттесняется к добывающим скважинам вытесняющим агентом, отбора проб с добывающих скважин, их последующего лабораторного анализа и интерпретации результатов [1]. Индикаторные исследования дают ценнейшую информацию о гидродинамической связи различных зон месторождения, эксплуатационных объектов, пластов, отдельных нагнетательных и добывающих скважин, дифференциальной характеристике направлений потоков, действительных скоростей движения вод и проницаемости пород, оценке емкостных свойств водоносных пород и т.д., то есть об основных гидродинамических и геофильтрационных характеристиках нефтяных месторождений в период эксплуатации, необходимых для создания постоянно действующих гидродинамических моделей нефтяных месторождений.

Продукты ацилирования фенолов фталевым ангидридом, такие как фенолфталеин, крезолфталеин, резорцинфталеин или флуоресцеин (ФЛ) и др., широко используются в качестве кислотно-основных индикаторов, антисептиков в композициях косметических средств и лекарственных препаратов, мономеров для синтеза полимеров с ценным комплексом свойств и химических маркеров для идентификации веществ, материалов и изделий [2,3,4]. Известно, что для синтеза фталейнов используют различные методики с применением серной кислоты, хлорида кадмия, хлорида ртути и хлорида цинка в качестве катализаторов и нитробензола, диметилсульфоксида, толуола, пиридина, хлорбензола, ацетонитрила и N-метилимидазола в качестве растворителей. Фталейны не растворяются в воде, что не позволяет использовать их в качестве химических маркеров нагнетаемых в пласт водных жидкостей. В работе [5] проведены поисковые исследования по синтезу пиромеллитовых индикаторов конденсацией пиромеллитового диангидрида (ПМДА) с фенолами различного строения с

использованием в качестве катализатора безводного хлорида цинка, который успешно используется при синтезах фталеинов. В реакции с резорцином хлорид цинка оказался малоэффективным катализатором с низкой активностью и региоселективностью, выход целевого продукта реакции резорцинпиромеллитина (РП) составлял всего 41%. С этой точки зрения представляют практический интерес растворимые в воде полифункциональные тетрафенольные продукты ацилирования фенолов пиромеллитовым диангидридом, поскольку возможности их практического использования в качестве химических маркеров при трассерных исследованиях месторождений нефти значительно расширяются.

Сергеев В.А. с соавт. исследовали ацилирование фенола ароматическими тетракарбоновыми кислотами и их диангидридами [6]. Ацилирование фенола проводили в расплаве реагентов с использованием в качестве катализаторов серной кислоты и различных кислот Льюиса. Взаимодействие реагентов контролировали, определяя содержание непрореагировавшего фенола в реакционной смеси. Экспериментально показано, что наилучшим каталитическим эффектом обладает четыреххлористое олово, использование которого позволяет снизить температуру реакции до 80–100⁰С и уменьшить до минимума образование побочных и смолообразных продуктов. Степень конверсии фенола при взаимодействии его с ПМДА при 120⁰С в течение 8 часов достигала 97.3%. При ацилировании фенола ПМДА образуются четыре продукта реакции с преобладанием до 80% дилактонов, изомерных фенолпиромеллитинол или 3,3,7,7-тетракис(4-оксифенил)пиромеллитид и 3,3,5,5-тетракис(4-оксифенил)пиромеллитид с низким выходом 17 и 13% соответственно.

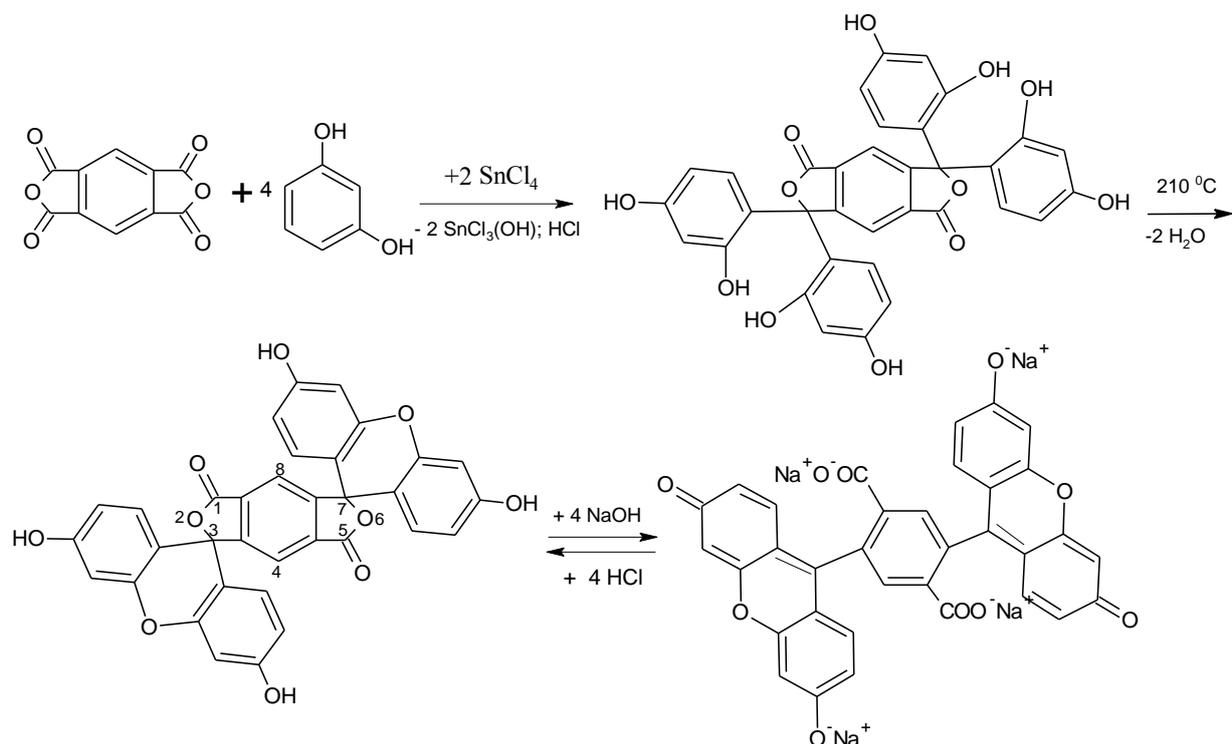
Целью настоящей работы является разработка методик ацилирования производных фенолов различного строения пиромеллитовым диангидридом с использованием четыреххлористого олова в качестве катализатора, исследование строения и свойств целевых продуктов синтеза.

Синтез резорцинпиромеллитина (РП) или 3,3,7,7-тетракис(4-окси-2,2'-оксифенил)пиромеллитид. Ацилирование проводят в расплаве резорцина при 120⁰С в течение 30 часов при следующем молярном соотношении реагентов: ПМДА: SnCl₄: резорцин = 1.0:2.5:5.0. Используют немецкую лабораторную установку фирмы «Hidolph», оборудованную стеклянным пятигорлым реактором на 500 мл, электрической регулируемой мешалкой, электронагревателем с платиновой термопарой и обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой. В реактор загружают 43.6 г (0.2 М) ПМДА, постепенно по каплям при перемешивании дозируют 58.4 мл SnCl₄ (130.25 г; 0.5 М)

SnCl_4 . В реакторе образуется ярко окрашенный фиолетовый комплекс. В реакционную смесь при перемешивании медленно дозируют при 25°C 110.1 г (1.0 М) резорцина, затем смесь нагревают до 120°C и выдерживают при интенсивном перемешивании в течение 15 часов. Повышают температуру в реакторе до 210°C , и выдерживают реакционную смесь при этой температуре в течение 15 часов. Выделение РП из реакционной смеси проводят путем его перевода в щелочном растворе в тетранатриевую соль, которая в сухом виде имеет коричневый цвет. В охлажденную до комнатной температуры реакционную смесь постепенно при перемешивании приливают 130 мл 20%-ного раствора NaOH , затем смесь нагревают до кипения и выдерживают 2.0 часа. Реакционную смесь охлаждают до комнатной температуры и отфильтровывают под вакуумом на воронке Бюхнера от нерастворимого осадка. Осадок на фильтре промывают 200 мл холодной дистиллированной воды. Фильтрат с интенсивной желтой флуоресценцией подкисляют концентрированной соляной кислотой до $\text{pH} = 3-4$, полученный раствор оставляют в холодильнике на сутки для выпадения осадка. Выпавший осадок отфильтровывают, сушат и перекристаллизовывают два раза из 50%-ного водно-спиртового раствора. Выход осадка – 101.4 г. Предполагают, что полученное вещество является смесью двух структурных изомеров РП: 3,3,7,7-тетраakis(4-окси-2,2'-оксидифенил)пиромеллитид и 3,3,5,5-тетраakis(4-окси-2,2'-оксидифенил)пиромеллитид.

Второй изомер имеет больший дипольный момент, что увеличивает его растворимость в полярных соединениях. Разделение изомеров осуществляют путем ацилирования РП. Осадок РП растворяют в 150 мл ледяной уксусной кислоты, приливают 56 мл пиридина (акцептор HCl) и осторожно дозируют при интенсивном перемешивании реакционной смеси 49.5 мл хлористого ацетила. Реакционную смесь нагревают до 115°C и выдерживают при кипении в течение одного часа, охлаждают сначала до комнатной температуры, а затем выдерживают в течение ночи в холодильнике при 15°C . Осадок отфильтровывают под вакуумом на воронке Бюхнера, промывают на фильтре холодным спиртом. Фильтрат разбавляют 100 мл воды, упаривают в 3 раза, охлаждают в течение суток в холодильнике. Осадок второго изомера 3,3,5,5-тетраakis(4-окси-2,2'-оксидифенил)пиромеллитид не образуется, что можно объяснить стерическими препятствиями мешающими синтезу этого изомера. Гидролиз ацетильного производного 3,3,7,7-тетраakis(4-окси-2,2'-оксидифенил)пиромеллитид проводят следующим образом. В реактор загружают ацетильное производное, приливают 150 мл 20%-ного водно-спиртового раствора NaOH (объемное соотношение

вода:спирт = 1:2) нагревают до кипения и выдерживают с обратным холодильником в течение 6 часов. По окончании реакции гидролиза раствор нейтрализуют 10%-ным



раствором соляной кислоты до pH = 4- 5. Реакционную смесь охлаждают сначала до комнатной температуры, а затем – в холодильнике. Осадок отфильтровывают под вакуумом, промывают на фильтре холодным этиловым спиртом, дважды перекристаллизовывают полученный 3,3,7,7-тетракис(3-метил-4-оксифенил)пиромеллитид из водно-спиртового раствора (1:1 по объему) и высушивают. Выход РП составляет 98,1 г (78,8% в расчете на ПМДА). Общая схема реакции приведена ниже:

1. Проведены поисковые исследования по синтезу пиромеллитовых индикаторов с использованием реакции конденсации ПМДА с фенолами различного строения. Подобраны оптимальные условия синтеза, с использованием в качестве катализаторов безводных хлоридов цинка и олова при температурах реакции от 120 до 210°C и временем контакта от 3 до 30 часов. Выход пиромеллитовых индикаторов составляет 20–80%.

2. Строение целевых продуктов синтезов доказано физико-химическими методами: элементным анализом, ТСХ, УФ-, ИК и ПМР-спектроскопией, ДСК, ВЭЖХ/МС.

3. Изучение свойств 3,3,7,7-тетраakis(4-окси-2,2'-оксидифенил)пиромеллотида и 3,3,7,7-тетраakis(3-метил-4-оксифенил)пиромеллотида позволяет рекомендовать их в качестве химических индикаторов в промысловых трассерных исследованиях нефтяных пластов.

Работа выполнена при поддержке Правительства Ханты-Мансийского автономного округа – Югры (приказ № 1234 от 11.08.2017 о конкурсе научных проектов в области фундаментальных и прикладных исследований) и в рамках Государственного задания Института нефтехимического синтеза РАН.

Литература

1. Соколовский Э.В., Соловьев Г.Б., Тренчиков Ю.И. Индикаторные методы изучения нефтегазаносных пластов. - М.: Недра, 1986. 360 с.
2. Nekhoroshev S.V., Nekhoroshev V.P., Poleshchuk O.K. et al. Rus. J. of Appl. Chem. 2015. Vol. 88. No. 4. P. 711.
3. Патент 2497860 (РФ).
4. Nekhoroshev S.V., Nekhoroshev V. P., Turov Yu.P. et al. J. of Anal.Chem.2010. Vol. 65. No. 10. P. 988.
5. Гаспарян А.К., Нехорошев С.В., Князев А.С. et al. Орбиталь. 2017. № 1. С. 1-6.
6. Сергеев В.А., Шитиков В.К., Ена А.Б. et al. Ж. орг. химии. 1984. Т. 20. Вып. 6. С. 1284.

НОВЫЕ ГЕТЕРОГЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ТАНДЕМНОГО ГИДРОФОРМИЛИРОВАНИЯ-ГИДРИРОВАНИЯ ОЛЕФИНОВ

Горбунов Д.Н., Ненашева М.В.

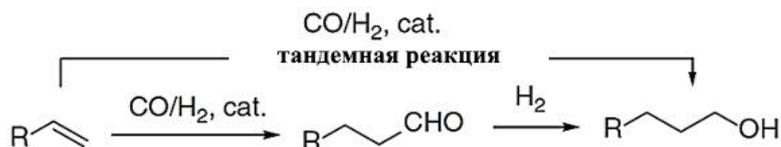
NEW HETEROGENEOUS CATALYSTS FOR TANDEM HYDROFORMYLATION-HYDROGENATION OF OLEFINS

Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова

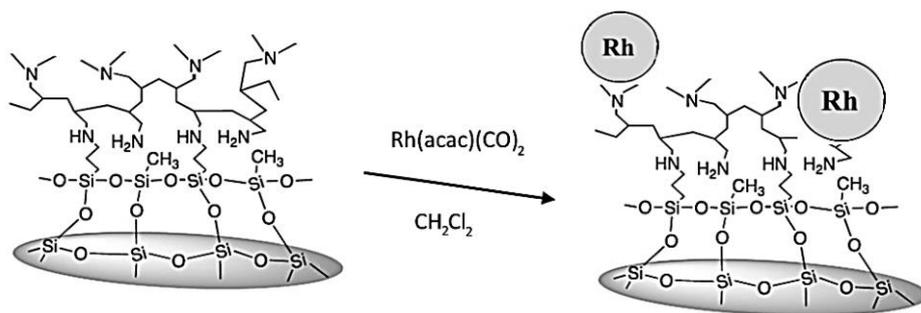
E-mail: suskab_91@mail.ru

Гидроформилирование олефинов – синтез альдегидов посредством взаимодействия алкенов с синтез-газом в присутствии комплексов переходных металлов – является одним из важнейших нефтехимических процессов. Реакция гидроформилирования перспективна с точки зрения возможности создания на ее основе тандемных процессов – многостадийных реакций, в результате которых образование новых связей и изменение структуры реагента происходит за один приём, исключая стадию выделения промежуточных продуктов. Одним из примеров таких реакций является тандемное гидроформилирование-гидрирование. Такой процесс позволяет в одну стадию получать из олефинов и синтез-газа спирты, ценные продукты нефтехимического синтеза. Кроме того, важным качеством для каталитических систем является возможность их энергоэкономичного отделения от продуктов реакции.

Целью данной работы является создание и исследование новых гетерогенных каталитических систем для тандемной реакции гидроформилирования-гидрирования:



Из литературных данных известно [1-2], что высокую активность в гидроформилировании-гидрировании непредельных соединений демонстрируют гомогенные каталитические системы, содержащие комплексы родия (I) и третичные амины. В данной работе предложен подход к созданию гетерогенных родиевых катализаторов, включающий иммобилизацию активных компонентов на твёрдом носителе – гибридном материале – силикагеле с закрепленным на поверхности полиаллиламином, имеющем достаточно высокую концентрацию атомов азота в своей структуре для координации и стабилизации родиевых комплексов:



На предварительно модифицированный метильными группами коммерчески доступный материал ВР-1 нанесен комплекс родия $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$. Ряд физико-химических методов анализа (РФЭС, ПЭМ, $\text{C}_3\text{N}_3\text{H}$ -элементный анализ) позволил установить состав и структуру полученного катализатора. Методом ICP AES установлено, что содержание родия в катализаторе составило 2.58% масс. При выполнении каталитических экспериментов по гидроформилированию-гидрированию в качестве модельного субстрата использовали октен-1. Катализатор демонстрирует высокую активность в тандемной реакции (выход спиртов C_9 до 90% после 12 часов реакции). Активность предложенного гетерогенного катализатора сохраняется в шести последовательных экспериментах.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-79-00143)

Литература

1. Cheung L. L. W, Vasapollo G., Apler H. *Advanced Synthesis & Catalysis*. 2012. Vol. 354. P. 2019.
2. Fuchs S., Lichte D., Dittmar M. et al. *ChemCatChem*. 2017. Vol. 9. P. 1436.

КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИОЛЕФИНОВ И ЦИКЛОГЕКСИЛОВЫХ ОЛИГОЭФИРОВ (МЕТ)АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

Gulieva I.M., Aliyeva R.V., Akhmedbekova S.F., Bagirova Sh.R.

COMPOSITES BASED ON POLYOLEFINS AND CYCLOHEXYL OLIGOESTERS OF (MET)ACRYLIC ACIDS

*Institute of Petrochemical Processes named after academician Y.H. Mammadaliyev of
Azerbaijan National Academy of Sciences, Baku.*

E-mail: gulievachem@gmail.com

It is known that cyclic (met)acrylates are mainly obtained from the esterification reaction of cyclic alcohols with the corresponding acids or from the unsaturated acids - cyclohexanol peresterification of (met)acrylic acid. Cyclic (met)acrylates and their oligomers (Ch(M)AO) are used in various fields, including binders, plasticizers, adhesives, etc. have a wide range of applications such as The production of such oligoethers and the preparation of various polymer composites based on them is still relevant today.

The presented work provides information on the synthesis of Ch(M)AO and the production of polyolefin composites based on them. Ch(M)AO synthesis was carried out on the esterification reactions of cyclohexanol with (met)acrylic acids in the presence of various sulfocationite catalysts. Sulfate derivatives of grafted polymers were used as new sulfocationite catalysts. The esterification reaction was carried out in a Dean-Stark apparatus. In order to prevent a reversible reaction from occurring, the released water was removed by using an azeotropic medium (benzene, toluene) at a temperature of 90-120°C, for 3 hours, with the addition of hydroquinone to prevent the polymerization reaction. The yield of the final product was 40-60% relative to the change in acid number. It should be noted that along with the esterification reaction, the oligomerization reaction also occurs. The resulting products are oily, sticky, viscous, i.e. oligomeric. Based on the IR-spectral analysis, it was determined that ChAO contains an intensive absorption band corresponding to the ester groups in the area of 1726 cm⁻¹. Absorption bands for free carboxyl, hydroxyl, and double bonds were not detected (fig. 1).

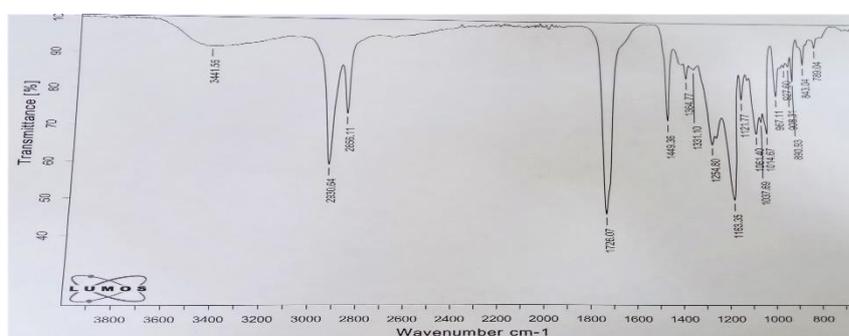


Fig. 1. IR spectrum of ThAO synthesized in presence of new sulfocationite.

This proves that the etherification is complete, and then the thermal oligomerization of the double bond in the ether.

Since the obtained products contained ether groups in a sufficient amount, they were proposed as plasticizers and compatibilizers for creating various polyolefin composites. Three-component composites based on polyolefins, paraffin and ThAO (40/50/10 mass%) were obtained by mixing in a melt mode and in various ratios. Based on IR-spectral analysis, it was determined that these composites contain absorption bands belonging to both primary polyolefins and oligoether (fig. 2).

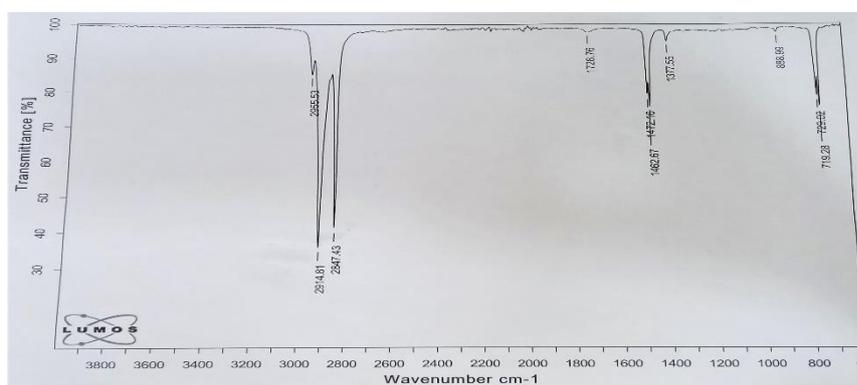


Fig. 2. IR spectrum of composite on based of polyethylene, paraffyn and Ch(M)AO.

Thus, it should be noted that due to the composition of the synthesized oligoesters, they can be used in combination with polymers, oligomers and various oil fractions. In the future, they will be used to functionalize various polymers, prepare oil compositions, as well as to obtain metal-polymer composites.

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ АЛКИЛФЕНОЛОВ НА ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ ПРИСАДОК ТИОФОСФИНАТНОГО ТИПА

Гамидова Д.Ш., Исаков Э.У., Гасанова Э.И., Гусейнова Н.Д., Мусаева М.Э.
INFLUENCE OF THE NATURE OF ALKYLPHENOLS ON THE FUNCTIONAL PROPERTIES OF POLYMER ADDITIVES OF THIOPHOSPHINATE TYPE

Институт химии присадок НАН Азербайджана им. академика А.М.Кулиева, г. Баку.

E-mail: c.hamidova@mail.ru, aki05@mail.ru

Известно, что создание смазочных масел, обладающих антикоррозионными, антиокислительными, нейтрализующими и другими полезными функциональными характеристиками, осуществляется добавлением к нефтяным маслам полифункциональных присадок, среди которых особое место занимают диолигоалкилтиофосфинаты металлов. Их получают взаимодействием различных олигомеров или соолигомеров α -олефинов с пентасульфидом фосфора с последующей нейтрализацией кислых продуктов реакции с оксидами (или гидроксидами) щелочноземельных металлов в присутствии промоторов и компонента, в качестве которого, в большинстве случаев, используют промышленные алкилфенолы с алкильными радикалами C_8 - C_{12} [1-2].

Нами исследованы влияние количества и природы алкилфенолов на качество получаемых присадок – диолигоалкилтиофосфинатов металлов.

Оптимальное значение щелочного числа диолигоалкилтиофосфинатов металлов (порядка 110-115 мгКОН/г) достигается при использовании 25% алкилфенолов в расчете на фосфоросернистых олигомеров или соолигомеров (рис. 1).

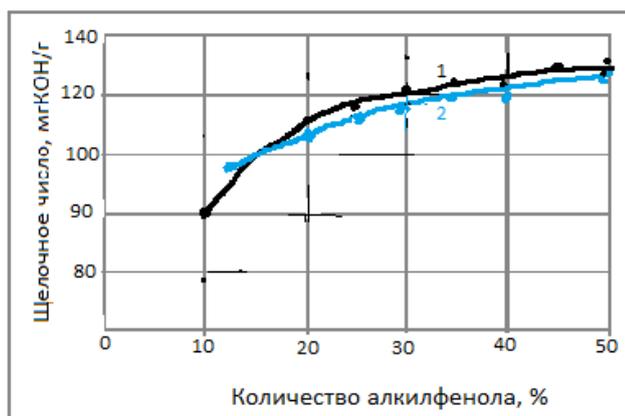


Рис. 1. Зависимость изменения щелочных чисел тиофосфинатов от количества алкилфенола (1 – алкил C_8 - C_{12} , 2 – алкил C_9)

Исследования показали, что существенное влияние на функциональности синтезированных присадок оказывает природа используемого в реакции в стадии нейтрализации алкилфенола. Результаты испытаний солей тиофосфиновой кислоты показывают, что с использованием моноалкилфенола (нонилфенола) взамен технического алкилфенола, представляющего собой смесь моно- и бисалкилфенолов, значительно улучшаются антиокислительные свойства масла (табл. 1).

Таблица 1. Антиокислительные свойства тиофосфинатных присадок на основе гексена-1 со стиролом с использованием (C₈-C₁₂)алкилфенола и нонилфенола в масле М-8

Оксид металла, взятый в стадии нейтрализации	(C ₈ -C ₁₂)алкилфенол		(C ₉)Нонилфенол	
	стабильность (по ИПО за 30 час) (масло М-8 + 5% присадка)			
	приращение вязкости окисленного масла, %	осадок в окисленном масле, %	приращение вязкости окисленного масла, %	осадок в окисленном масле, %
Оксид магния	40	3.28	27	0.40
Оксид кальция	48	3.76	36	0.57
Оксид цинка	67	2.95	38	0.38
Оксид молибдена(VI)	65	1.58	25	0.29

По-видимому, наличие свободного фенола в составе промышленного алкилфенола на основе полимердистиллята, приводит к ухудшению антиокислительных свойств присадок. С другой стороны, алкилфенол (нонилфенол) на основе тримера пропилена представляет собой 98.00–99.84% моноалкилфенолов, что сказывается на его реакционной способности и на качествах полученных присадок.

Литература

1. Кулиев А.М., Химия и технология присадок к маслам и топливам; Л.: Химия, 1985, 315 с.
2. Ахмедов А.И., Фарзалиев В.М., Алигулиев Р.М. Полимерные присадки и масла, Баку: Элм, 2000, 175 с.

**ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ПОЛИМЕРМЕТАЛЛИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА НА
КИСЛОТНЫЕ СВОЙСТВА ПРИРОДНОГО ЦЕОЛИТА И ЕГО
КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ ПРИ СИНТЕЗЕ ЭТБЭ**

¹Кадирбеков К.А., ¹Абдиусупов Г., ¹Югай О.К., ¹Серебрянская А.П., ¹Молдабаев М., ²Алимуханбетова М.М., ²Батырбаева А.

**STUDY OF THE INFLUENCE OF THE POLYMERMETALLIC COMPLEX
ON THE ACID PROPERTIES OF NATURAL ZEOLITE
AND ITS CATALYTIC ACTIVITY IN ETBE SYNTHESIS**

¹АО «Институт химических наук им. А.Б.Бектурова», Алматы, ул. Уалиханова, 106.

E-mail: kkairati@mail.ru

²Казахский национальный университет им. Аль-Фараби, г. Алматы, пр. аль-Фараби, 71

Известно, что каталитическая активность цеолитов связана с кислотными свойствами их поверхности. Декатионированные и деалюминированные цеолиты имеют брэнстедовскую и льюисовскую кислотности, что обуславливает их каталитические свойства. Влияние компонентов-модификаторов (полимера и металла) каталитически умной системы нанометалл/полимер/природный цеолит на его кислотные характеристики определены с применением метода ТПД NH₃. Результаты ТПД NH₃ катализаторов НКл, ПАК/НКл, Мо/ПАК/НКл представлены в табл. 1.

Таблица 1. Максимумы температуры десорбции аммиака с катализаторов НКл, полимер/НКл, Мо/ полимер /НКл

Катализатор	Температура максимума пиков, °С						∑ кол-во десорбированного NH ₃ , 10 ⁻⁴ мол./г кат-ра
	T ₁	T ₂	T ₃	T ₄	T ₅	T ₆	
НКл	125	-	-	-	-	545	8.21
полимер/НКл	120	180	260	400	520	575	12.72
Мо/полимер/НКл	115	-	-	420	530	640	7.83

Выявлено, что десорбция аммиака с исследуемых катализаторов происходит в интервале температур 115–64°С. Для катализатора НКл температуры максимума десорбции наблюдаются при низкой (125°С) и высокой (545°С) температуре. Модифицирование уже декатионированного минеральной кислотой природного цеолита полимером (1% полимер) приводят к смещению наблюдаемых пиков в сторону высоких температур и появлению ступенчатой кривой с максимумами при 575°С, 520°С, 260°С, 180°С и 120°С, что свидетельствуют, в общем, увеличении силы кислотных центров.

Наличие на поверхности полимер/НКл, дополнительно, наночастиц молибдена (Мо/полимер/НКл), получаемых путем нанесения гетерополикислоты PMo_{12} -ГПК на сложный носитель (полимер/НКл), отражается в спектре температуры десорбции аммиака появлением дополнительных пиков в области температур выше 573°C .

Если учесть, что в интервале температур $323\text{--}473\text{K}$ идет десорбция аммиака со слабых кислотных центров, а в интервале $473\text{--}573\text{K}$ средних и выше 573K – с наиболее сильных кислотных центров, то полученные результаты свидетельствуют о присутствии на катализаторе НКл средних и сильных по силе кислотных центров, на поверхности полимер/НКл – сильных, средних и слабых по силе кислотных центров. На Мо/полимер/НКл – сильные по силе кислотные центры преобладают над средним по силе кислотных центров.

Величины суммарного количества десорбированного аммиака с поверхностей катализаторов, которые составляют $8.21 \cdot 10^{-4}$, $12.72 \cdot 10^{-4}$ и $7.53 \cdot 10^{-4}$ моль/г катализатора, указывают на снижение прочности связи аммиака с поверхностью в ряду: Мо/полимер/НКл – НКл – полимер/НКл.

По ТПД данным по уравнению Поляни-Вигнера рассчитаны и сравнены энергии активации десорбции аммиака с каталитических систем НКл, полимер/НКл и Мо/полимер/НКл. Значения энергетических и кислотных характеристик термодесорбции аммиака с изученных систем показывают, что значение энергии активации десорбции аммиака со средних по силе кислотных центров катализатора НКл составляет 24.0 кДж/моль, а ее значение для сильных и слабых по силе кислотных центров катализатора полимер/НКл составляет 27 кДж/моль. При этом значение энергии активации десорбции аммиака со сильных по силе кислотных центров умной системы Мо/полимер/НКл колеблется в интервале $30\text{--}32$ кДж/моль.

Установлено, что в каждом этапе приготовления умной системы нанометалл-полимер/природный цеолит добавление в систему очередного компонента-модификатора приводит к удалению слабых, снижению доли средних и образованию сильных по силе льюисовских кислотных центров на ее поверхности.

Результаты проведенных экспериментов по изучению влияния сочетания металлических и полимерных компонентов на конверсию исходных веществ и на выход целевого продукта показали, что использования в качестве модификаторов Мо к увеличению выхода и росту селективности по целевому продукту ЭТБЭ, а увеличение содержания полимера на поверхности цеолита в два раза приводит к повышению выхода ЭТБЭ в четыре раза при оптимальной температуре.

В тоже время выходы ЭТБЭ в присутствии вышеуказанных каталитических системах в изученных интервалах температуры ниже, чем выход эфира на промышленном полимерном катализаторе. Предполагается, что часть сильных кислотных центров кислотоактивированного природного цеолита при нанесении полимерных компонентов, независимо от их природы, экранируются их пленками, а металлические частицы проникают в глубину пор природного цеолита и находятся в недоступных положениях для углеводородов. Видимо, для активации кислотных центров нанометалл/полимер/природный цеолит при проведении процесса алкилирования биоэтанола изобутиленом требуется более высокие интервалы температур.

НОВЫЙ ПОДХОД К АКТИВАЦИИ КОМПЛЕКСОВ Pd(0) ДЛЯ АДДИТИВНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НОРБОРНЕНА

Карпов Г.О., Бермешев М.В.

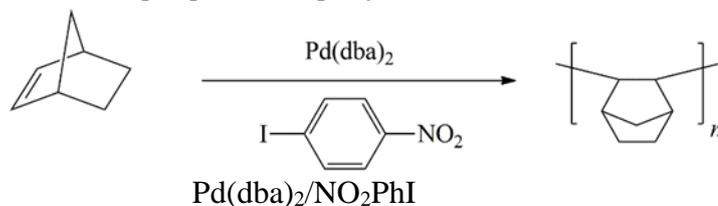
NOVEL APPROACH TO ACTIVATION OF Pd(0) COMPLEXES FOR NORBORNENE ADDITION POLYMERIZATION

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

E-mail: karpov@ips.ac.ru

Химия норборнена и его производных является предметом интереса для исследований в области органической химии, нефтехимии и химии высокомолекулярных соединений. Интерес к данному классу соединений обусловлен обширными возможностями для управления структурой полимеров на их основе. С использованием реакций Дильса-Альдера и других реакций циклоприсоединения возможно получение мономеров, содержащих заместители различной природы [1, 2]. Возможность полимеризации данного класса мономеров по трем различным механизмам позволяет получать полимеры с различным строением основной цепи и различными свойствами. Особый интерес представляют материалы на основе аддитивных полинорборненов, обладающих жесткими основными цепями, благодаря чему аддитивные полинорборнены обладают рядом привлекательных свойств по сравнению с метатезисными аналогами – высокой термической стабильностью, большим свободным объемом, низкой диэлектрической проницаемостью и др. [3]. Важной задачей в этой области является разработка эффективных доступных каталитических систем, использование которых позволит вовлечь в полимеризацию по аддитивной схеме новые классы мономеров норборненового ряда. Сегодня в исследовательской практике применяются каталитические системы на основе комплексов переходных металлов (Pd, Ni), активируемые с помощью металлоорганических сокатализаторов (B-, Al-органические соединения) [4]. Использование дорогостоящих и неустойчивых к действию кислорода и влаги воздуха металлоорганических соединений сдерживает коммерческий интерес к данному классу полимеров. Кроме того, активация с использованием металлоорганических сокатализаторов приводит к увеличенному содержанию остатков каталитической системы в полимере и, как следствие, ухудшению эксплуатационных свойств (например, прозрачности, что важно для микро- и оптоэлектроники). В связи с этим нами рассмотрен альтернативный подход к получению эффективных каталитических систем для аддитивной полимеризации норборнена, основанный на окислительном присоединении палладия к арилгалогенидам, который широко используется в органической химии (рис. 1).

Рис. 1. Полимеризация норборнена в присутствии каталитической системы



В данной работе впервые показана принципиальная возможность получения полинорборнена с использованием комплексов Pd(0), активированных 1-йод-4-нитробензолом. Исследована зависимость выходов реакции от мольного соотношения мономер/катализатор, а также Pd/активатор. Строение полимера подтверждено с помощью ^1H ЯМР-спектроскопии. Исследованы молекулярно-массовые характеристики полученных продуктов.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ №. МД-1818.2020.3.

Литература

1. Petrov V.A. , Davidson F. , Krusic P.J., et al. J Fluor Chem 2005. Vol. 12. P. 599–608.
2. Lautens M., Edwards L.G., Tam W., et al. J Am Chem Soc 1995. Vol. 117. P. 10276–10291.
3. Karpov G.O, Borisov I.L, Volkov A.V, et al. Polymers 2020. Vol. 12. P. 1–14.
4. Bermeshev M. V., Chapala P.P. Prog Polym Sci 2018. Vol. 84. P. 1–46.

СОВМЕСТНЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ФЕНОЛА И ЦИКЛОГЕКСАНОНА НА ОСНОВЕ БЕНЗОЛА

Кошель Г.Н., Курганова Е.А., Фролов А.С.

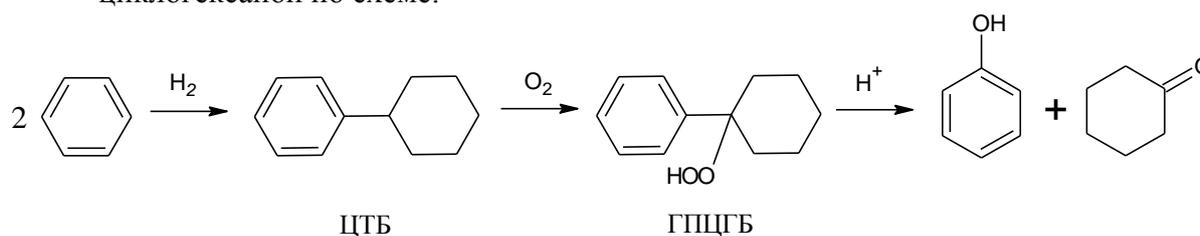
A JOINT METHOD FOR PRODUCING PHENOL AND CYCLOHEXANONE BASED ON BENZENE

Ярославский государственный технический университет, Ярославль

E-mail: koshelgn@ystu.ru

Фенол и циклогексанон – крупнотоннажные продукты нефтехимического синтеза, широко используются в различных отраслях народного хозяйства. Основное количество фенола и циклогексанона (ЦГОН) как у нас в стране, так и за рубежом производят кумольным методом и жидкофазным каталитическим окислением циклогексана (ЦГ) соответственно. Несмотря на хорошо отработанную технологию и значительный опыт эксплуатации эти процессы имеют ряд недостатков. К ним в первую очередь следует отнести тот факт, что образующийся в кумольном процессе ацетон не находит эквивалентного фенолу рынка сбыта, а при окислении циклогексана имеет место крайне низкая (4-5%) конверсия углеводорода при селективности образования кетона не более 80-85%. Устранить указанные выше недостатки призван разрабатываемый совместно с рядом отраслевых и академических институтов процесс совместного получения фенола и циклогексанона на основе бензола, который включает следующие стадии:

- гидродимеризацию бензола с образованием циклогексилбензола (ЦГБ)
- селективное жидкофазное окисление циклогексилбензола до *трет*-гидропероксида (*трет*-ГПЦГБ)
- кислотное разложение *трет*-гидропероксида циклогексилбензола в фенол и циклогексанон по схеме:



Анализ проведенных кинетических и технологических исследований всех стадий процесса позволил не только объяснить их механизм и ряд их специфических особенностей, но и определить оптимальные условия их проведения, характерной особенностью которых являются высокая конверсия исходных веществ и селективность образования целевых продуктов.

Таблица 1. Основные показатели процесса совместного получения фенола и циклогексанона

Стадия процесса	Температура, °С	Давление, атм	Время, час	Катализатор	Конверсия, %	Выход, %	
						ЦГБ	ЦГ
гидродимеризация бензола	175-195	Водород 35-40	2.0-2.5	Ni/W на Al/Si	30.0-35.0	75.0	20.0
окисление циклогексилбензола до гидропероксида	120-130	Кислород 1.0	3.0	<i>N</i> -ГФИ*	30.0-35.0	трет-ГПЦГБ 85.0-90.0	
кислотное разложение гидропероксида циклогексилбензола	30-50	1.0	0.5	H ₂ SO ₄	100.0	Фенол	ЦГОН
						99.5	75.0

**N*-ГФИ – *N*-гидроксифталимид

Очевидно, что гидродимеризация бензола может быть реализована на установке получения циклогексана гидрированием бензола, а окисление циклогексилбензола до гидропероксида и его кислотное разложение на кумольной.

Полученные результаты создают реальные предпосылки для дальнейшей опытно-конструкторской проработки предлагаемого процесса совместного получения фенола и циклогексанона из бензола.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОЛЮБИЛИЗИРУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ ДЕТЕРГЕНТОВ ИК-ФУРЬЕ СПЕКТРОСКОПИЕЙ

Лесин А.В.¹, Тонконогов Б.П.², Дунаев С.В.¹, Мамедова Т.А.¹

DEFINITION OF SOLUBILIZING ABILITY DETERGENTS BY FTIR

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

E-mail: lesinav@ips.ac.ru

² *РГУ нефти и газа (НИУ) И.М. Губкина, Москва*

В процессе эксплуатации двигателей внутреннего сгорания в моторных маслах может накапливаться заметное количество воды, которая попадает в масло в следствии различных причин: конденсации водяных паров, попадающих в картер с отработанными газами, нарушения герметичности охлаждающих систем и др.

Наличие воды в той или иной степени отражается на качестве масел и эффективности действия присадок, которые в конечном итоге разлагаются и выделяются из объема в осадок. Обводненное масло не может выполнять свои основные функции, что приводит к выводу из строя двигателя.

Для уменьшения негативного влияния воды, в моторные масла добавляются моюще-диспергирующие присадки или детергенты. Детергенты в отличие от присадок другого функционального назначения могут связывать воду (солубилизировать) и таким образом на определенное время удерживать ее в объеме масла.

Целью данной работы являлось отработка методики определения солубилизирующей способности детергентов. Калибровочным образцом при отработке методики было выбрано минеральное базовое масло И – 20 и наиболее распространенные и широко применяемые на российском рынке моюще-диспергирующие присадки.

Эффективность солубилизирующего действия детергентов оценивалась по способности удерживать воду в объеме масла, которая определялась с помощью ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье в соответствии с ASTM E 2412, в качестве измерительного прибора использовался автоматический FTIR спектрометр ERASPEC OIL.

В исследованиях использовались следующие детергенты: сульфаты кальция и натрия, алкилфеноляты и сукцинимиды. Определение солубилизирующей способности проводилось в базовом масле И-20 с заведомо известным содержанием воды 9 мас.%. Результаты определения солубилизирующей способности сульфатов и

алкилфенолята представлены в табл. 1 и результаты определения солубилизирующей способности сукцинимидов представлены в табл. 2.

Таблица 1. Результаты определения содержания воды в базовом масле И – 20 и базовом масле И – 20 с сульфонатными и алкилфенолятной присадками (2.6 мас.%)

Показатель	Чистое масло	Масло+ 9% воды	Масло + 2.6 мас.% присадки + 9 мас.% воды							Алкилфенолят
			Сульфонаты							
			1*	2*	3*	4*	5*	6*	7*	
Содержание воды, А/см	11.9	20.6	103.4	49.5	43.5	44.5	51.0	45.9	294.6	27.3

*Примечание: 1 – нейтральный сульфонат кальция; 2 – среднещелочной сульфонат кальция; 3 – высокощелочной сульфонат кальция; 4 - высокощелочной сульфонат кальция; 5 – сверхщелочной сульфонат кальция; 6 - сверхщелочной сульфонат кальция; 7 – нейтральный сульфонат натрия

Таблица 2. Результаты определения содержания воды в базовом масле И – 20 и базовом масле И – 20 с сукцинимидными присадками присадками (2.6 мас.%)

Показатель	Чистое масло	Масло+ 9% воды	Масло + 2.6 мас.% присадки + 9 мас.% воды						
			Сукцинимиды						
			1	2*	3*	4*	5*	6*	7*
Содержание воды, А/см	11.9	20.6	32.2	60.3	33	57.2	34.8	29.7	61.6

Примечание: 2 – сукцинимид на основе полиизобутилена со средней молекулярной массой 1000; 3 - сукцинимид со средней молекулярной массой 1300; 4 - сукцинимид на основе полиизобутилена со средней молекулярной массой 1300; 5 - сукцинимид со средней молекулярной массой 2300; 6 - сукцинимид на основе полиизобутилена со средней молекулярной массой 2300; 7 – борированный сукцинимид

Для более полного исследования солубилизирующей способности детергентов было проведено дополнительное исследование тем же содержанием воды, но с содержанием присадки 4.5 мас.%. Результаты исследования приведены в табл. 3 и табл. 4.

Таблица 3. Результаты определения содержания воды в базовом масле И – 20 и базовом масле И – 20 с сульфонатными и алкилфенолятной присадками (4.5 мас.%)

Показатель	Чистое масло	Масло+ 9% воды	Масло + 4.5 мас.% присадки + 9 мас.% воды							Алкилфенолят
			Сульфонаты							
			1*	2*	3*	4*	5*	6*	7*	
Содержание воды, А/см	11.9	20.6	153.3	72.5	61.1	62.3	70.4	62.2	460.4	49.8

*Примечание: 1 – нейтральный сульфонат кальция; 2 – среднещелочной сульфонат кальция; 3 – высокощелочной сульфонат кальция; 4 - высокощелочной сульфонат кальция; 5 – сверхщелочной сульфонат кальция; 6 - сверхщелочной сульфонат кальция; 7 – нейтральный сульфонат натрия

Таблица 2. Результаты определения содержания воды в базовом масле И – 20 и базовом масле И – 20 с сукцинимидными присадками присадками (4.5 мас.%)

Показатель	Чистое масло	Масло+ 9 % воды	Масло + 4.5 мас.% присадки + 9 мас.% воды						
			Сукцинимиды						
			1	2*	3*	4*	5*	6*	7*
Содержание воды, А/см	11.9	20.6	55.5	94.2	71.2	105.8	62.1	55.9	103.4

Примечание: 2 – сукцинимид на основе полиизобутилена со средней молекулярной массой 1000; 3 - сукцинимид со средней молекулярной массой 1300; 4 - сукцинимид на основе полиизобутилена со средней молекулярной массой 1300; 5 - сукцинимид со средней молекулярной массой 2300; 6 - сукцинимид на основе полиизобутилена со средней молекулярной массой 2300; 7 – борированный сукцинимид

Проведенные исследования показали, что метод ИК-Фурье спектроскопии может быть успешно использован для определения эффективности солюбилизирующего действия детергентов. Также необходимо отметить, что необходимы дополнительные исследования по определению чувствительности данного метода к более низкому содержанию воды и присадки.

ТЕРМИЧЕСКИЙ ПИРОЛИЗ БЕНЗИНОВЫХ ФРАКЦИЙ В ПРИСУТСТВИИ АЛЬФА-ОЛЕФИНОВ

Левин В.О., Потехин В.В.

STEAM CRACKING OF NAPHTHA IN THE PRESENCE OF ALPHA-OLEFINS

Санкт-Петербургский государственный технологический институт

(технический университет)

E-mail: levilevin@mail.ru

Дивинил (бутадиен-1,3) является одним из важнейших крупнотоннажных мономеров для производства широкого ассортимента продуктов нефтехимического и основного органического синтеза. Более 70% мирового производства дивинила приходится на процесс термического пиролиза прямогонных бензиновых фракций – нефти [1].

В мире отмечаются тенденции вовлечения в переработку легкого газового сырья, доля которого в сырьевом балансе установок пиролиза будет только увеличиваться. Это может привести к очевидному снижению выхода продуктов C_4 », в частности дивинила. В связи с этим возникает необходимость в поиске технологических решений по увеличению выхода данного мономера при переработке легких углеводородных фракций.

Исследование, проведенное в работе [2], термического пиролиза модельной системы н-гексан–гексен-1 показало влияние добавки α -олефина на выход этилена, пропилена и дивинила. Было установлено, что в зависимости от содержания гексена-1 в смеси выход дивинила может быть увеличен в 2-4 раза. Это дает основание рассматривать α -олефины (ряда C_6 - C_{10}), а также, возможно, другие олефинсодержащие фракции, образующиеся в различных нефтехимических процессах, в качестве регулятора выхода продуктов ряда C_4 при пиролизе углеводородного сырья.

Авторами были проведены исследования термического пиролиза бензиновых фракций газового конденсата – легкой и тяжелой нефти [3]. В качестве добавки использовали фракцию α -олефинов C_6 «Гексен-1», в которой, согласно спецификации, массовая доля линейных α -олефинов составляет не менее 98 мас%.

Пиролиз бензиновых фракций, содержащие 35-36 мол% α -олефинов C_6 , проводили на лабораторной установке с трубчатой печью-реактором проточного типа при температуре 850°C, условном времени контакта 0.2 с и массовом соотношении водяной пар:сырье=0.8:1.0. Для оценки влияния степени разбавления сырья водяным паром на выход и распределение продуктов были проведены дополнительные

эксперименты при массовом соотношении пар:сырье=1.0:1.0. Состав продуктов пиролиза приведен в таблице.

Таблица 1. Выход продуктов на пропущенное сырье термического пиролиза легкой и тяжелой нефти, содержащих фракцию α -олефинов C_6

Компонент	Легкая нефтя	Легкая нефтя + α -олефины C_6	Легкая нефтя + α -олефины C_6	Тяжелая нефтя	Тяжелая нефтя + α -олефины C_6	Тяжелая нефтя + α -олефины C_6
	Массовое соотношение пар:сырье					
	0.8:1.0		1.0:1.0	0.8:1.0		1.0:1.0
Этилен	24.6	26.1	28.0	20.9	22.8	25.3
Пропилен	15.0	17.2	20.1	14.6	17.0	17.5
Дивинил	3.4	9.3	10.0	4.0	8.9	9.5
Пирогаз	80.8	83.4	87.6	63.3	66.2	71.6
Пироконденсат	18.7	13.2	10.3	32.9	27.9	24.9
Кокс	0.5	3.2	2.1	1.3	5.4	3.2
Потери	-	0.2	-	2.5	0.5	0.3

Из данных, приведенных в табл. 1, видно, что в присутствии α -олефина меняется выход продуктов пиролиза. В случае пиролиза легкой нефти суммарный выход этилена, пропилена и дивинила в присутствии α -олефинов увеличивается на 15.1 мас% на пропущенное сырье. Для тяжелой нефти – на 12.8 мас%. Для бензиновых фракций, содержащих α -олефины, также наблюдается увеличение выхода дивинила в 2-3 раза. При пиролизе легкой нефти, так и тяжелой нефти в присутствии гексена=1 увеличение разбавления олефинсодержащего сырья водяным паром с 80 мас% до 100 мас% приводит к снижению коксообразования и увеличению выхода пирогаза, и мономеров: этилена, пропилена и дивинила, суммарно на 5.5 мас%.

Полученные результаты не являются исчерпывающими и предполагают дальнейшие исследования с целью поиска условий проведения процесса пиролиза легкой/тяжелой нефти газового конденсата, способствующих увеличению выхода и селективности целевых продуктов, снижению удельных энергозатрат.

Литература

1. ИТС-18-2019. Производство основных органических химических веществ.
2. Левин В. О., Васильева К. П., Потехин В. В. Журнал прикладной химии. 2020. Т. 93. № 5. С. 691.
3. Левин В. О., Потехин В. В., Потехин В. М., Холоднов В. А., Мешков А. В. Журнал прикладной химии. 2019. Т. 92. № 11. С. 1441.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТИЛЕН-AКТИВНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ N-2-КАРБАМИЛГУАНИДИНСУЛЬФАМИДОВ

Мамедова С.И.

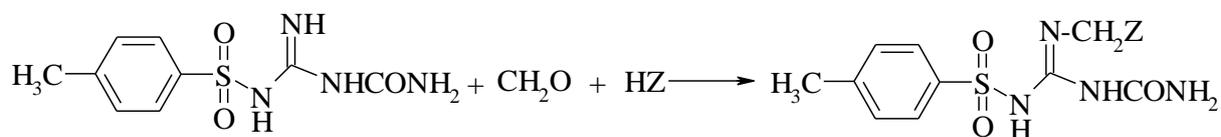
SYNTHESIS AND STUDY DERIVATIVES N-2-CARBAMYLGUANIDINESULPHAMIDE WITH ACTIVE METHYLENE

Институт химии присадок им. А.М. Кулиева Национальной АН Азербайджана
alximikseva@mail.ru

Среды производных сульфамидов гуанидинсульфамиды по высокой антибактериальной эффективности занимают особое место. Они применяются для лечения и дезинфекции под названием «сульгин».

Ранее нами были получены N-замещенные метиленактивные сульфамиды трехкомпонентной конденсацией арилсульфамидов с соединениями, содержащими активный водород, в присутствии формальдегида [1]. При исследовании реакции сульфонамидов с соединениями, содержащими сульфгидрильные и аминогруппы, в присутствии параформа и бензальдегида обнаружено, что выходы метиленасульфонамидов зависят от природы и строения исходных продуктов [2]. Исследования некоторых производных сульфонил-N-карбамилгуанидинсульфамидов показали их высокие антикоррозионные и трибологические свойства в смазочных маслах и смазках, а также антимикробную активность [3]. Исследована реакция гетероциклизации сульфамидов, содержащих гуанидин и карбонилгуанидин. Синтезированные соединения показали высокую антимикробную активность [4].

Учитывая ценные свойства гуанидинпроизводных, проведены широкие исследования по синтезу и изучению функциональных производных карбамилгуанидинсульфамидов. Выходы конечных продуктов составляют 57-89%:

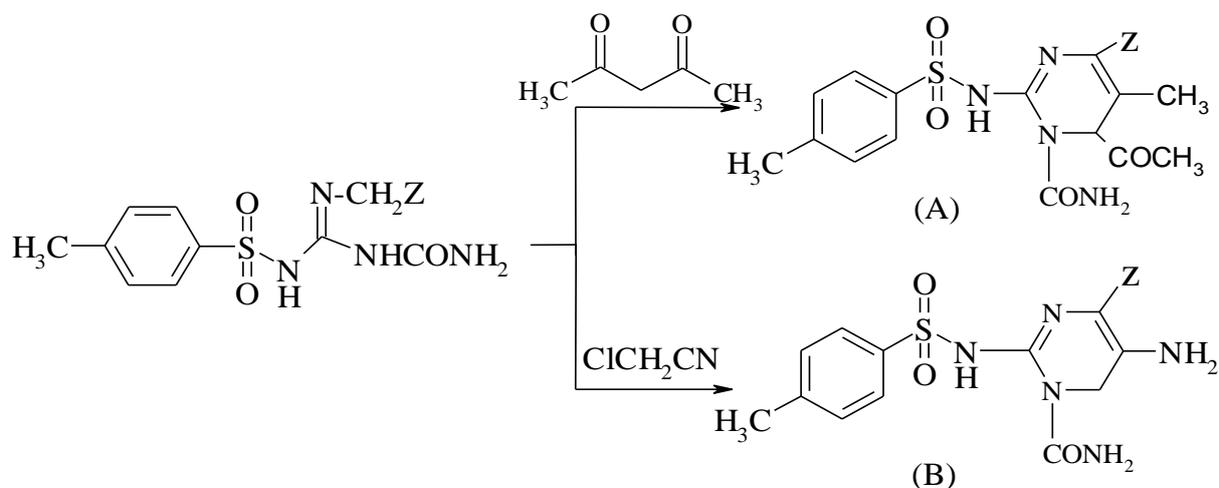


Z=NHCONHC₄H₉ (I); NHCSNH₂ (II); HN(CH₂CH₂)O (III); NH-CH₂-C₆H₅(IV)

Синтезированные соединения (I-IV), благодаря содержанию 1,3-диполярной группы, могут быть синтонами для синтеза гетарилсульфамидов. Влияние карбамильной группы на реакцию не было изучено.

Соединения (I, II) с диполярофилами легко образуют различные гетеросистемы. Реакция гетероциклизации проходит синхронно при кратковременном нагревании. N-метилена-(трет бутилкарбамино- или тиокарбамино)-4-метилфенилсульфонил-N-2-

карбамилгуанидины с ацетилацетоном и с хлорацетонитрилом образуют с высоким выходом замещенные пиримидинсульфамиды:



(A): Z=NHCONHC₄H₉ (V); NHCSNH₂ (VI)
 (B): Z=NHCONHC₄H₉ (VII); NHCSNH₂ (VIII)

Таблица 1. Физико-химические характеристики сульфамидов

Шифр соединений	Выход, %	T _{пл} , °C	Брутто-формула	Анализ, %	
				N	S
				найдено вычисл.	найдено вычисл.
1	2	3	4	5	6
I	83.70	318-320	C ₁₅ H ₂₄ N ₆ O ₄ S	<u>21.88</u> 20.80	<u>8.33</u> 8.40
II	89.60	209-212	C ₁₁ H ₁₆ N ₆ O ₃ S ₂	<u>24.42</u> 20.74	<u>18.60</u> 18.42
III	73.50	295-297	C ₁₄ H ₂₀ N ₅ O ₄ S	<u>19.77</u> 19.40	<u>9.04</u> 8.97
IV	56.80	282-285	C ₁₆ H ₁₉ N ₅ O ₃ S	<u>19.39</u> 19.32	<u>8.86</u> 8.68
V	70.60	238-240	C ₂₀ H ₂₇ N ₆ O ₅ S	<u>18.14</u> 18.10	<u>6.91</u> 6.48
VI	82.30	159-161	C ₁₆ H ₁₉ N ₆ O ₄ S ₂	<u>19.86</u> 19.77	<u>15.13</u> 15.06
VII	84.30	185-188	C ₁₇ H ₂₃ N ₇ O ₄ S	<u>23.27</u> 22.95	<u>7.60</u> 7.48
VIII	72.40	268-270	C ₁₃ H ₁₂ N ₇ O ₃ S ₂	<u>25.92</u> 25.87	<u>8.47</u> 8.38

Предыдущие наши исследования [5,6] производных сульфамидов показали их высокие антимикробные действия. Поэтому было проведено исследование синтезированных соединений в качестве бактерицидов.

Микробная загрузка во всех испытаниях составляла 1 млрд. микробных тел на 1 мл, из которой в каждую пробирку добавляли по одной капле. Высевы проводились через каждые 10, 20, 40, 60 минут воздействия. Полученные данные приведены в табл. 2. Как видно из данных табл. 2 соединение II, содержащий кроме N-2-карбамилгуанидинсульфамидного фрагмента N-метилентиокарбамида не эффективен против стафиликкока.

Таблица 2.

Тест культуры	Время экспозиции, мин.	Вещество			
		II	V	VI	VIII
St. aureus	10	---	---	---	---
	20	---	---	---	+
	40	---	+	+	+
	60	+	+	+	+
E.coli	10	---	---	---	+
	20	---	+	+	+
	40	+	+	+	+
	60	+	+	+	+

Однако, это соединение более эффективно против штамма брюшного тифа. Соединение V, VI и VIII, содержащего в пиримидиновый фрагмент, кроме сульфамидной показали высокую эффективность и против стафилококка, и брюшного тифа. Соединение VIII при 0.05% даже за 20 минут уничтожает штамма стафилококка, а брюшного тифа за 10 минут.

Литература

1. Мамедов С.А., Фарзалиев В.М., Ладохина Н.П. и др. Азерб. хим. журн. 2013. № 4. С. 40.
2. Мамедов С.А., Алиева Л.С., Ладохина Н.П. и др. Азерб. хим. журн. 2015. № 4. С. 98.
3. Мамедов С.А., Мамедова С.И., Ладохина Н.П. и др. Нефтехимия 2014. Том 54. № 3. С. 229.
4. Мамедова С.И. Журнал Universum: Химия и биология. 2019. Том 59. № 5. С.48.
5. Фарзалиев В.М., Мамедов С.А., Шахгельдиева Л.М., Ладохина Н.П. Аз. хим. журн. 2001. № 2. С. 20-22.
6. Фарзалиев В.М., Мамедов С.А., Шахгельдиева Л.М. Аз. хим. журн. 2001. № 1. С.7

**РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В ЭКСТРАКТАХ И АСФАЛЬТЕНАХ
ПОРОД ИЗ ДОМАНИКОВЫХ И ДОМАНИКОИДНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ
РОМАШКИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ**

Михайлова А.Н.¹, Каюкова Г.П.¹, Вахин А.В.², Гареев Б.И.²

**DISTRIBUTION OF MICROELEMENTS IN EXTRACTS AND ASPHALTENS OF
ROCKS FROM DOMANIC AND DOMANICOID DEPOSITS OF THE
ROMASHKINO OIL FIELD**

¹ *ИОФХ им. А.Е. Арбузова - обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ
РАН, Казань. E-mail: stasu07@mail.ru*

² *Казанский (Приволжский) Федеральный университет, Казань.*

Микроэлементный состав сланцев и нефтей различных осадочных бассейнов исследовался во многих работах [1-4], главным образом, с точки зрения геологии и геохимии. Металлы в нефти, в первую очередь, обусловлены исходным органическим веществом (ОВ), могут поступать в нефть из нефтемещающих пород, а также быть принесены с глубин по трещиноватым зонам в породах фундамента и осадочного чехла. В связи с разработкой доманиковых толщ и их высокой обогащенностью металлами, представляет интерес изучение распределения микроэлементов (МЭ) не только в составе извлекаемой из пород нефти и ее компонентах, но и в самих породах. Металлы создают много проблем при добыче и переработке тяжелого углеводородного сырья, например, отравляют катализаторы, и с точки зрения их влияния на экологию. При этом можно выделить и положительное их влияние на процессы разработки доманиковых толщ, в частности, возможности попутного извлечения из них ряда ценных промышленных металлов (V, Ni, Co, Mo и др.). Кроме того, не достаточно изучены возможности использования металлов в породах в качестве катализаторов превращения нефтяных УВ при интенсификации их добычи тепловыми методами.

Цель данной работы – выявление особенностей распределения микроэлементов в нефтяных экстрактах и асфальтенах из пород доманиковых и доманикоидных отложений Ромашкинского месторождения, отличающихся минеральным составом, содержанием свободных нефтяных углеводородов и керогена.

Объектами исследования служили два образца пород, отобранных из доманиковых отложений разных литолого-фациальных типов Ромашкинского месторождения. Один образец - из карбонатно-кремнистых семилукско-мендымских (доманиковых) отложений Березовской площади, из интервала глубин 1712.5-1718.5 м, с содержанием ОВ в породе - 11.70%, основная часть которого приходится на кероген [5]. Второй - из карбонатных доманикоидных отложений данково-лебедянского горизонта Зеленогорской площади из интервала глубин 1379-1385.5 м, с содержанием

ОВ – 1.05% [5]. Породы отличаются выходами нефтяных экстрактов: 1.91 и 0.63%, соответственно, и их групповым составом (рис. 1). Экстракт из доманикоидной породы Зеленогорской площади по групповому составу содержит больше насыщенных УВ (39.69% по сравнению с 21.72%) и меньше ароматических УВ (26.72 и 31.78%) и смол (17.56 и 29.21%), по сравнению с экстрактом из доманиковой породы Березовской площади. Различия в содержании асфальтенов не столь существенны - 16.03% и 12.00%. Однако в составе экстракта из доманиковой породы наряду с асфальтенами присутствует нерастворимая в толуоле фракция карбено-карбоидов (5.29%).

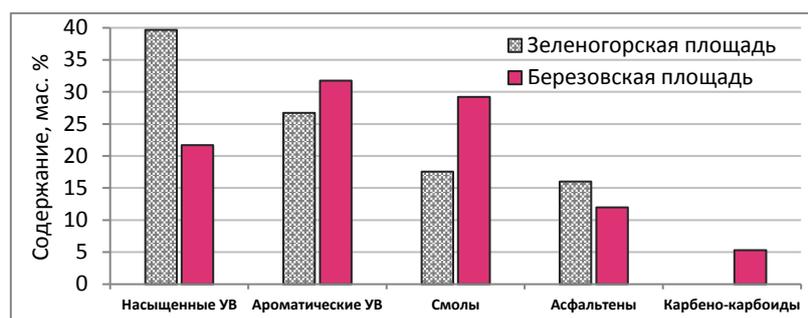


Рис.1. Диаграмма группового состава нефтяных экстрактов

Методом масс-спектрометрии на спектрометре с индуктивно связанной плазмой iCAP Qc (ThermoFisher Scientific, Германия) проведены исследования по распределению МЭ в исходных образцах пород, нефтяных экстрактах из пород и асфальтенах, дифференцированных по следующим группам [1]: биогенные (рис. 2), редкоземельные (рис. 3) и радиоактивные МЭ (рис. 3).

Биогенные МЭ. В доманиковой породе Березовской площади среди биогенных МЭ в наибольших концентрациях представлены Fe – 9142.6 ppm, V – 1412.3 ppm, Ti – 1057.2 ppm, Zn – 567.3 ppm, Ni – 307.6 ppm и Cu – 124.6 ppm (рис. 2а). В составе доманикоидной породы Зеленогорской площади биогенные МЭ представлены в меньших концентрациях, некоторые элементы (например, Li, Mo) отсутствуют. Отличается порода высоким содержанием Mn (1953.0 ppm) и Fe (635.8 ppm).

В экстрактах, как и в типичных нефтях, среди биогенных МЭ преобладают V и Ni (рис. 2а). Экстракт из доманиковой породы Березовской площади отличается более высокими концентрациями данных МЭ, по сравнению с доманикоидной породой: V – 1820.4 и 140.2 ppm, соответственно; Ni – 310.5 и 61.0 ppm. Согласно [3], экстракты из пород характеризуются как нефти ванадиевого типа с отношением $V/Ni > 1$. Относительно низкое содержание V и Ni в экстракте из доманикоидной породы, согласно [4], является проявлением процессов вертикальной миграции. Помимо V и Ni в

экстрактах среди биогенных МЭ с концентрацией более 1 ppm содержатся Fe, Cr, Co, Cu, Zn, Li, Ba. Экстракт из породы Зеленогорской площади отличается более высокими концентрациями Fe (57.7 по сравнению с 14.7 ppm) и Cu (8.6 и 2.7 ppm). В экстракте из доманиковой породы, в отличие от доманикоидной, присутствует Ti (0.9 ppm).

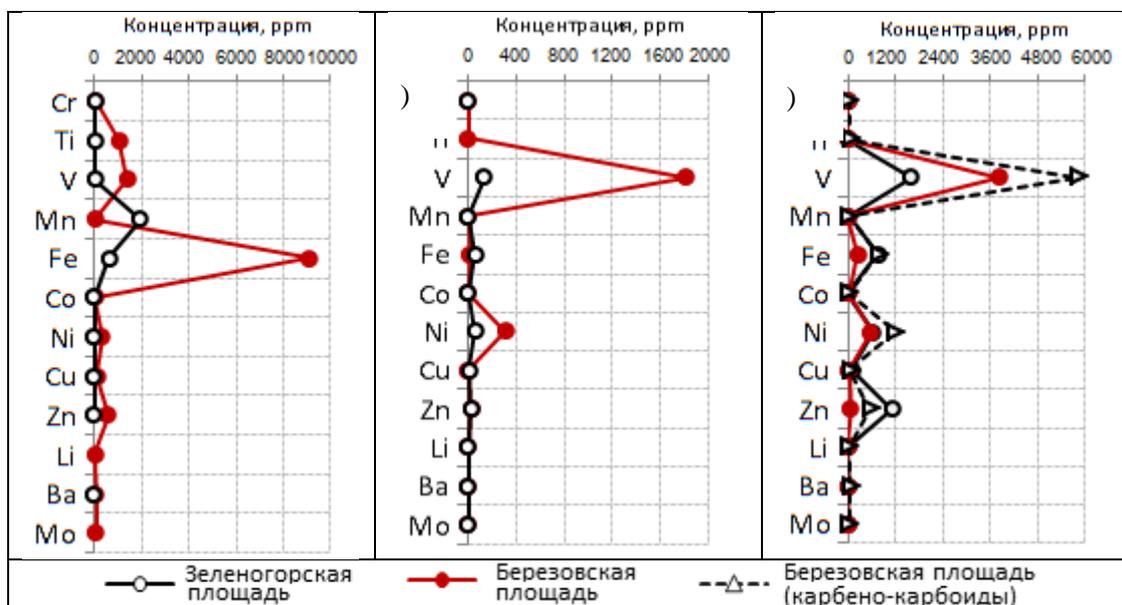


Рис. 2. Диаграммы распределения биогенных МЭ в породах (а), экстрактах (б) и асфальтенах (в) из доманиковых и доманикоидных отложений

В асфальтенах присутствуют те же биогенные МЭ, что и в нефтяных экстрактах, но в больших концентрациях (рис. 2в): V – 3831.9 ppm из породы Березовской площади и 1602.6 ppm из породы Зеленогорской площади, Ni – 591.9 и 638.2 ppm, соответственно, Fe – 247.0 и 755.8 ppm. Асфальтены из породы Зеленогорской площади отличаются высокой концентрацией Zn – 1115.3 ppm и Cu – 104.6 ppm по сравнению с асфальтенами из породы Березовской площади. В карбено-карбоидах из доманиковой породы, в отличие от асфальтенов, более высокие концентрации V (5844.3 ppm), Ni (1203.6 ppm), Fe (773.9 ppm), Zn (561.2 ppm).

Радиоактивные МЭ. В высоких концентрациях в породе Березовской площади содержатся и радиоактивные МЭ (рис. 3а) - Sr (219.5 ppm), Zr (58.4 ppm), Rb (31.9 ppm), U (29.9 ppm), Pb (11.0 ppm). В породе Зеленогорской площади содержание Sr также высокое – 143.0 ppm, что согласно [6] связано с высоким содержанием в ней кальцита, так как ионный радиус Sr и Ca близки, что позволяет Sr входить в структуру кальцита на стадии седиментации. Концентрации остальные радиоактивных МЭ не превышают 0.8 ppm. В экстрактах, независимо от типа пород, концентрация радиоактивных МЭ не превышает 1.3 ppm (рис. 2б).

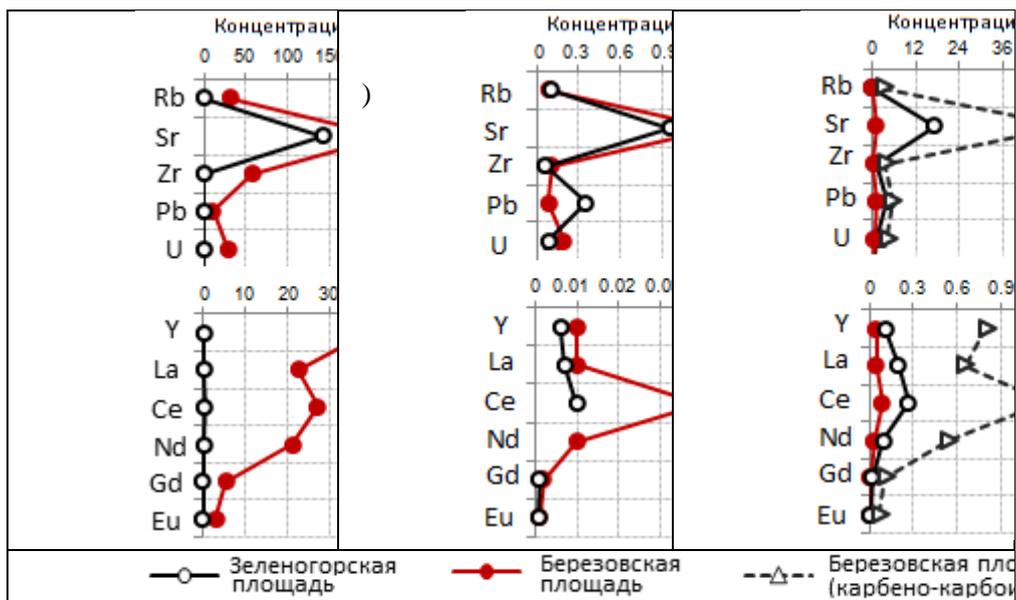


Рис. 3. Диаграммы распределения радиоактивных (Rb, Sr, Zr, Pb, U) и редкоземельных (Y, La, Ce, Nd, Gd, Eu) МЭ в доманиковых и доманикоидных породах (а), нефтяных экстрактах (б) и асфальтенах (в)

В асфальтенах, в отличие от экстрактов, зафиксированы более высокие концентрации данной группы МЭ: Sr – 17.2 ppm из породы Зеленогорской площади и 1.2 ppm из породы Березовской площади; Pb – 4.1 и 1.0 ppm, соответственно. Наибольшим содержанием радиоактивных МЭ отличаются карбено-карбоиды из породы Березовской площади: Sr – 53.6 ppm, Pb – 5.6 ppm, U – 4.1 ppm, Zr – 3.6 ppm и Rb – 3.1 ppm, которые, возможно, экстрагируются из породы.

Редкоземельные МЭ. Концентрация редкоземельных (РЗЭ) в породе Березовской площади в десятки раз выше по сравнению с породой Зеленогорской площади (рис. 3а). Наибольшие концентрации в породах приходятся на Y (39.6 и 0.2 ppm), Ce (27.2 и 0.5 ppm), La (22.8 и 0.3 ppm). В экстрактах и асфальтенах их концентрации намного ниже и не превышают значений 0.04 и 0.3 ppm, соответственно (рис. 3б и 3в).

Представляет интерес группа элементов Ge, Ga, As, Se, Cd, Sb, Tl, Bi, которые, по мнению авторов [1], относятся к группе высоколетучих халькофильных элементов, и представляет интерес для изучения окислительно-восстановительных условий формирования отложений и используется для идентификации глубинных подтоков. Порода Березовской площади, по сравнению с породой Зеленогорской площади, отличается присутствием данной группы МЭ (рис. 4а), наличие которых указывает на преимущественно восстановительные условия формирования карбонатно-кремнистых

доманиковых отложений, а также на возможный привнос в них МЭ из глубинных гидротермальных флюидов.

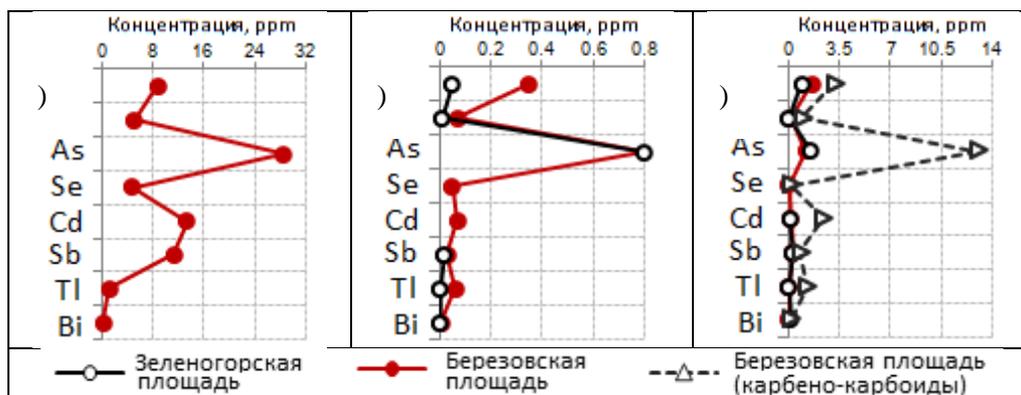


Рис. 4. Диаграммы распределения высоколетучих халькофильных МЭ в доманиковых и доманикоидных породах (а), нефтяных экстрактах (б) и асфальтенах (в)

Таким образом, изучение распределения МЭ в разных типах пород, отобранных из карбонатно-кремнистых отложений Березовской площади и карбонатных отложений Зеленогорской площади Ромашкинского месторождения, показало, что в нефтяных экстрактах и асфальтенах, а также в самих нефтемещающих породах, присутствует широкий ряд биогенных, редкоземельных и радиоактивных МЭ. Но распределение в них МЭ крайне не однородно. Доманиковая порода Березовской площади характеризуется высокими концентрациями биогенных и радиоактивных МЭ, в отличие от доманикоидной породы, в которой данные группы МЭ представлены в меньших концентрациях, часть из них вообще отсутствует. Нефтяные экстракты и асфальтены существенно отличаются по содержанию V, Ni, Fe, Cu, Zn, Sr и близки по концентрациям редкоземельных МЭ.

Исследование показало важность изучения распределения МЭ как в породах, так и в нефтяных экстрактах и асфальтенах. МЭ могут служить индикаторами протекания различных геохимических процессов, являться сырьем ценных металлов, оказывать влияние на процессы добычи и переработки нефти и знание их содержания в нефтяных объектах позволит исключить негативное их влияние на окружающую среду.

Литература

1. Готтих Р. П., Писоцкий Б. И., Плотникова И.Н. Георесурсы. 2012. № 5 (47). С. 24.
2. Xu J., Cheng B., Deng Q, Liang Y. et. al. Acta Geochimica. 2018. Vol. 37. P. 886.
3. Пунанова С. А. Геохимия. 2014. №1. С. 64.
4. Пунанова С. А., Родкин М. В. Экспозиция нефть газ. 2018. №6 (66). С. 16.
5. Kayukova G. P., Mikhailova A. N. et. al. Petroleum Chemistry. 2019. Vol. 59 (10). P 1124.
6. Swart P.K. Sedimentology. 2015. Vol. 62. (5). P. 1233.

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПЕРЕРАБОТКИ МЕТИЛАРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ НЕФТИ

Михайловская Т.П., Воробьев П.Б., Кадирбеков К.А., Курмакызы Р.
**CATALYTIC PROCESSES FOR THE PROCESSING OF METHYLAROMATIC OIL
HYDROCARBONS**

АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова», г. Алматы, Казахстан

E-mail: tanya2855@mail.ru

По своей ценности в качестве исходных веществ для органического синтеза ароматические углеводороды, в т.ч. толуол, занимают второе место после олефинов. Главным источником ароматических углеводородов являются процессы ароматизации ископаемого сырья, а именно пиролиз и риформинг нефтепродуктов и коксование каменного угля [1].

На сегодняшний день отсутствуют гетерогенные каталитические системы, обладающие достаточно высокой селективностью по бензальдегиду и бензойной кислоте и пригодные для применения в промышленности. Поэтому разработка процессов и катализаторов парофазного окисления толуола с целью получения упомянутых продуктов является актуальной.

Другой важный продукт, получаемый окислительным аммонолизом толуола, - бензонитрил - используется как сырье в производстве гуанамино-формальдегидных смол, а также применяется в качестве азеотропного агента при разделении смеси нафталина с алкилнафталинами и как растворитель в органическом синтезе.

В АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова» проводятся фундаментальные исследования в области каталитической переработки ароматических углеводородов в винил-, кислород- и азотсодержащие функциональные производные бензола, которые являются ценными мономерами для производства полимеров различного назначения. Цель данной работы состояла в исследовании каталитических свойств оксидного ванадийциркониевого катализатора в процессе парофазного окисления и окислительного аммонолиза толуола.

Выявлены условия проведения реакции, обеспечивающие селективное окисление толуола в бензойную кислоту и показано, что при окислении толуола на бинарном ванадий-цирконийоксидном катализаторе бензойная кислота может быть получена с выходом 50-52% от теоретически возможного в расчете на поданный толуол при температуре 300°C.

Этот же катализатор был испытан нами и в окислительном аммонолизе толуола. Показано, что данный катализатор проявил достаточно высокую активность в изучаемом

процессе: конверсия толуола была полной при температуре 350°C. При подаче исходных реагентов с мольным соотношением толуол:O₂:NH₃:H₂O=1:22:14:93 бензонитрил образуется с наибольшей селективностью (75-80%) при температуре 300-320°C, а при подаче 1200 л воздуха на 1 катализатора в час (мольное соотношение толуол:O₂:NH₃:H₂O=1:45:14:33) селективность его образования составила 87-90% при температуре 320-330°C.

Известно [2], что в условиях парофазного каталитического окислительного аммонолиза бензойная кислота превращается в бензонитрил с низкой селективностью, в отличие от бензальдегида. Причиной этого является превалирование реакций декарбоксилирования на стадиях, предшествующих формированию цианогруппы. Полученные нами результаты свидетельствуют о том, что, вероятно, на изученном нами катализаторе формирование нитрильной группы из метильного заместителя толуола протекает через стадию бензальдегида, которая предшествует стадии бензойной кислоты.

В ИХН под руководством академика НАН РК Б.В. Суворова разработан и испытан в лабораторных условиях ряд катализаторов окислительного аммонолиза п-ксилола, позволяющих получать терефталонитрил с выходом до 83 мол.% [2]. Гидрированием терефталонитрила получают п-ксилилендиамин, а на его основе – термостойкие полимеры [3].

Таким образом, наши опыты показали, что каталитические процессы окисления и окислительного аммонолиза метилбензолов, осуществляемые на проточных установках с металлическим реактором, моделирующим один элемент промышленного многотрубчатого реактора, могут составить конкуренцию аналогичным жидкофазным процессам.

Литература

1. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. М.: Химия, 1981. 608 с.
2. Суворов Б.В. Окислительный аммонолиз органических соединений. Алма-Ата: Наука, 1971, 194 с.
3. Абильдин Т.С., Жубанов Б.А., Бижан Н.Б., Жубанов К.А., Кравцова В.Д. Термостойкие полимеры на основе п-ксилилендиамина // Новости науки Казахстана. 2004. Вып.3(82). С. 30-34.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ И АНАЛИЗ ВАНАДИЛПОРФИРИНОВ ИЗ ТЯЖЕЛОГО НЕФТЯНОГО ОСТАТКА

Милордов Д.В., Миронов Н.А., Якубова С.Г., Абилова Г.Р., Тазеева Э.Г., Якубов М.Р.

EXTRACTION AND ANALYSIS OF VANADYL PORPHYRINS FROM HEAVY OIL RESIDUES

ИОФХ им. А.Е. Арбузова - обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, Казань

E-mail: milordoff@ya.ru

Тяжелые нефтяные остатки характеризуются высоким содержанием смолисто-асфальтеновых веществ, в которых концентрируются гетероатомы, а также металлы, в первую очередь ванадий и никель. Значительная часть ванадия и никеля находятся в нефти в виде металлопорфириновых комплексов, представленные шестью основными типами (этио, ДФЭП, ди-ДФЭП, родо-этио, родо-ДФЭП, родо-ди-ДФЭП) [1]. Высокое содержание металлопорфириновых комплексов приводит к различным проблемам при переработке тяжелого нефтяного сырья [2]. Для снижения концентрации ванадия и никеля в тяжелых нефтяных остатках используются различные методы демеаллизации. Разработка эффективных методов извлечения нефтяных металлопорфиринов из тяжелых нефтяных остатков с целью их последующего применения в химической промышленности может способствовать повышению эффективности нефтепереработки.

В данной работе на основе разработанного нами метода [3, 4], проведено выделение спектрально чистых ванадилпорфиринов из смол и асфальтенов вакуумного остатка (гудрон). Основным отличием данного метода от других широко применимых для этой цели других хроматографических методов очистки нефтяных ванадилпорфиринов является использование сульфокатионита в качестве неподвижной фазы для финальной стадии очистки. При сравнении смол и асфальтенов в качестве сырья для извлечения ванадилпорфиринов показано, что асфальтены являются более перспективным объектом, поскольку в данном случае обеспечивается возможность более эффективного предварительного концентрирования ванадилпорфиринов в первичном экстракте. Кроме того, при помощи масс-спектрометрии МАЛДИ и высокоэффективной жидкостной хроматографии установлено, что ванадилпорфирины, полученные с помощью сульфокатионита из асфальтенов и смол отдельного объекта, отличаются групповым составом. Так в смолах по сравнению с асфальтенами фиксируется более высокая доля ванадилпорфиринов родо-типа и уменьшение доли этио- и ДФЭП-типа. Предложенный подход к очистке ванадилпорфиринов может успешно комбинироваться с традиционными схемами нефтепереработки или

облагораживания тяжелого нефтяного сырья, особенно в тех случаях, где используется процесс деасфальтизации. Асфальтены в данном случае являются сырьем для получения первичного экстракта металлопорфиринов, а также асфальтенового сульфокатионита. Таким образом, при выделении металлопорфиринов из тяжелого нефтяного сырья повышается глубина переработки нефти.

Работа выполнена за счет средств Российского Научного Фонда (Соглашение № 19-13-00089).

Литература

1. Zhao X. Structure and Bonding. 2015. Vol. 119. P. 193.
2. Wormsbecher R.F., Peters A.W., Maselli J.M. Journal of Catalysis. 1986. Vol. 100. P. 130.
3. Mironov N.A., Sinyashin K.O., Abilova, G. R. et al. Russ. Chem. Bull. 2017. Vol. 66. P. 1450.
4. Mironov N.A., Abilova G.R., Borisova Y.Y. et al. Energy & Fuels. 2018. Vol. 32. P. 12435.

ЦИКЛОАЛКИЛФЕНИЛФОСФИТЫ – ИНГИБИТОРЫ ТЕРМООКИСЛЕНИЯ К ДИЗЕЛЬНОМУ ТОПЛИВУ

Расулов Ч.К., Салманова Ч.К., Ахмедбекова С.Ф., Нагиева М.В.
CYCLOALKYLPHENYLPHOSPHITES – INHIBITORS OF THERMAL
OXIDATION OF DIESEL FUEL

Институт Нефтехимических процессов им. Ю.Мамедалиева НАНА, г.Баку

E-mail: mehri.nagieva@mail.ru

Нефтяные масла, топлива, как и многие нефтепродукты различного назначения при эксплуатации, транспортировке, хранении, часто подвергаются термо- и фотоокислительному старению, при этом изменяются их физико-химические характеристики, ухудшаются свойства, снижаются сроки их службы.

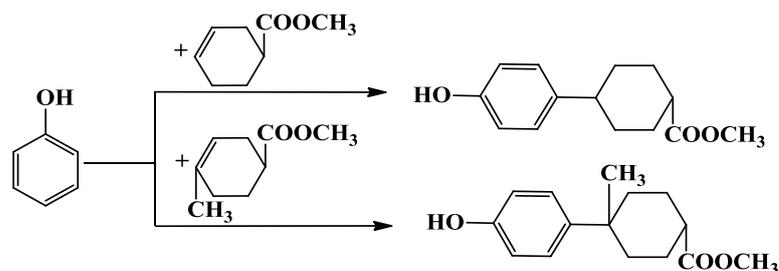
В стандартах на нефтепродукты рассматриваются показатели термоокислительной стабильности (ГОСТ 23175-78, ГОСТ 981-55). Однако определение термоокислительной стабильности является трудоемким, многостадийным, малопроизводительным методом. Одним из наиболее простых и чувствительных экспрессных методов определения термо- и фототермоокислительной стабильности нефтепродуктов является метод хемиллюминесценции (ХЛ), применяемый в широком интервале температур [1,2].

Способность ряда органических соединений разлагать органические гидроперекиси без образования свободных радикалов является несомненной предпосылкой того, что они могут быть использованы в смеси с ингибиторами свободных радикалов как термостабилизаторы для полиолефинов, антиоксидантов смазочных масел и топлив. К этому классу антиоксидантов относятся производные пространственно-затрудненные фенолы, содержащие в структуре различные фрагменты [3,4].

В настоящей работе методом ХЛ проведены исследования фотоокисления дизельного топлива с температурой кипения 180-360°C до и после ингибирования производными циклоалкилфенилфосфитов.

Получение целевых циклоалкилфенилфосфитов проводилось в две стадии. В первой стадии получали циклоалкилфенолы, во второй стадии полученные соединения подвергали реакции фосфитирования треххлористым фосфором.

Взаимодействие фенола с метиловыми эфирами в присутствии катализатора КУ-23 (I стадия) протекает с образованием *n*-замещенного фенола:



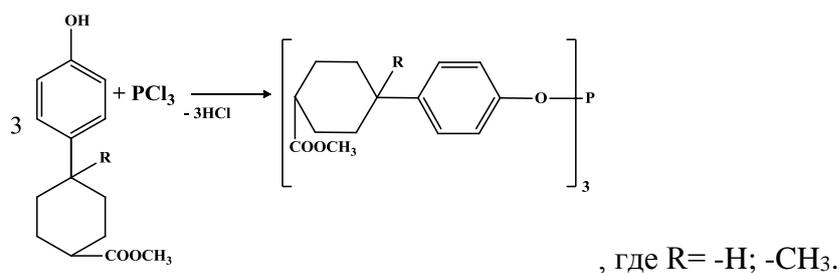
Выделенные продукты реакции охарактеризованы: определены физико-химические показатели и подтверждены структурные формулы.

Таблица 1. Физико-химические характеристики полученных *n*-замещённых фенолов

Структурная формула	Т _{кип.} при 5 мм рт.ст., °С	η_D^{20}	ρ_4^{40}	Мол. масса	Вычислено, %	
					Найдено, %	
					С	Н
	166-168	1.4920	1.0040	234	$\frac{71.7}{71.3}$	$\frac{7.6}{7.4}$
	175-177	1.4990	1.0338	248	$\frac{72.5}{72.0}$	$\frac{8.0}{8.2}$

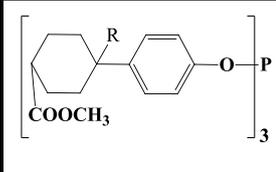
При исследовании реакции циклоалкилирования фенола метиловыми эфирами циклогексенкарбоновой кислоты в присутствии катализатора КУ-23 установлено, что при температуре 120°С, продолжительности реакции 4-4.5 ч, мольном соотношении фенола к эфиру 1:1 моль/моль и количестве катализатора 10% выход метилового эфира 4-(4-гидроксифенил)-циклогексан карбоновой кислоты и метилового эфира 4-(4-гидроксифенил)-4'-метилциклогексан карбоновой кислоты составляют 68.4 и 73.6%, соответственно, от теории на взятый фенол, а селективность — 89.5 и 93.3 % по целевому продукту.

Реакцию фосфитирования (II стадия) проводили на лабораторной установке периодического действия в жидкой фазе при атмосферном давлении.



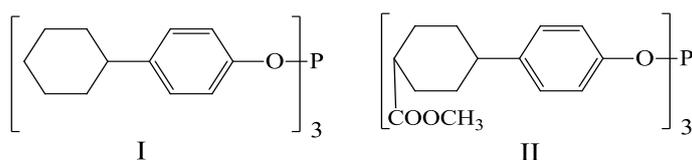
В результате фосфитирования были получены три[метилловые эфиры 4(циклогексан- и 4-метилциклогексанкарбоновых кислот)- оксифенил] фосфиты, выходы целевых продуктов составили 82.7 и 85.6%, соответственно, от теории на взятый эфир.

Таблица 2. Физико-химические показатели три[метилловых эфиров 4(циклогексан- и 4-метилциклогексанкарбоновых кислот)- оксифенил] фосфитов

	T_{кип.} при 5 мм рт.ст., °C	η_D^{20}	ρ_4^{40}	Мол. масса	Вычислено, %	
					Найдено, %	
					С	Н
R = -H	321-327	1.5817	0.0913	730	$\frac{69.0}{68.6}$	$\frac{7.0}{6.3}$
R = -CH ₃	328-332	1.5906	0.1750	772	$\frac{70.0}{69.4}$	$\frac{7.4}{6.8}$

Синтезированные фосфиты были использованы в качестве ингибиторов к дизельному топливу.

В настоящей работе в качестве ингибиторов использованы производные фосфита: три[пара-(циклогексил)-фенил]-фосфит (I) и три[4-(4- метилловый эфир циклогексан карбоновой кислоты) оксифенил] фосфит (II). Ингибиторы добавляли в дизельное топливо в количестве 0.5 мас.%. Эти фосфиты являются нетоксичными и разрешены для применения в полимерах, контактирующих с пищевыми продуктами.



Мерой антиокислительной активности ингибиторов является степень тушения ими ХЛ.

Эффективности ингибиторов оценивали по отношению площади под кривыми ТХЛ (термохемилюминесценция).

На рис. 1 представлены кривые ТХЛ дизельного топлива до и после добавления ингибиторов I и II. Как видно из рис. в интервале температур 20-220°C происходит непрерывный рост интенсивности ТХЛ дизельного топлива с минимумом при 216°C (кривая 1). Однако после добавления ингибиторов I и II в дизельное топливо уменьшается интенсивность ТХЛ (кривые 2 и 3). При этом влияние ингибитора I носит

немонотонный характер. При температурах 167 и 216°C наблюдаются минимумы на кривой ТХЛ (кривая 2). Эффективности действия ингибитора I составляет 2.632. Действие ингибитора II на эффективность ТХЛ (кривая 3) существенно увеличивается по сравнению с ингибитором I и составляет 12.597.

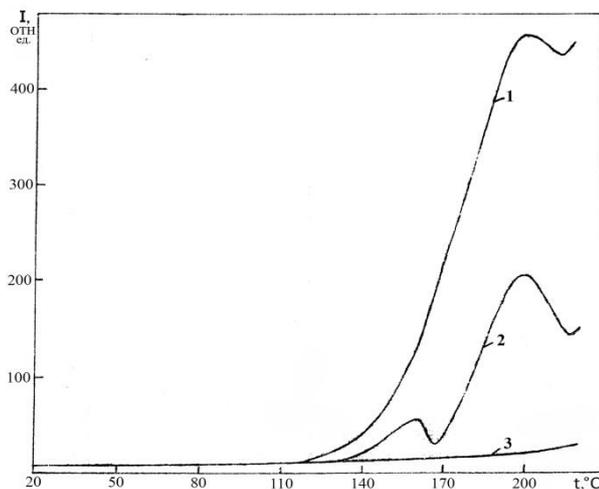
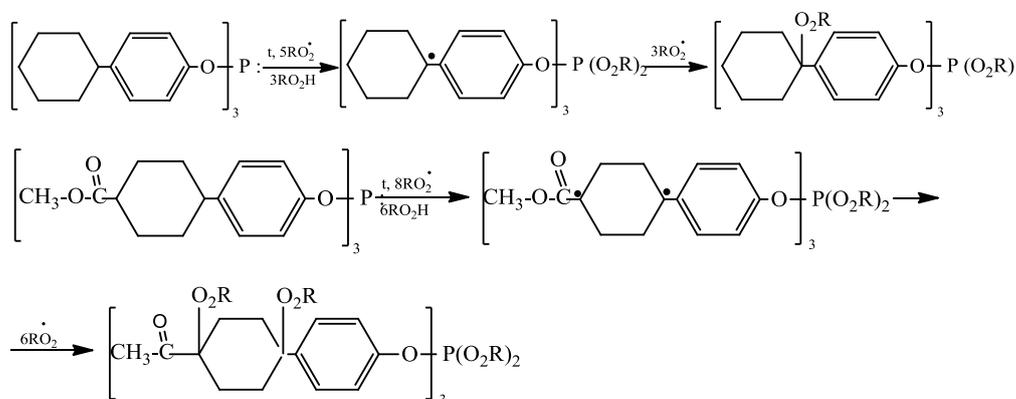


Рис.1 Кривые ТХЛ дизельного топлива до (1) и после добавления ингибиторов I (2) и II (3).

На схеме представлены термохимические реакции, протекающие в дизельном топливе с участием ингибиторов.



В результате реакций происходит переход трехвалентного фосфора ингибиторов в пятивалентный. Большая эффективность ингибитора II, по сравнению с ингибитором I, связана с одной стороны с большим количеством фрагментов со слабосвязанной C–H связью, с другой – наличием C=O группы, в которой после фотооблучения генерируются радикалы (C•–O•), способные рекомбинировать пероксидные радикалы.

Список литературы

1. Чечкенов И.В., Сафонов А.С., Белякова В.А., Шарин Е.А. Нефтепереработка и нефтехимия. 1998. №11. С. 17-19.
2. Салманова Ч.К., Джафарова Р.А., Мусаев Дж.Дж. и др. Химия высоких энергий. 2009. №5. С. 465-472.
3. Покровская С.В., Корбут Е.Я. Промышленность. Прикладные науки. Химическая технология. 2018. № 11. С. 101-107
4. Расулов Ч.К., Агамалиев З.З., Назаров И.Г., Мехтизаде Р.А. Мир нефтепродуктов. 2017. №9. С.16-19.

**ИЗМЕНЕНИЕ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ НЕФТЯНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ
ДОМАНИКОВОЙ ПОРОДЫ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ СУБ- И
СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЫ**

Насырова З.Р.¹, Каюкова Г.П.², Вахин А.В.¹

**CHANGES IN THE COMPOSITION AND STRUCTURE OF OIL HYDROCARBONS
OF DOMANIC ROCK UNDER SUB- AND SUPERCRITICAL WATER INFLUENCE**

¹ Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань

E-mail: nzr95@yamndex.ru

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

Мировая нефтедобыча характеризуется стремительным ростом доли трудноизвлекаемых запасов, приуроченных к нетрадиционным объектам. К числу таких объектов относятся значительные ресурсы углеводородов в составе плотных низкопроницаемых высокоуглеродистых доманиковых отложений Волго-Уральской нефтегазоносной провинции [1,2]. Компанией ПАО «Татнефть» интенсивно проводятся исследования по изучению доманиковых пород на территории Республики Татарстан и опытно-промышленные работы по их разработке. Характерной особенностью органического вещества доманиковых пород является высокое содержание смолисто-асфальтеновых веществ и керогена, который в процессе естественного созревания генерирует нефтяные углеводороды. Поиск научных решений, направленных на преобразование высокомолекулярных углеводородов нефти и керогена доманиковых пород является важной и актуальной задачей. Одним из перспективных методов преобразования органического вещества пород является сверхкритическая водная экстракция. Сверхкритическая вода способна внедряться в структуру керогена пород и разрывать его структурный скелет, приводя к образованию нефтяных углеводородов.

Данное исследование направлено на получение новых знаний об изменении состава и структуры нефтяных углеводородов низкопроницаемой высокоуглеродистой доманиковой породы при воздействии суб- и сверхкритической воды с целью создания научных основ разработки технологий освоения доманиковых толщ в будущем.

Объектом исследования является образец кремнисто-глинистой карбонатной породы из отложений доманикового горизонта Чишминской площади Ромашкинского месторождения с содержанием органического углерода (C_{org}) 7.07%. Минеральный состав породы сложен из 43% кварца, 19% кальцита, 19% микроклина, 12% слюды и 6% доломита. По данным пиролитического метода Rock-Eval содержание свободных углеводородов в породе крайне низкое ($S_1=1.52$ мг/г), основная часть органического вещества приходится на нерастворимый кероген ($S_2 = 22.52$ мг/г) [3].

Автоклавные эксперименты по воздействию суб- и сверхкритической воды при температурах 320, 374 и 420°C и давлениях 17.0, 24.6 и 24.4 МПа, соответственно, на высокоуглеродистую доманиковую породу были проведены в реакторе Parr Instruments в течении 60 минут в нейтральной среде азота. После завершения каждого эксперимента был проведен анализ состава экстрагированных нефтяных углеводородов методом SARA анализа, а также изучена структура асфальтенов и углистых веществ методами инфракрасной (ИК) спектроскопии, изотопной масс-спектрометрии и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).

Групповой состав экстрагированных из пород нефтяных углеводородов до и после автоклавных экспериментов представлен в таблице 1. Экстракт исходной породы характеризуется высоким содержанием смолисто-асфальтеновых веществ и низким содержанием насыщенных и ароматических углеводородов. Выявлена общая закономерность: с увеличением температуры эксперимента содержание насыщенных углеводородов возрастает, а содержание смолисто-асфальтеновых веществ снижается. Установлено, что субкритическая вода приводит к увеличению содержание ароматических углеводородов и асфальтенов по сравнению с исходным экстрактом. Сверхкритическая вода при 374 и 420°C влияет на снижение выхода экстракта с 3.98 до 3.03 и 0.91%, соответственно. Это связано с интенсивным образованием углеводородных и неорганических газов в процессе проведения экспериментов и потерей части легких фракций в процессе исследования. В составе нефтяных экстрактов существенно увеличивается доля легких (насыщенных и ароматических) углеводородных фракций: при 374°C с 33.98 до 48.24 и до 68.72% при 420°C. Наряду с образованием легких фракций в среде сверхкритической воды образуются твердые нерастворимые углистые вещества типа карбенов-карбоидов в количестве 14.49 и 2.03% при температурах 374 и 420°C, соответственно.

Таблица 1. Выход и состав нефтяных экстрактов до и после автоклавных экспериментов

Наименование	Объект исследования			
	Исходный	320°C	374°C	420°C
Выход экстракта, % мас.	3.12	3.98	3.03	0.91
Мальтены, % мас.	71.00	67.1	76.2	90.64
• Насыщенные УВ, % мас.	14.81	16.89	33.91	36.16
• Ароматические УВ, % мас.	19.17	22.74	14.33	32.56
• Смолы, % мас.	37.00	27.46	13.49	21.92
Асфальтены, % мас.	29.02	32.91	23.78	7.34
Карбены-карбоиды, % мас.	-	-	14.49	2.03

В составе керогена и высокомолекулярных компонентов остаточной нефти в породе Среднего Поволжья содержатся моносахаридные звенья *n*-алкильных цепей, замещенные спиртовыми, кето- и альдегидными группами [4], а также длинноцепочечные C₁₉–C₃₂ карбоновые кислоты [5]. Воздействие суб- и сверхкритической воды на доманиковую породу приводит к высвобождению как свободного кислорода, так и кислородсодержащих структурных фрагментов, которые по данным ИК спектроскопии присутствуют во фракциях асфальтенов и карбенов-карбоидов.

Результаты ЭПР показали снижение содержания свободных радикалов в составе асфальтенов по мере увеличения температуры эксперимента. Это говорит о том, что деструкция керогена и высокомолекулярных углеводородов происходит путем отрыва алкильных заместителей и последующих процессов карбонизации. Важно отметить особенность ЭПР-спектра асфальтенов после опыта в сверхкритической воде при температуре 420°C, связанную с появлением на линии ванадила суперсверхтонкого спектра расщепления от ядер азота ¹⁴N. Установлено, что количество наблюдаемых линий и расстояние между ними (0.28 мТл) соответствует суперсверхтонкому спектру от четырех эквивалентных атомов азота ¹⁴N (I=1), представленного в работе [6]. Такая особенность спектра свидетельствует о наличии иона ванадила в порфириновом кольце моноциклоалкилпорфиринов, имеющих массу на 2 единицы меньше алкилпорфиринов. Появление новых ванадилпорфириновых структур в асфальтенах после опыта в сверхкритической воде при 420°C свидетельствует о вероятных преобразованиях алкилпорфиринов в моноциклоалкилпорфирины в результате протекания процессов dealкилирования и гидрогенизации.

Доманиковые отложения являются перспективным источником добычи не только сланцевой нефти, но и ряда микроэлементов: V, Ni, Co, Cu и др., ввиду высокой металлоносности (рис. 1). Микроэлементы биогенной группы находятся в породах в наибольших концентрациях и представляют наибольшую информативность при изучении процессов преобразования нефти. В исследуемых породах, асфальтенах и карбенах -карбоидах содержатся Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Li, Cd, Sb, Ba, Mo, Ga, Ge, As и Se. Преобладающими микроэлементами в составе пород являются Ti, Fe, Ni и Zn в составе асфальтенов и V, Mn, Fe, Ni и Zn в составе карбенов-карбоидов. С увеличением температуры эксперимента в составе асфальтенов увеличивается концентрация Fe, Ni и Zn что, вероятно, связано с преобразованием минералов пород в среде суб- и сверхкритической воды, и переходом части металлов в состав

высокомолекулярных компонентов доманиковой породы, образующихся в результате деструкции керогена.

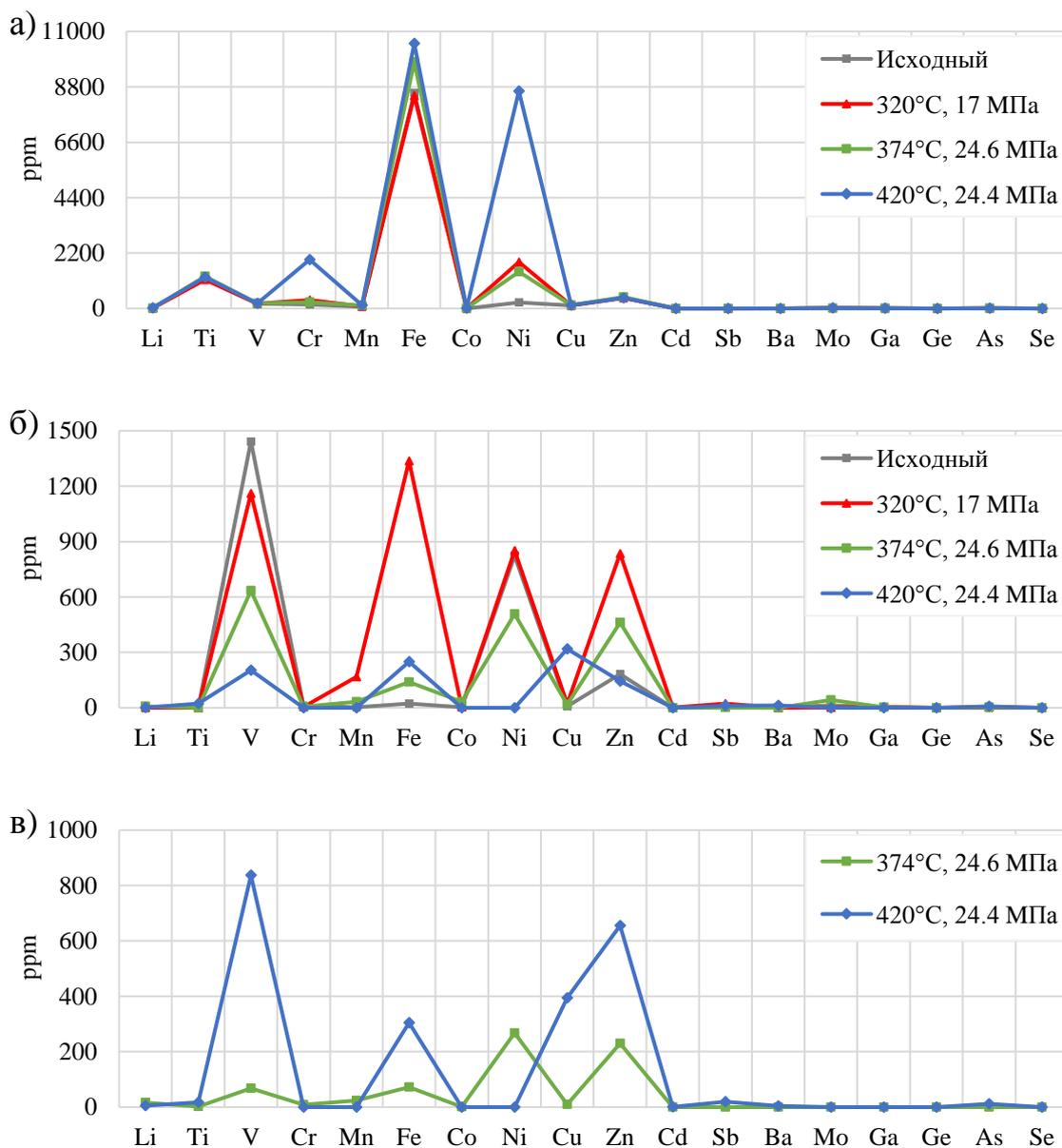


Рис. 1. Распределение биогенных микроэлементов: а) в породах; б) в асфальтенах в) в карбенах-карбоидах до и после автоклавных экспериментов

Таким образом, в результате проведенных экспериментов с высокоуглеродистой доманиковой породы в суб- и сверхкритической воде были сделаны следующие выводы. Установлено, что субкритическая вода при 320°C влияет на лучшее извлечение из породы ароматических углеводородов и асфальтенов. Сверхкритическая вода при 374 и 420°C приводит к разложению смолисто-асфальтеновых веществ и керогена и образованию насыщенных углеводородов. Структура преобразованных асфальтенов становится более конденсированной и окисленной, что приводит к снижению их

парамагнитных свойств. Выявлены специфические преобразования алкилпорфиринов в моноциклоалкилпорфирины в результате протекания процессов dealкилирования и гидрогенизации. Преобразование минералов пород приводит к накоплению микроэлементов Fe, Ni и Zn в составе асфальтенов и карбенов-карбоидов в среде суб- и сверхкритической воды.

Полученные новые данные о составе и структуре нефтяных углеводородов, образующихся в результате разложения керогена и высокомолекулярных углеводородов нефти доманиковой породы могут служить научной основой для создания новых технологий освоения углеводородных ресурсов из доманиковых отложений.

Литература

1. Хисамов Р.С. и др. Нефтяное хозяйство. 2016. № 98. С. 10–13.
2. Хисамов Р.С. Нефтяное хозяйство. 2018. № 11. Р. 78.
3. Nasyrova, Z. R. et al. Energy & Fuels. 2020. Vol. 34. № 24. P. 1329-1336.
4. Бушнев Д.А., Бурдельная Н.С. Геология и геофизика. 2009. № 50(7). С. 822–829.
5. Kawamura K. et al. Organic Geochemistry 1986. Vol. 10, № 4–6. P. 1059–1065.
6. Гишинская Л.Г. Спектры ЭПР комплексов V (IV) и структура нефтяных порфиринов. Журнал структурной химии. 2008. №49(2). С. 259–268.
7. Готтих Р.П., Писоцкий Б.И., Плотникова И.Н. Информативность малых элементов в нефтяной геологии. Георесурсы. 2012. № 5 (47).

«ПОСТ-ЭФФЕКТ» КАВИТАЦИОННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ВЯЗКОСТЬ ТЯЖЕЛОГО НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ

Никишин Д.В.¹, Пешнев Б.В.¹, Воробьев С.И.², Николаев А.И.¹
"POST-EFFECT" OF THE CAVITATION EFFECT ON THE VISCOSITY OF HEAVY OIL RAW MATERIALS

¹ МИРЭА – Российский технологический университет, Москва

E-mail: nikishin@mirea.ru

² Первый Московский государственный медицинский университет им. И.М. Сеченова, Москва

В отрасли нефтепродуктообеспечения наблюдается технологическая отсталость, связанная с применением старых методов и невосприимчивостью к внедрению новых [1]. Тем не менее, тенденция к увеличению доли тяжелого нефтяного сырья в его переработке, хранении и транспортировке в перспективе требует внедрения инновационных технологий [2]. Одним из основных эксплуатационных показателей транспортабельности тяжелых нефтей и нефтепродуктов является вязкость, снижение которой благоприятно отразится на энергозатратах в технологии трубопроводного транспорта нефтяного сырья.

Одним из инновационных и перспективных методов воздействия на реологию нефтяного сырья является гидродинамическое кавитационное воздействие [3-8]. Явление кавитации представляет собой процесс образования, развития и коллапса парогазовых микропузырьков в объеме жидкости. Следствием этого является выделение огромного количества энергии в локальной области, которая затрачивается как на нагрев среды, так и на разрыв межмолекулярных и внутримолекулярных связей [3]. Происходит инициирование различного рода превращений: разрушаются сложные структурные единицы (ССЕ) нефтяной дисперсной системы (НДС) [9], протекают реакции крекинга, изомеризации, циклизации и уплотнения [10]. Такие метаморфозы приводят к изменению химического состава (изменение группового и фракционного составов) и структурного состояния системы (изменение внутренней структуры НДС, перестройка надмолекулярной структуры), что совместно может привести к устойчивому снижению вязкости тяжелого углеводородного сырья. Однако в литературе отмечается, что с течением времени после осуществления кавитационного воздействия реологические свойства нефтей восстанавливаются до исходных значений, что связано с образованием в НДС новых ССЕ с новыми физико-химическими свойствами [3]. Так, в работах [5, 6] установленное время релаксации составляет 4 дня, в [11] – 6-7 дней. В связи с этим, вопрос об устойчивом снижении вязкости тяжелых (высоковязких) нефтепродуктов остается открытым.

Объектом исследования была прямогонная фракция мазута с ЭЛОУ-АВТ-6 с завода АО «ГАЗПРОМНЕФТЬ-МНПЗ» с исходной вязкостью 397.4 сСт (при 50°C). Кавитационную обработку образцов проводили на аппарате «Донор-2» [12]. Перепад давления в рабочей зоне составлял 50 МПа, количество циклов обработки варьировалось от 1 до 25. Определение кинематической вязкости проводили в соответствии с требованиями ГОСТ 33-2016 при температуре 50°C. На рис. 1 приведены зависимости кинематической вязкости образцов от количества циклов воздействия после обработки, а также после отстаивания образцов в течение 5 и 20 суток после обработки.

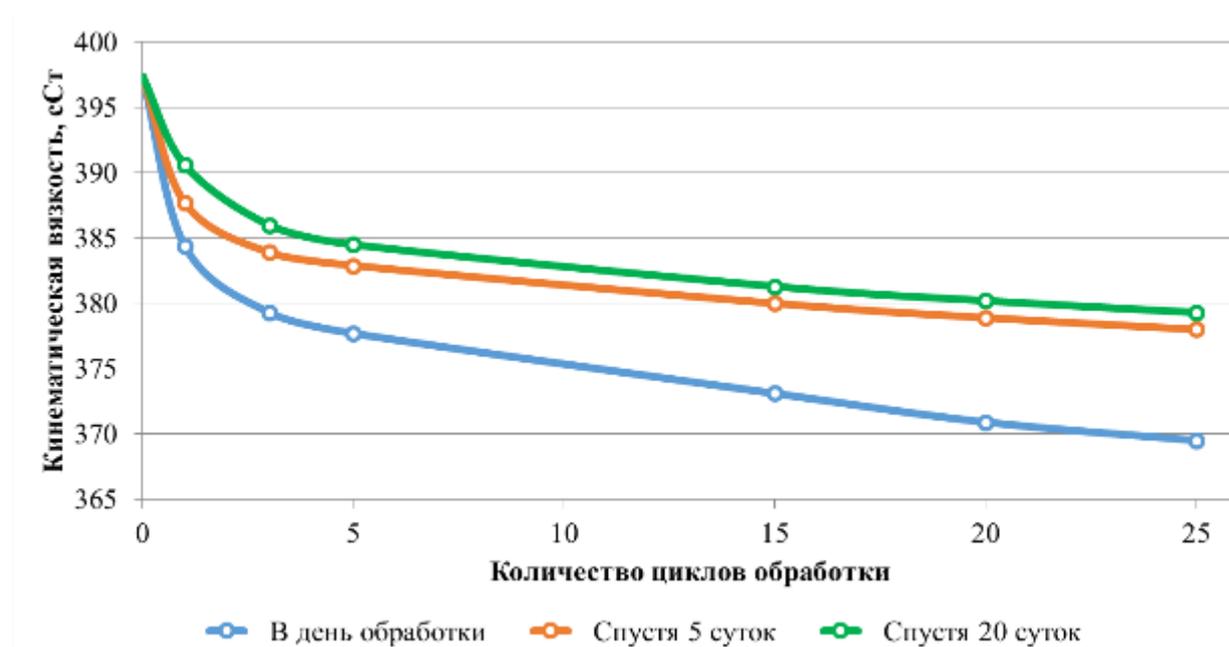


Рис. 1. Зависимость вязкости образцов от количества циклов воздействия

Видно, что кавитационное воздействие приводит к снижению вязкости мазута. Увеличение «жесткости» обработки способствует дальнейшему снижению вязкости. Однако, через некоторое время после обработки фиксируется некоторое увеличение вязкости образцов. Данное явление можно назвать «пост-эффектом». Оно связано с переходом активированной воздействием системы из нестабильного состояния в более устойчивое, в частности, образованием новых структур в НДС [9] с течением времени. Также следует отметить, что релаксация рассматриваемого параметра в первые дни после его обработки самая значительная. Более подробно это отображено в табл. 1.

Таблица 1. Прирост кинематической вязкости от времени релаксации.

Количество циклов	Относительный прирост δ , %		Δ , %	Средняя скорость прироста, %/сутки	
	Спустя 5 суток	Спустя 20 суток		0-5 суток	5-20 суток
1	0.86	1.61	0.75	0.17	0.05
3	1.21	1.77	0.55	0.24	0.04
5	1.38	1.80	0.42	0.28	0.03
15	1.85	2.20	0.35	0.37	0.02
20	2.16	2.51	0.35	0.43	0.02
25	2.30	2.65	0.35	0.46	0.02

Видно, что с увеличением времени, прошедшего после обработки, средняя скорость возрастания вязкости снижается, а по прошествии 3 недель практически прекращается. Важно, что в обработанных образцах восстановления вязкости до исходных значений не фиксировалось, при этом она оставалась на 4-7% ниже исходных значений. Следует обратить внимание, что чем «жестче» оказывалось воздействие на объект, тем меньше были последующие изменения вязкости (Δ). Это может свидетельствовать о «более глубоком» качественном разрушении надмолекулярных структур, восстановление которых после одноциклового воздействия проходит гораздо легче, чем при воздействии 15-25 циклов. Количественное разрушение надмолекулярных структур может быть отражено увеличением δ с увеличением количества циклов, т.е. возрастание прироста с предшествовавшей «жесткостью» воздействия может объясняться тем, что в системе происходит количественно больше образований новых структур.

Таким образом, показана возможность устойчивого снижения вязкости тяжелых нефтепродуктов гидродинамической кавитационной обработкой. Предварительная обработка тяжелого нефтяного сырья увеличит эффективность его транспортировки и глубины переработки за счет изменения структурного состояния системы [13], в частности.

Представленные данные расширяют представление о влиянии гидродинамической кавитационной обработки на реологические свойства углеводородного сырья.

Литература

1. Гафарова Э.Б., Свиридов Д.В., Матвеева О.А. Наука и бизнес: пути развития. 2020. Том 107. № 5. 107. С. 18-20.

2. Энергетическая стратегия Российской Федерации на период до 2035 года [Текст]: утв. распоряжением Правительства Российской Федерации от 9 июня 2020 г. № 1523-р. М., 2020. Том 79 (92) с.
3. Промтов М.А., Гатапова Н.Ц., Борщев В.Я., Колиух А.Н., Степанов А.Ю., Шеина О.А. Вестник тамбовского государственного технического университета. 2020. Том 26. № 2. С. 243-253.
4. Промтов М.А., Сунагатуллин Р.З., Кутуков С.Е., Колиух А.Н., Шеина О.А., Зверев Ф.С., Суховой М.В. Проблемы сбора, подготовки и транспорта нефти и нефтепродуктов. 2020. Том 127. № 5 127. С. 76-88.
5. Якименко К.Ю., Венгеров А.А., Бранд А.Э. Фундаментальные исследования. 2016. № 5. С. 531-536.
6. Бранд А.Э., Закирзаков А.Г., Торопов С.Ю., Соколов С.М. Современные проблемы науки и образования. 2015. № 2-3. С. 26-32.
7. Вершинина С.В., Бранд А.Э., Мостовая Н.А. Горный информационно-аналитический бюллетень. 2015. № S36. С. 79-85.
8. Вершинина С.В., Бранд А.Э., Мостовая Н.А. Известия высших учебных заведений. Нефть и газ. 2015. № 4. С. 97-101.
9. Сюняев З.И., Сафиева Р.З., Сюняев Р.З. Нефтяные дисперсные системы. М.: Химия, 1990. 226 с.
10. Воробьев С.И., Торховский В.Н., Тугорский И.А., Казмалы И.К. Вестник МИТХТ. 2008. Т. 3. № 3. С. 78-85.
11. Тарасенко М.А., Бранд А.Э. Материалы XV международной научно-практической конференции, 06–07 ноября 2014 г. Кемерово, 2014. С. 44-46.
12. Капцов, Владимир Васильевич. Гомогенизатор высокого давления для приготовления дисперсных систем медико-биологического назначения: автореферат дис. ... кандидата технических наук: 03.00.02 / Ин-т биофизики клетки РАН. Санкт-Петербург, 1996. 26 с.
13. Ююкин Д.Ю., Григорьев С.В. Гидравлические машины и системы транспортировки нефти и газа. 2019. С. 129-132.

**ПРОБЛЕМА ОБРАЗОВАНИЯ АСФАЛЬТОСМОЛОПАРАФИНОВЫХ
ОТЛОЖЕНИЙ НА ПРИМЕРЕ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ЗАПАДНОЙ СИБИРИ**

Оганесян А.Н., Цыганков В.А., Кунакова А.М.

**THE PROBLEM OF FORMATION OF ASPHALTIC RESINOUS PARAFFINE
SEDIMENTS ON THE EXAMPLE OF DEPOSITS OF WESTERN SIBERIA**

РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Москва

E-mail: og.ann@icloud.com

Одним из наиболее распространенных типов осложнений при добыче, транспорте и подготовке нефти является образование асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО). Такие отложения снижают коэффициент продуктивности скважины, вызывают рост давления в нефтепромысловом оборудовании и трубопроводах, что может повлечь за собой разлив нефти. АСПО нарушают непрерывный цикл работы, так как возникает необходимость периодически удалять их из резервуаров и подземного оборудования, что также негативно влияет на экологию и экономику процесса.

При выборе методов борьбы с АСПО необходимо учитывать различные факторы, оказывающие влияние на образование отложений. К их числу относится и состав добываемой нефти. В пределах рассматриваемого географического района скважины 12 месторождений осложнены асфальтосмолопарафиновыми отложениями. Содержание асфальтенов, смол и парафинов в нефтях данных месторождений представлено на рис. 1.

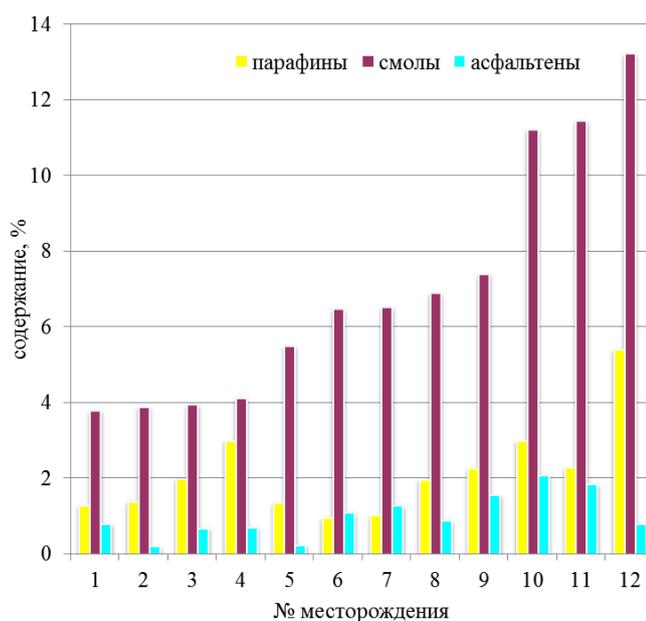


Рис. 1. Распределение асфальтосмолопарафиновых веществ в исследуемых нефтях

Согласно представленной диаграмме, нефти месторождений №№1, 2, 5, 6 и 7 относятся к малопарафинистым (содержание парафинов менее 1.5 мас.%), остальные – к среднепарафинистым (1.5-6 мас.%). По содержанию смол нефти первых четырех месторождений относятся к малосмолистым (менее 5 мас.%), остальные – к смолистым (от 5 до 15 мас.%) [1]. Кристаллический парафин является основной структурной единицей АСПО. Установлено, что с увеличением содержания парафинов и смол количество осадка возрастает, а при росте концентрации асфальтенов – снижается. Смолы оказывают стабилизирующее воздействие на процесс парафинообразования и способствуют прилипанию кристаллов к твёрдым поверхностям [2, 3].

По содержанию смол, асфальтенов и парафинов АСПО подразделяют на 3 класса (по Р.Г. Абашеву): асфальтеновые, смешанные, парафиновые [4]. При соотношении массы парафинов к сумме масс асфальтенов и смол, не превышающем единицу, АСПО относятся к асфальтеновому типу, как и в данном случае, согласно рис. 2.

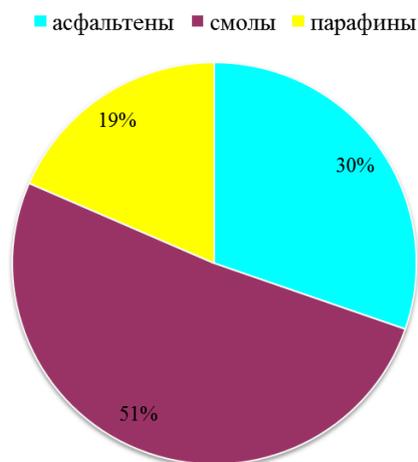


Рис. 2. Усреднённый состав отложений

На исследуемых месторождениях образование АСПО приводит к росту давления в нефтепромысловом оборудовании. Так как в настоящее время применяемых методов борьбы с осложнениями недостаточно для полного устранения данной проблемы, необходимо проводить дальнейший анализ и подбор технологий и реагентов с учетом физико-химических характеристик как нефтей, так и отложений.

Литература

1. Методические рекомендации по применению классификации запасов и ресурсов нефти и горючих газов: МПР РФ Распоряжение №3-р 01.02.2016, Москва. 33 с.
2. Иванова Л.В. Регулирование низкотемпературных свойств нефтяных систем разного уровня сложности: диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук 02.00.13. Москва, 2016. 323 с.
3. Иванова Л.В. Асфальтосмолопарафиновые отложения в процессах добычи, транспорта и хранения / Л.В. Иванова, Е.А. Буров, В.Н. Кошелев // Электронный нефтегазовый журнал. 2011. №1. С. 268-282.
4. Глущенко В.Н. Нефтепромысловая химия / В.Н. Глущенко, М.А. Силин, Ю.Г. Герин. Предупреждение и устранение асфальтосмолопарафиновых отложений. Том 5. М.: Интерконтакт Наука, 2009. 475 с.

ПОГЛОЩЕНИЕ КИСЛОРОДА ТРОЙНОЙ СИСТЕМОЙ ЭПОКСИД СТИРОЛА – ХЛОРИД МЕДИ (II) – ИОНОЛ В РАСТВОРЕ МЕТАНОЛА

Петров Л.В., Психа Б.Л., Соляников В.М.

OXYGEN ABSORPTION WITH THE STYRENE EPOXIDE – COPPER(II) CHLORIDE – IONOL TERNARY SYSTEM IN METHANOL SOLUTION

Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка

E-mail: plv@icp.ac.ru

Широкое использование эпоксидных соединений в мировой хозяйственной системе основано на хорошо изученной способности эпоксидов превращаться по гетеролитическим реакциям. Соответственно, изучению механизма гетеролитических реакций оксирановых соединений посвящена подавляющая часть химических исследований мировой науки. Последние 25 лет изучения химии эпоксидов дали, однако, ряд результатов, вполне вписывающихся в реальность для эпоксидов вариативности превращений типа гетеролиз – гомолиз, т.е. конкуренции гетеро- и гомолитических реакций для этих лабильных соединений. Примеры такого рода: кислотно-каталитическое расщепление эпоксидов стирола (ЭС) в присутствии пара-толуолсерной кислоты (ТСК) и хлорной кислоты сопровождается поглощением кислорода, т.е. образованием промежуточных частиц радикального типа, реагирующих с кислородом [1, 2]. Окисление сопровождается накоплением бензальдегида, продукта расщепления оксиранового кольца эпоксидов [3]. Недавно установлена природа радикальных частиц в окислении такого рода: это карбены фенилметилена [4], способные присоединять кислород, а в отсутствие его разрушать гидропероксиды [5]. Еще один пример: реакция эпоксидов стирола с α -нафтолом при высокой температуре (140°C) в присутствии кислоты ТСК дает продукты, соответствующие классике гетеролитического взаимодействия нуклеофила (α -нафтола) с эпоксидом [6]. Однако изучение тройных систем ТрС (ЭС–ТСК–гидрохинон) и ТрС (ЭС–CuCl₂– α -нафтол) при температуре на ~ 70°C ниже обнаружило альтернативный гетеролизу маршрут окисления этих систем кислородом [7, 8]. Отношение скоростей поглощения кислорода и расщепления эпоксидов в системе с гидрохиноном $V_{O_2}/V_{ЭС} \approx 0.24$, т.е. выход свободно-радикальных частиц в расчете на израсходованный эпоксид составлял > 20%.

Ниже изложены результаты изучения реакции поглощения кислорода тройной системой ТрС (эпоксид стирола–CuCl₂–ионол); ионол (ИОЛ) широко используемый в науке и практике ингибитор радикальных процессов окисления. Скорость окисления измеряли волюмометрически по поглощению кислорода при постоянном его давлении в кварцевом реакторе манометрической установки. Скорости расщепления ЭС и ИОЛ в

стеклянном барботажном реакторе измеряли по данным жидкостного хроматографического анализа.

На рис. 1 представлены примеры кинетических кривых поглощения кислорода тройной системой ЭС–CuCl₂–ИОЛ. Окисление каталитическое, хотя число циклов невелико: для кривых 3 и 4 рис. 1 отношение $\Delta[\text{O}_2]/[\text{CuCl}_2]$ составляет 4 и 6, соответственно.

Рис. 1. (1–4) – кинетические кривые поглощения O₂ тройной системой (ЭС–CuCl₂–ионол). [ЭС] = 0.35, [ИОЛ] = 0.0164 моль/л. 1 – 11.6×10^{-3} , 2 – 3.65×10^{-3} , 3 – 2.5×10^{-3} , 4 – 1.16×10^{-3} моль/л CuCl₂·2H₂O. CH₃OH, 323 К.

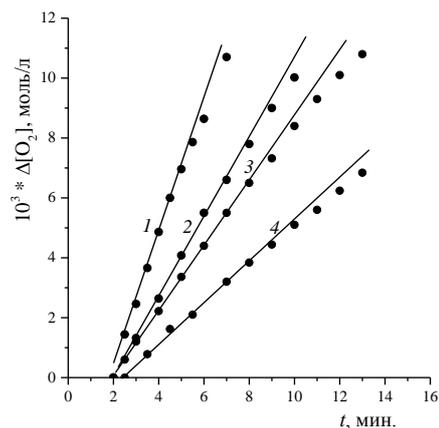
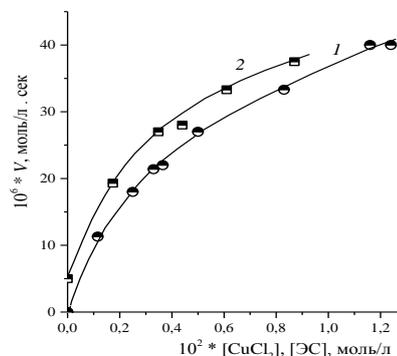


Рис. 2. (1, 2) – зависимости скорости окисления тройной системы (ЭС–CuCl₂–ИОЛ): от [CuCl₂·2H₂O], [ЭС] = 0.35 моль/л (1); от [ЭС], [CuCl₂·2H₂O] = 5×10^{-3} моль/л (2). [ИОЛ] = 0.0164 моль/л, CH₃OH, 323 К.



Зависимости начальных скоростей окисления от [CuCl₂] и [ЭС] на рис. 2, по ним рассчитаны величины частных порядков n , дробные величины, $n_{\text{Cu}} = 0.5$, $n_{\text{ЭС}} = 0.4$, соответственно. Скорость окисления пропорциональна величине [ИОЛ] в растворе ($n_{\text{ИОЛ}} = 1$) и содержанию кислорода в газовой смеси, рис. 3. Соответственно, скорость поглощения O₂ тройной системой выражается через концентрации реагентов как $V = k [\text{ЭС}]^{0.4} [\text{CuCl}_2]^{0.5} [\text{ИОЛ}]^1$ при 100% кислорода в газовой фазе.

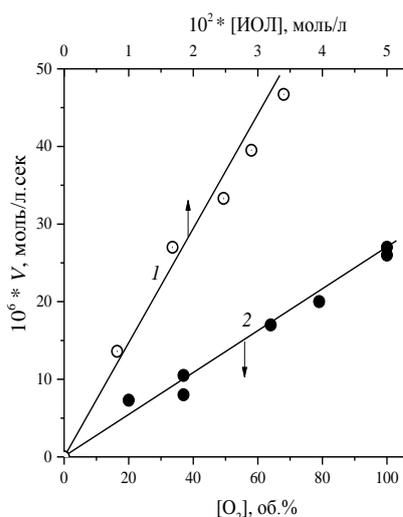


Рис. 3. (1, 2) - зависимости скорости окисления тройной системы (ЭС–CuCl₂–ИОЛ) от концентрации ионола (1) и от процентного содержания кислорода в газе-окислителе при [ИОЛ] = 0.0164 моль/л (2). [ЭС] = 0.35, [CuCl₂·2H₂O] = 5 × 10⁻³ моль/л, CH₃OH, 323 К.

По данным опытов при разных температурах (317 – 330 К) рассчитаны эффективные величины энергии активации E и константы скорости в аррениусовской форме: $E = 50.2$ кДж/моль, $k = 4.8 \times 10^6 \exp(-50.2/RT)$. Поисковые опыты по окислению нескольких ТрС (эпоксид–CuCl₂–ИОЛ) с разными эпоксидами показали, что поглощение O₂ свойственно не только одной ТрС на основе эпоксида стирола: это положение подтверждается данными рис. 4.

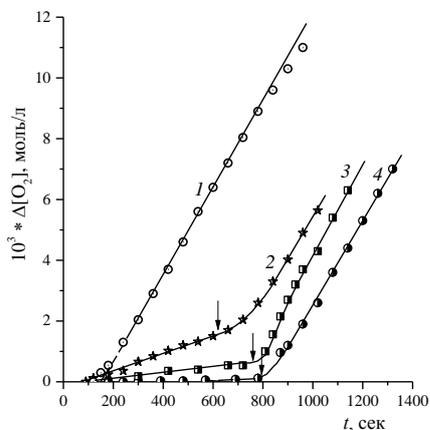
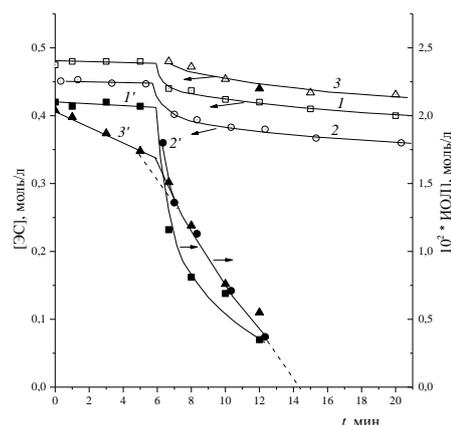


Рис. 4. Кинетические кривые поглощения кислорода (1 – 4): тройной системой с 0.28 моль/л БГЭ, 0.005 моль/л CuCl₂ и 0.0136 моль/л ИОЛ (1); двойными системами CuCl₂–ИОЛ (2), БГЭ–CuCl₂ (3), БГЭ–ИОЛ (4) до и после ввода (помечен стрелкой) недостающего компонента тройной системы опыта 1. CH₃OH, 323 К.

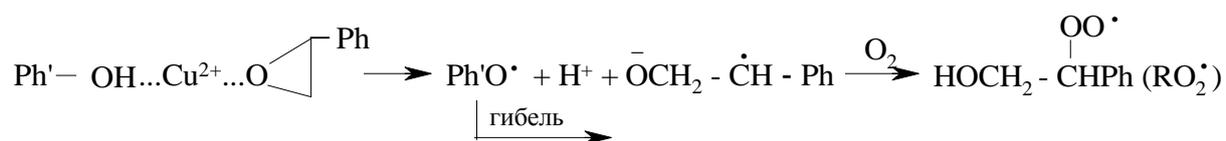
Кривая поглощения 1 рис. 4 относится к новой тройной системе ТрС (БГЭ – CuCl₂ – ИОЛ), где БГЭ – бутилглицидиловый эфир. Изломы кинетических кривых 2, 3, 4 рис. 4, т.е. ускорения окисления, связаны с введением в двойные системы недостающего третьего компонента ТрС (БГЭ–CuCl₂–ИОЛ), см. подпись к рис. 4. Обнаружение новых тройных систем на основе иных, чем эпоксид стирола, эпоксидов значительно увеличивает число объектов и потенциал исследований в этой области.

Рис. 5. Кривые изменения $[\text{ЭС}]$ (св. точки) и ионола (темн. точки) до и после ввода на 6 минуте опытов третьего компонента в соответствующие двойные системы: 1, 1' – CuCl_2 в ДС (ЭС–ИОЛ), 2, 2' – ионола в ДС (ЭС– CuCl_2), 3, 3' – эпоксида в ДС (CuCl_2 –ИОЛ). $[\text{ЭС}] = 0.47$, $[\text{CuCl}_2] = 0.011$, $[\text{ИОЛ}] = 0.021$ моль/л. Кислород, CH_3OH , 323 К.



Данные по расходованию эпоксида стирола и ионола представлены на рис. 5, иллюстрирующем эффект ввода недостающего компонента изучаемой тройной системы в исходные двойные системы, растворы пар компонентов ЭС – ИОЛ (1), ЭС – CuCl_2 (2), CuCl_2 – ИОЛ (3). Из этих данных следует, что ЭС, CuCl_2 и ИОЛ действительно образуют тройную систему, в которой расходуются эпоксид и ионол и при этом поглощается кислород. Для трех этих процессов справедливо неравенство $V_{\text{ТРС}} \gg \Sigma V_{\text{ДС}}$; $V_{\text{ТРС}}$ и $V_{\text{ДС}}$ соответствующие скорости расходования ЭС, ИОЛ и поглощения O_2 . Данные рис. 5 позволяют оценить величину отношения $V_{\text{O}_2}/V_{\text{ЭС}}$, традиционного критерия соотношения гомолитического и нерадикального маршрутов превращения ЭС. Начальную скорость $V_{\text{ЭС}}$ рассчитали как среднюю величину тангенсов наклона начальных участков кривых расходования ЭС 1, 2, 3 на рис. 5. В интервале времени седьмая – десятая минуты, т.е. за первые три минуты в опытах 1, 2, 3 рис. 5 расходуется в среднем ~ 0.025 моль/л ЭС, отсюда $V_{\text{ЭС}} \approx 1.4 \times 10^{-4}$ моль/л·сек. Рассчитанная по концентрационной зависимости $V_{\text{O}_2} = k [\text{ЭС}]^{0.4} [\text{CuCl}_2]^{0.5} [\text{ИОЛ}]^1$ ($k = 0.034$) скорость окисления $V_{\text{O}_2} = 5.5 \times 10^{-5}$ моль/л·сек, и отношение $V_{\text{O}_2}/V_{\text{ЭС}} \approx 0.39$, т.е. вклад радикального процесса в брутто-расходование эпоксида стирола примерно 40%. Это самый высокий показатель выхода радикалов в изученных системах на основе катализированного превращения ЭС, до сих пор наибольший выход ($\sim 24\%$) зафиксирован в тройной системе гидрохинон – ЭС – ТСК [7]; обнаружение систем с выходом радикалов $> 50\%$ перспективно с точки зрения создания новых радикальных инициаторов на эпоксидной основе. Рассчитав по наклону пунктира на рис. 5 скорость расхода ионола $V_{\text{ИОЛ}} = 2.6 \times 10^{-5}$, используя рассчитанные выше значения $V_{\text{O}_2} = 5.5 \times 10^{-5}$ и $V_{\text{ЭС}} = 1.4 \times 10^{-4}$ моль/л·сек, находим $V_{\text{O}_2}/V_{\text{ИОЛ}} = 2.1$, $V_{\text{ЭС}}/V_{\text{ИОЛ}} = 5.4$; расходование одной молекулы ингибитора сопровождается поглощением двух молекул O_2 и расходованием пяти молекул ЭС.

И данные по расходу ЭС и ИОЛ, и изложенные выше кинетические данные по окислению ТрС свидетельствуют о сложности механизма изучаемой реакции. Предположение первого приближения, гипотеза сути механизма окисления ТрС (эпоксид – CuCl₂ – фенол) состоит в допущении возможности реакции переноса электрона в комплексе фенол – Cu(II) – эпоксид при гомолитическом разрыве слабых O – H и C – O связей ионола и эпоксида соответственно:



Степень реальности этой гипотезы покажет будущее.

Работа выполнена по теме Государственного задания, № государственной регистрации АААА–А19–119071890015–6.

Литература

1. Петров Л.В., Соляников В.М. Докл. АН. 1996. Том 350. № 3. С. 357.
2. Петров Л.В., Соляников В.М. Нефтехимия. 2011. Том 51. № 6. С. 467.
3. Петров Л.В., Соляников В.М. Нефтехимия. 1999. Том 39. № 2. С. 107.
4. Спириин М.Г., Бричкин С.Б., Петров Л.В. Изв. АН. Сер. Хим. 2016. № 10. С. 2452.
5. Петров Л.В., Соляников В.М. Нефтехимия. 2005. Том 45. № 3. С. 225.
6. Guss C.O., Williams H.R., Jules L.H. J. Am. Chem. Soc. 1951. Vol. 73. № 3. P. 1257.
7. Петров Л.В., Соляников В.М. Нефтехимия. 2017. Том 57. № 4. С. 474.
8. Петров Л.В., Соляников В.М. Изв. АН. Сер. Хим. 2020. № 10. С. 1869.

**ФАКТОРЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ ЭНЕРГИЮ АКТИВАЦИИ
СОГЛАСОВАННОГО РАСПАДА ГАЛОИДАЛКАНОВ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ**

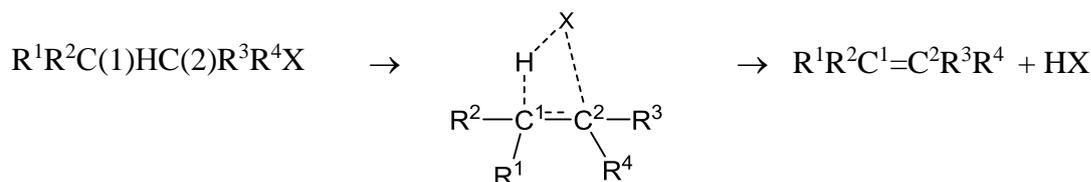
Покидова Т.С., Денисов Е.Т.

**FACTORS DETERMINING THE ACTIVATION ENERGY OF THE AGREED
HALOIDALCANES DECOMPOSITION IN THE GAS PHASE**

Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка

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

Распад галоидалканов RX ($X = F, Cl, Br, I$) при высокой температуре (500-1100 К) происходит мономолекулярно путем согласованной перегруппировки связей через четырехчленное переходное состояние (ПС) [1,2].



Модель пересекающихся парабол (МПП) в приложении к таким реакциям оказалась весьма эффективным инструментом исследования [3]. Модель позволила выявить факторы, влияющие на согласованный распад молекул RX .

Основные уравнения МПП, характеризующие молекулярный распад RX при выборе ПС в виде $C^1 \dots H \dots X$, представлены ниже [3]:

- 1) $\Delta H_e = \Delta H + 0.5hN_A(\nu_{C-H} - \nu_{H-X})$,
- 2) $E_e = E + 0.5hN_A\nu_{C-H} - 0.5RT$,
- 3) $br_e = \alpha(E_e - \Delta H_e)^{1/2} + E_e^{1/2}$
- 4) $E_{e0} = b^2r_e^2/(1 + \alpha)^2 = [bb_f/(b + b_f)]^2 r_e^2$.

Выделены основные факторы, которые оказывают влияние на энергию активации такого распада [4]

Важным фактором является **энтальпия реакции**. Вклад энтальпии реакции в ее энергию активации (ΔE_H) находится по уравнению: $\Delta E_H = E_e - E_{e0}$. В аналитическом выражении $\Delta E_H/\Delta H_e = \alpha/(1 + \alpha) + \alpha^2\Delta H_e/4(br_e)^2$ Для низких значений $|\Delta H_e|$ уравнение приобретает простой вид: $\Delta E_H/\Delta H_e \approx \alpha/(1 + \alpha)$. Диапазон изменения вклада энтальпии (ΔE_H) варьирует от 15 до 54 кДж/моль, чувствительность $\alpha/(1 + \alpha)$ изменяется от 0.41 до 0.55, при этом увеличение ΔE_H и чувствительности наблюдается в ряду реакций распада $RF < RCl < RBr < RI$.

Триплетное отталкивание. Для оценки вклада триплетного отталкивания (ΔE_T) в энергию активации, используется уравнение:

$$\Delta E_T(\text{кДж/моль}) = (b\Delta r_e)^2(1 + \alpha)^{-2} = 13.7b^2(1 + \alpha)^{-2}(D_e(\text{R-X})/D_e(\text{H-H})) \times 10^{-22} \text{ м}^2.$$

Вклад триплетного отталкивания ΔE_T в энергию активации молекулярного распада этилгалогидов EtX в ряду, где X= F, Cl, Br, I составляет 68.4, 38.6, 28.9, 19.9 кДж/моль, соответственно.

Электроотрицательность атомов реакционного центра. В реакциях с участием полярных молекул RX проявляет себя электроотрицательность атомов реакционного центра: $\Delta E_{EN} = -(b\Delta r_e)^2(1 + \alpha)^{-2} = -0.678(1 + \alpha)^{-2}\Delta EN$,

$$\text{где } \Delta EN (\text{кДж/моль}) = D_e(\text{R-X}) - [(D_e(\text{R-R}) \times D_e(\text{X-X}))^{1/2}].$$

Как и следовало ожидать, большой отрицательный вклад в энергию активации вносит атом фтора с его уникально высокой электроотрицательностью. Вклад электроотрицательности ΔE_{EN} в энергию активации молекулярного распада этилгалогидов EtX в ряду, где X= F, Cl, Br, I составляет -54.2, -10.3, -4.8, 0 кДж/моль, соответственно.

Роль радиуса атома галоида. Ниже приведены значения, характеризующие влияние радиуса атома X на энергию активации распада алкилгалогидов.

X	F	Cl	Br	I
$r_{\text{H-X}} \times 10^{10}$, м	0.92	1.28	1.41	1.61
ΔE_r , кДж/моль	14.9	22.4	23.7	26.6

Влияние $r_{\text{H-X}}$ на энергию активации растет с ростом величины $r_{\text{H-X}}$, вклад этот минимален для фтора (15 кДж/моль) и самый высокий для иода (27 кДж/моль). Это влияние частично маскируется изменением **силовой постоянной** связи H-X (коэффициент b_f), которая снижается при переходе от HF к HI.

$[bb_f/(b + b_f)]^2$ кДж моль ⁻¹ м ⁻²	22.10×10^{20}	19.11×10^{20}	18.16×10^{20}	16.88×10^{20}
---	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------

Роль группы C²...X в переходном состоянии. Квантово-химический расчет показал, что в ПС сильно удлиняется связь C²...X. Это удлинение вносит важный вклад и в классический потенциал термонеutralной реакции

$$E_{c0}: \Delta E(C^2 - X) = E_{c0} - \Delta E_T - \Delta E_{EN} - \Delta E_r$$

Результаты расчета для распада четырех галоидалканов RX представлены ниже:

X	E_{c0}	ΔE_T	$-\Delta E_{EN}$	ΔE_r	$\Delta E(C^2-X)$	$D_c(R-X)$ ($\Delta E(C^2-X)/D_c(R-X)$)
кДж/моль						
F	228.3	68.4	54.2	14.9	199.2	474 (0.42)
Cl	209.3	38.6	10.3	22.4	158.6	357 (0.44)
Br	179.2	28.9	4.8	23.7	131.4	296 (0.54)
I	159.9	19.9	0.0	26.6	113.4	236 (0.48)

Энергия стабилизации радикала R•. Инкремент ΔE_{RS} , характеризующий влияние заместителей при группе C(2)-X вычислялся по формуле: $\Delta E_{RS} = E_{c0}(RX) - (E_{c0}(EtX))$. Было показано снижение E_{c0} с ростом энергии стабилизации радикала R•. Усредненное отношение $\Delta E_{RS}/E_{RS}$ равно 1.02 для распада RF, 1.95 для распада RCl, 2.19 для распада RBr и 2.22 для распада RI.

Влияние соседних π -связей. Это влияние обусловлено повышением электронной плотности на реакционном центре, что увеличивает энергию активации. Инкремент ΔE_{π} , характеризующий только эффект π -взаимодействия с реакционным центром, вычислялся по следующей формуле: $\Delta E_{\pi} = E_{c0}(RX) - (E_{c0}(EtX) + \Delta E_{RS})$.

Для соединений EtCl, MeCPhCl, Me₂C(CH=CH₂)Cl величина $\Delta E_{\pi} = 0, 67.5, 77.1$ кДж/моль, для соединений EtBr, MeCPhBr, Me₂C(CH=CH₂)Br - 0, 56.2, 119.3 кДж/моль.

Полярное взаимодействие. Переходное состояние рассматриваемых реакций полярно. Поэтому дополнительное появление в распадающейся молекуле RX одной или нескольких полярных групп приводит к диполь-дипольному взаимодействию. Это неизбежно отражается на энергии активации распада. В первом приближении оценить вклад диполь-дипольного взаимодействия в энергию активации ΔE_{μ} можно, сравнивая E_{c0} распада галоидалкана, содержащего дополнительно одну или несколько полярных групп, с распадом моногалоидалкана аналогичной структуры: $\Delta E_{\mu} = E_{c0}(\mu) - E_{c0}(n_X = 1)$. Например, для FCH₂CH₂F- $\Delta E_{\mu} = 253.9 - 228.5 = 25.6$ кДж/моль, для CF₃CHFCI - $\Delta E_{\mu} = 253.2 - 228.3 = 24.9$ кДж/мол. Особенно высокие значения ΔE_{μ} наблюдаются для соединений с высоко полярными группами CF₃ и CHF₂.

Таким образом на энергетику согласованно распада RX кроме энтальпии реакции влияют дополнительно прочности C-H и C-X-связей, электроотрицательность атомов реакционного центра, π -электроны соседних кратных связей, размер атомов

галогидов, полярные группы и силовые постоянные реагирующих связей. Влияние каждого из этих факторов удалось оценить с помощью МПП. Наиболее весомыми оказались факторы, отражающие влияние связи R–X, π -электронов соседних кратных связей и полярные взаимодействия. При переходе в RX от X = F к X = I роль факторов в заметной степени меняется. Проведенный анализ позволяет прогнозировать энергии активации распада неизученных соединений, а также присоединения галогидводородов к олефину.

Работа выполнена по теме государственного задания № АААА-А19-119071190045-0.

Литература

1. Swinbourne E.S. In Comprehensive Chemical Kinetics. Vol. 5, (Eds. Bamford C.H., Tipper C.F.H.). Amsterdam.: Elsevier. 1972. P. 149
2. Benson S.W., O` Neal H.E. Kinetic Data on Gas Phase Unimolecular Reactions. Gaithersburg: NSRDS - NBS 21. 1970. P. 628.
3. Denisov E.T., Denisova T.G., Pokidova T.S. Handbook of Free Radical Initiators. Hoboken, New Jersey: John Wiley and Sons, Inc., 2003. 879 p.
4. Denisov E.T., Pokidova T.S. Reactivity of Alkyl Halides in Concerted Molecular Decomposition Reactions (Review)// Petroleum Chemistry, 2018, Vol. 58, №. 3, pp. 163–173.

ОБРАЗОВАНИЕ ОТЛОЖЕНИЙ НА ПОВЕРХНОСТЯХ ДЕТАЛЕЙ ДИЗЕЛЬНЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ

Прокопцова М.Д., Уханов Д.А.

CONDITIONS AND MECHANISM OF FORMATION OF LOW-TEMPERATURE DEPOSITS IN A DIESEL ENGINE

ФАУ «25 ГосНИИ химмотологии Минобороны России», г. Москва

E-mail: Maridmitrieva92@mail.ru

В настоящее время на военной технике устанавливаются дизельные двигатели. В клапанной крышке, в головке цилиндров, в картере и на других деталях дизельного двигателя наблюдается интенсивное накопление большого количества темных мазеобразных отложений, представляющих собой продукты низкотемпературного окисления моторного масла, которые связаны с частой работой двигателя на безнагрузочных режимах. По данным НИИЦ АТ 3 ЦНИИ Минобороны России, на таком режиме (пробеги не более 5 км по пересеченной местности и в маршевых колоннах, режим ожидания на боевом дежурстве с работающим двигателем, прогрев двигателя) эксплуатируются около 60% военно-автомобильной техники. Образование низкотемпературных отложений на деталях двигателя приводит к отказам ДВС во время эксплуатации. Поэтому использование высококачественных моторных масел в ДВС является одним из основных средств повышения их надежной работы.

В результате работы двигателя в таких условиях (на малых оборотах и нагрузках, при чередующихся друг за другом частых запусках и остановках, а также на режиме холостого хода) устанавливаются относительно низкие температуры охлаждающей жидкости, масла в картере, а также рабочих поверхностей деталей двигателя.

Следует отметить, что на образование низкотемпературных отложений сильное влияние оказывает именно температурный режим работы моторного масла [1].

Так, при низкой температуре стенок цилиндра масло загрязняется продуктами, попадающими в картер двигателя в результате конденсации прорывающихся из камеры сгорания газов. При этом, если в картере двигателя поддерживается более низкая температура, чем требуется, а вентиляция картера не достаточно эффективна, то вода и топливо, попадающие в картер, не могут быть удалены из него. Происходит накопление данных продуктов до момента начала их коагуляции и последующего выпадения в осадок.

На первой стадии образования осадки представляют собой мазеобразные вещества, которые зачастую попадают вместе с маслом в такие части двигателя, где

скорость протекания масла сравнительно не велика и обновление масла происходит медленно. В последующем в таких зонах происходит накопление таких мазеобразных веществ, которые в последствие начинают загустевать и выпадать в осадок. Такими зонами являются клапанная коробка и детали газораспределительного механизма, детали масляных фильтров и т.п. [1]-[3].

В последующем мазеобразные осадки под воздействием температуры могут постепенно высыхать (или спекаться) и превратиться в зернистые (типа «кофейных зерен») или твердые отложения. Такие явления наиболее часто наблюдаются в поршневых ДВС, работающих в переменных условиях эксплуатации, когда часть рабочего времени двигатель работает при малых нагрузках, а часть – в тяжелых условиях [1].

Таким образом, мазеобразные отложения образуются при работе двигателя на низкотемпературных режимах (при малой нагрузке и частоте вращения). В дальнейшем при переходе работы двигателя в высокотемпературные режимы (режим полной нагрузки) образованные мазеобразные отложения в результате воздействия высоких температур превращаются в зернистые или твердые отложения.

Основной причиной образования низкотемпературных отложений является старение масла, при котором происходит его загрязнение продуктами неполного сгорания топлива, продуктами высокотемпературных превращений в объеме масла, продуктами износа, водой и другими загрязнителями. Накопление данных продуктов в поддоне двигателя, в объеме масла, вкупе с температурными режимами работы двигателя способствуют образованию низкотемпературных отложений.

В работе [4] приведена схема образования отложений в дизелях (рис. 1).

В соответствии с рисунком 1 для дизелей принято выделять три компонента, в наибольшей степени определяющих процесс образования отложений:

- сажа;
- органический связующий материал;
- низкомолекулярные («предпламенные») продукты.

Сажа преимущественно является продуктом сгорания топлива, а ее количество зависит от эффективности работы топливоподающей аппаратуры, качества топлива, процесса сгорания и т.д.

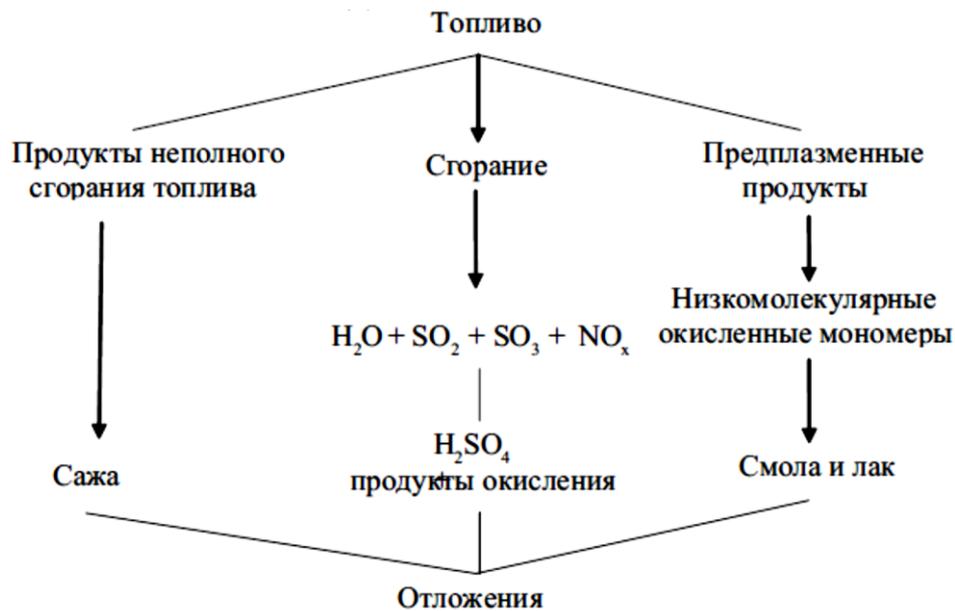


Рис. 1. Схема образования отложений в дизеле [4]

Органический связующий компонент образуется в основном в результате окисления моторного масла и жидких продуктов неполного сгорания топлива при высоких температурах в присутствии кислорода воздуха и SO_3 . Примерно на 90 % этот компонент состоит из продуктов окисления масла и на 10% из продуктов окисления углеводородов топлива.

«Предплазменные» продукты образуются в конце хода сжатия и представляют собой продукты термоокислительных превращений углеводородов [5].

Вода, сажа, углеродистые частицы попадают в картер вместе с газами, прорывающимися из камеры сгорания, что значительно ускоряют процесс окисления (старения) масла. В результате в масле образуются продукты окисления: смолы, асфальтены, карбены, карбоиды, кислоты и др. Вода является наиболее значимой причиной образования отложений. Попадание значительного количества воды в масло резко повышает вероятность осадкообразования [1].

Прорывающиеся через неплотности из камеры сгорания водяные пары, омывая холодные стенки картера, клапанной коробки и других деталей, конденсируются и стекают в масло. В присутствии воды металлические продукты износа или коррозии образуют соли органических кислот (мыла), которые плохо растворимы в масле и при невысокой температуре выпадают из него, образуя шлам. Мыла стабилизируют водомасляную эмульсию. В результате образуется студенообразная масса, в состав которой кроме воды и масла входят железные мыла, пыль, продукты износа, углеродистые

частицы и другие частицы, содержащиеся в осадке асфальто-смолистые компоненты, придающие осадку липкость [2].

Процесс загрязнения моторного масла продуктами сгорания в дизелях определяется, в основном, образованием значительного количества сажи, а также соединений, содержащих серу [5].

При сгорании соединений, содержащих серу, образуются сернистый и серный ангидрид, которые при контакте с водяными парами образуют серную кислоту, оказывающую большое влияние на механизм старения масла. Однако наиболее существенное влияние на загрязнение масла в дизелях оказывает сажа. Она присутствует во всех видах отложений, образующихся в двигателях этого типа.

В зависимости от конструктивных особенностей двигателей и режима их работы значительная часть продуктов загрязнения может образовываться также в результате окисления (старения) углеводородов самого масла.

В состав продуктов окисления топлива, проникающими через поршневые кольца с отработавшими газами в картер двигателя, входят: окислы азота, соединения, содержащие серу, карбонильные и карбоксильные соединения, углеводороды, сажа и ряд других окислов.

При сгорании топливоздушнoй смеси в камере сгорания двигателя образуется окись (NO) и двуокись (NO₂) азота. Как правило, окислы азота рассматривают в виде смеси общей формулы NO_x. Количество окислов азота в выпускных газах меняется в зависимости от режима работы двигателя и обычно составляет от 0.1% до 0.2%. Поступление окислов азота в масло пропорционально расходу картерных газов.

В результате неполного сгорания топлива в двигателе образуются карбонильные и карбоксильные соединения (альдегиды, кетоны, органические кислоты и т.д.). Кроме того, при этом образуются перекиси, окись углерода, углекислый газ и т.п.

В картерное пространство проникают до 25% углеводородов от их общего количества в отработавших газах. В них содержится большое количество высококипящих компонентов, а также олефинов, образующихся за счет термического разложения углеводородов топлива [5].

В процессе образования низкотемпературных отложений на деталях двигателя участвуют как продукты неполного сгорания топлива, так и само масло. При этом одна часть продуктов неполного сгорания топлива может с самого начала попадать в масло и находиться в нем в нерастворенном состоянии, например, в виде отдельных частичек сажи, а другая часть – в окисленном растворенном состоянии в виде альдегидов, кислот,

смола и других веществ, в дальнейшем подвергаясь вместе с углеводородами масла процессам окислительной полимеризации и конденсации (эта часть может образовывать нерастворимые в масле продукты загрязнений) [5].

Таким образом, процесс образования низкотемпературных отложений моторных масел сводится к тому, что при работе поршневого ДВС на режимах, близких к режиму полной (максимальной) мощности под воздействием высоких температур в моторном масле (на стенке гильзы цилиндра и в зоне поршневых колец) происходят термоокислительные превращения. Во время работы двигателя в режиме полной мощности (или близком к режиму полной мощности) происходит накопление продуктов окисления. При переходе работы двигателя на режим частичных нагрузок или режим холостого хода, когда за счет конденсации отработавших газов происходит образование воды и ее последующее накопление, продукты окисления превращаются в «связующие вещества». При этом вероятным процессом такого перехода является ионная полимеризация непредельных и карбоновых соединений [6, 7]. Как известно, процесс ионной полимеризации не требует высокой температуры, а содержащаяся в масле вода выступает в роли катализатора [6, 8]. При отсутствии воды полимеризация многих соединений по ионному механизму не протекает.

Литература

1. Джорджи К.В. Моторные масла и смазка двигателей [Текст] / Пер. с англ. Н.И. Кавериной, А.Б. Виппера, под ред. С.Э. Крейна. – М.: Гостоптехиздат, 1959. 529 с.
2. Венцель С.В. Применение смазочных масел в автомобильных и тракторных двигателях [Текст] / С.В. Венцель. – М.: «Химия», 1969. – 228 с.
3. Гришин Н.Н. Энциклопедия химмотологии [Текст] / Н.Н. Гришин, В.В. Середа. – М.: Издательство «Перо», 2016. 960 с.
4. Чудиновских А.Л. Разработка научных основ химмотологической оценки автомобильных моторных масел [Текст]: дис ... д-ра техн. наук: 05.17.07 / Чудиновских Алексей Леонидович. – М., 2016. 239 с.
5. Григорьев М.А. Качество моторного масла и надежность двигателей [Текст] / М.А Григорьев, Б.М. Бунаков, В.А. Долецкий. – М.: Издательство стандартов, 1981. 232 с.
6. Болталима М.А. Коллоидно-химические превращения в моторных маслах при обводнении [Текст]: дис ... канд. техн. наук: 05.17.07 / Болталима Мария Александровна. – М, 2001. 151 с.

7. Ерусалимский Б.Л. Процессы ионной полимеризации [Текст] /Б.Л. Ерусалимский, С.Г. Любецкий. – М.: Химия, 1974. 256 с.
8. Стропихеев А.А. Основы химии высокомолекулярных соединений [Текст] / А.А. Стропихеев, В.А. Деревицкая, Г.Л. Слонимский. – М.: Химия, 1976. 440 с.

МИКРОЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ НАФТИДОВ – ОТ ИСХОДНОГО ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА К НЕФТЯМ И ПРИРОДНЫМ БИТУМАМ

Пунанова С.А.

THE TRACE ELEMENT COMPOSITION OF NAPHTHIDES – FROM THE ORIGINAL OF ORGANIC MATTER TO OILS AND NATURAL BITUMES

Институт проблем нефти и газа РАН, Москва

E-mail: punanova@mail.ru

Всё разнообразие геологических процессов, происходивших при захоронении первичного исходного для нефтеобразования органического вещества (ОВ) пород и дальнейшее преобразование углеводородов (УВ), отражено в особенностях состава нефти, в частности, в содержании микроэлементов (МЭ). Абсолютные концентрации МЭ и их соотношения используются как корреляционный параметр при сопоставлении нефть–нефть, нефть–ОВ пород и как генетический индикатор, поскольку они характеризуют среду нефтеобразования и фациально-генетический тип ОВ [1, 2].

В настоящем докладе освещаются следующие аспекты МЭ состава нафтидов: генетические связи рассеянного ОВ (битумоидов – его растворимой в органических растворителях части) с составом генерированных нефтей; динамика изменения МЭ состава ОВ при катагенных и гипергенных преобразованиях; корреляционные зависимости МЭ составов нафтидов с составом различных субстанций.

Генетические связи нефть – ОВ нефтематеринской породы

Сходство нефтей и сингенетичных битумоидов пород по распределению МЭ может свидетельствовать об участии этих толщ в процессах нефтеобразования. Для более обоснованного суждения о наличии в осадочном разрезе нефтематеринских отложений необходимо четко разделять битуминозные компоненты на *сингенетичные* и *эпигенетичные*. Эффективный способ выявления сингенетичной составляющей был рекомендован и применен нами при изучении источников нефтеобразования в отложениях баженовской свиты Западно-Сибирского бассейна с использованием мягкого термолиза. Анализ состава битумоидов баженовской свиты по площади её распространения показал их значительную неоднородность, что позволило выделить две генетические разновидности. Первая, *сингенетичная*, характеризуется высокими значениями $C_{орг}$ при низких величинах β (коэффициент битуминозности $\beta = V/C_{орг}, \%$, где V содержание битумоида), не более 7-8%, высоким коэффициентом метаморфизма $k_i = (П+Ф)/(H-C_{17+H}-C_{18})$ до 0.8, относительно высокой концентрацией и разнообразием различных кислородсодержащих структур при повышенной суммарной ароматичности. Отличается, как правило, высоким содержанием V, Ni, Co, Mo и других МЭ, связанных

с асфальтово-смолистыми компонентами. Концентрация «подвижных» МЭ, тех, что ассоциируют с масляными УВ компонентами – Fe, Au, Pb, Cu и других, в них ниже. Вторая разновидность битумоидов, *эпигенетичная*, характеризуется повышенным β (до 30%), низкими величинами k_i (0.1-0.3), невысокой концентрацией кислородсодержащих соединений и суммарной ароматичностью по отношению к группам C_nH_2 *n*-алканов. В битумоидах этого типа практически не обнаружены порфирины. Распределение МЭ в эпигенетичных битумоидах отражает их миграционный характер, иногда контаминационный, они более подвижны, имеют, по сравнению с сингенетичными битумоидами, более низкие концентрации «тяжелых» МЭ [3].

Генетические связи нефть–ОВ рассмотрены нами также на примере распределения МЭ в нефтях и битумоидах Прикумско-Сухокумской зоны поднятий Восточного Предкавказья. Сопоставительный анализ МЭ соотношения нефтей и сингенетичных битумоидов для определения роли ОВ отложений в процессе нефтеобразования показан на рис. 1.

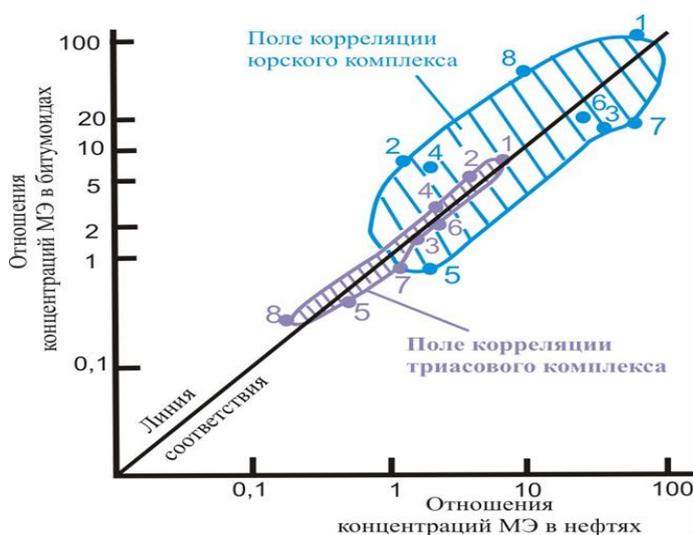


Рис. 1. Корреляция нефтей и битумоидов триасового и юрского комплексов по соотношениям концентраций МЭ (Восточное Предкавказье)
 Отношение концентраций МЭ в нефтях и битумоидах:
 1 – V/Co; 2 – Ni/Cu; 3 – Ni/Co;
 4 – V/Cu; 5 – Zn/Cu; 6 – Cu/Co;
 7 – Zn/Co; 8 – Au/Co

На графике фиксируется точка пересечения двух отношений МЭ: в сравниваемых нефтях и битумоидах. Хорошая корреляция характеризуется положением этой точки на прямой линии или вблизи нее (линия соответствия). Тесная корреляция установлена для нефтей и битумоидов триасового комплекса. Более широкое поле корреляции (меньшая теснота связи) выявлено для нефтей юрского комплекса. Анализ данных свидетельствует о сингенетичности нефтей вмещающим отложениям. Незначительный разброс значений концентраций МЭ в нефтях и ОВ юрского комплекса подтверждает возможность вертикального подтока УВ флюидов из триасовых отложений в юрские. Указанные процессы выявлены также по УВ составу.

МЭ показатели при катагенных и гипергенных преобразованиях

В мало превращенных нефтях, содержащих относительно много первичных асфальто-смолистых компонентов, унаследованных еще от исходного ОВ, общее содержание V, Ni, Mo, Co и других металлов, ассоциированных с гетероатомными соединениями, выше, чем в нефтях залежей, сформировавшихся в более жестких природных термобарических условиях, при которых происходит их облегчение и частичная потеря гетероатомных, асфальто-смолистых компонентов и соответствующее падение их комплексообразующей способности. При этих процессах в нефтях накапливаются МЭ, связанные преимущественно с УВ частью, что приводит к увеличению в нефтях Cu, Fe и, в отдельных случаях, Pb, Zn и др., и снижению концентрации элементов, ассоциированных с тяжелыми компонентами. В результате происходит уменьшение величин отношений V/Fe, V/Cu, V/Pb, Ni/Cu, а также (V+Ni)/(Fe+Cu) по сравнению с малопревращенными флюидами (рис. 2) [4]. Наиболее четко диагностические показатели уровней термической зрелости ОВ и нефтей проявляются для сапропелевого исходного ОВ в зоне генерации зрелых нефтей в интервале R_o от 0.6 до 1.1%, реже 1.3%. Замечено, что под воздействием катагенетических факторов соотношения МЭ в ОВ пород изменяются в более широких пределах, чем в нефтях. Наиболее ощутимые изменения МЭ состава РОВ пород происходят, по-видимому, на этапах генерации и первичной миграции.

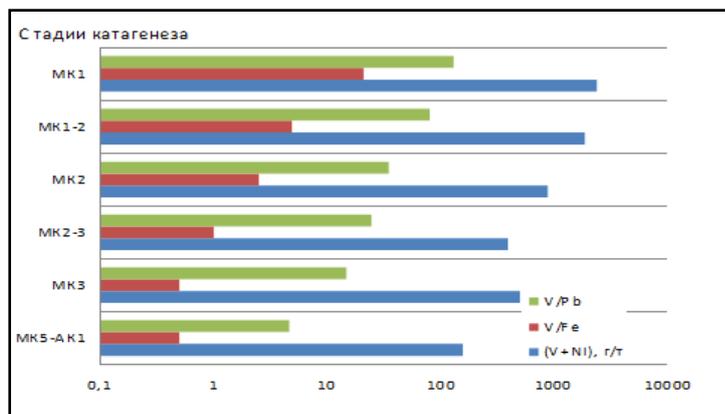


Рис. 2. МЭ показатели катагенной превращенности битумоидов и стадии катагенеза ОВ пород средне-франского подъяруса южной части Тимано-Печорского региона

В зависимости от тектонической активности региона, перепада глубин вмещающих отложений (от 2600 до обнажения), особенностей контактирующих с залежью пластовых вод существенно меняется ряд последовательных стадий окисления нефтидов: от легких нефтей к тяжелым, от тяжелых нефтей к асфальтитам, от мальт к керитам, что влечет за собой цепочку согласованных изменений УВ и МЭ составов. При этом происходит значительная потеря легких фракций, биodeградация парафиновых УВ, остаточное накопление и новообразование смолисто-асфальтеновых компонентов,

осернение нефтей, накопление ряда тяжелых металлов, и в первую очередь V, образование провинций с рудными концентрациями металлов. При создании генетической классификации месторождений тяжелых нефтей и природных битумов И.С. Гольдберг [5] выделил как органотфильный тип накопления МЭ в нефтях, так и вторично-концентрационный вариант обогащения металлами нефтей и битумов. По его наблюдениям нафтиды этого типа содержат значительно больше элементов в рудных концентрациях – наряду с V и Ni, также Mo, U, Se, Hg, Ge, Sc и др. Источником таких высоких концентраций могло служить рудное вещество массивов основных и ультраосновных пород, угленосные отложения, расположенные в области питания пресных или слабоминерализованных вод.

Корреляционные зависимости МЭ составов нафтидов

Проанализированы коэффициенты корреляции (КК) логарифмов содержаний МЭ в нафтидах – битумоидах, нефтях, смолисто-асфальтовых компонентах нефти, асфальтах, представляющие собой генетический ряд превращений от исходных углеродистых веществ через нефть до вторично преобразованных систем, с химическим составом земной коры разных уровней и биоты для суждений об основных источниках МЭ в нафтидах (табл. 1, рис. 3).

Таблица 1. КК между составами элементов нефтей и битумоидов, земной коры и биоты

Площадь	Образцы, возраст	Земная кора			Биота			
		верхняя	средняя	нижняя	мор. раст.	назем. раст.	мор. жив.	назем. жив.
Абдрахмановская, Волго-Урал	нефть, D _{3psh}	0.52	0.53	0.52	0.57	0.45	0.45	0.30
	битумоид, D _{3psh}	0.41	0.41	0.40	0.49	0.35	0.41	0.26
	нефть, D _{2gv}	0.46	0.47	0.46	0.50	0.41	0.42	0.22
	битумоид, D _{2gv}	0.58	0.59	0.58	0.61	0.64	0.59	0.31

На рис. 3 при значительном разбросе КК, выявляются несколько зон. I зона – характерны высокие КК между содержаниями элементов нижней коры и асфальтов (на графике дана разность КК нижней и верхней коры) при низких КК с составом биоты; II зона – выявлены наоборот низкие КК между содержаниями элементов нижней коры и глин, углеродистых сланцев, углей при высоких КК с составом биоты. III зона (центральная) – зона, здесь расположены точки, характеризующие КК между составами нефтей различных бассейнов, смолисто-асфальтовых компонентов и битумоидов с составом коры и биоты. Выявленные различия КК элементного состава нафтидов с составом коры и биоты подтверждают полигенность их источника, связанного с исходным для нефтеобразования живым веществом (так называемые биогенные

элементы по В.И. Вернадскому) и глубинными флюидами (абиогенные). Некоррелированность содержания в нефтях биогенных и глубинных элементов также подтверждает их независимое формирование из различных источников [6, 7].

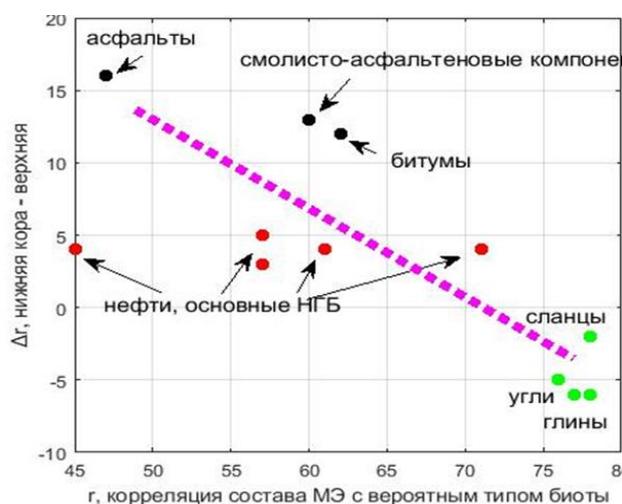


Рис. 3. Связь КК содержаний элементов в нефтях и осадочных образованиях с составами биоты и коры (верхней и нижней)

Работа выполнена в рамках государственного задания по теме: «Развитие научно-методических основ поисков крупных скоплений УВ в неструктурных ловушках комбинированного типа в пределах платформенных нефтегазоносных бассейнов, АААА-А19-119022890063-9

Литература

1. Пунанова С.А., Виноградова Т.Л. Сравнительная характеристика природных углеводородных систем различного генезиса. *Нефтехимия*. 2016. № 4. С. 326.
2. Weihang Yang, Yongjun Gao, John F. Casey. Determination of Trace Elements in Crude Oils and Fuel Oils: A Comprehensive Review and New Data. In book: *Solution Chemistry: Advances in Research and Applications*. 2018. 48 p.
3. Пунанова С.А., Шустер В.Л. Новые данные о геолого-геохимических особенностях нефтегазоносности домеловых отложений севера Западной Сибири. *Геология, геофизика и разработка месторождений нефти и газа*. 2019. № 1. С. 4.
4. Пунанова С.А., Добрынина С.А. Трансформация состава микроэлементов и металлопорфириновых комплексов нефтей в зоне катагенеза. *Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений*. 2018. № 12. С. 35.
5. Гольдберг И.С. Нафтаметаллогенические провинции мира и генезис рудных концентраций в тяжелых нефтях и битумах. *Геология нефти и газа*. 1990. № 3. С. 2.
6. Родкин М.В., Рундквист Д.В., Пунанова С.А. К вопросу относительной роли нижнекоровых и верхнекоровых процессов в формировании микроэлементного состава нефтей. *Геохимия*. № 11. 2016. С. 1025.
7. Podkin M., Punanova S. Results of examination of trace elements composition in oils. All abstracts. *IMOG-EAGE*). 2019. Gothenburg, Sweden. P. 501.

СКРИНИНГ НОВЫХ АРИЛИМИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ ЦИРКОНИЯ ДЛЯ ПРОЦЕССОВ (СО)ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА

Генберли З.А., Азизбейли Г.Р., Ибрагимова М.Д., Халил Х.С.
SCREENING OF NEW ARYLIMINE ZIRCONIUM COMPLEXES
FOR ETHYLENE (CO)POLYMERIZATION PROCESSES

*Институт Нефтехимических Процессов имени академика Ю.Г.Мамедалиева
Национальной Академии Наук Азербайджана, г. Баку.*

E-mail: qenberlizeynab@gmail.com

Известно, что в металлоорганическом катализе лиганды в составе металлокомплекса имеют важную роль в формировании каталитически активных центров. Природа каталитических центров также оказывает существенное влияние в получении (со)полимеров различного строения. Выбор лигандов очень важный фактор для получения продуктов с заданными свойствами [1-3].

Представленная работа посвящена разработке новых легкодоступных цирконийсодержащих комплексных каталитических систем с арилиминовыми лигандами и исследованию их некоторых физико-химических параметров. Комплексы циркония с арилиминовыми лигандами синтезированы и испытаны в процессах (со)полимеризации олефинов C₂-C₁₂ [4]. Полученные продукты идентифицированы различными физико-химическими методами, и было обнаружено, что эти каталитические системы позволяют контролировать структуру и состав синтезированных (со)полимеров.

В качестве лигандов (Л) были выбраны арилиминовые соединения: Л1: 2-[(2,6-диметилфенил)имино]метил}4-метилфенол и Л2: 2-[(фенилимино)метил]фенол. Циркониевые арилиминовые комплексы на основе Л1 и Л2 (ЦФК1 и ЦФК2 соответственно) были получены взаимодействием иминофенольных соединений с ZrCl₄.

Химическая структура этих лигандов и комплексов на их основе была построена с использованием программного обеспечения HyperChem (версия 8, Hypercube Inc.). Конформационный анализ соединений проводили методом полуэмпирического расчета молекулярных орбиталей (AM1, PM3). Полный градиент энергии рассчитывали как среднеквадратичное значение (RMS). Градиент (G) - скорость изменения полной энергии (E) относительно смещения каждого атома в направлениях x, y и z для атомов от 1 до n. Для геометрии и односточечных вычислений при помощи программного пакета HyperChem установлены оптимальные параметры.

Теоретически вероятные структуры комплексов металлов и лигандов были оценены, чтобы найти наиболее возможную модель построения стабильной структуры.

Оптимальные геометрические параметры расчета для вышеупомянутых Л1, Л2 и их цирконийфенолятных комплексов представлены на рис. 1.

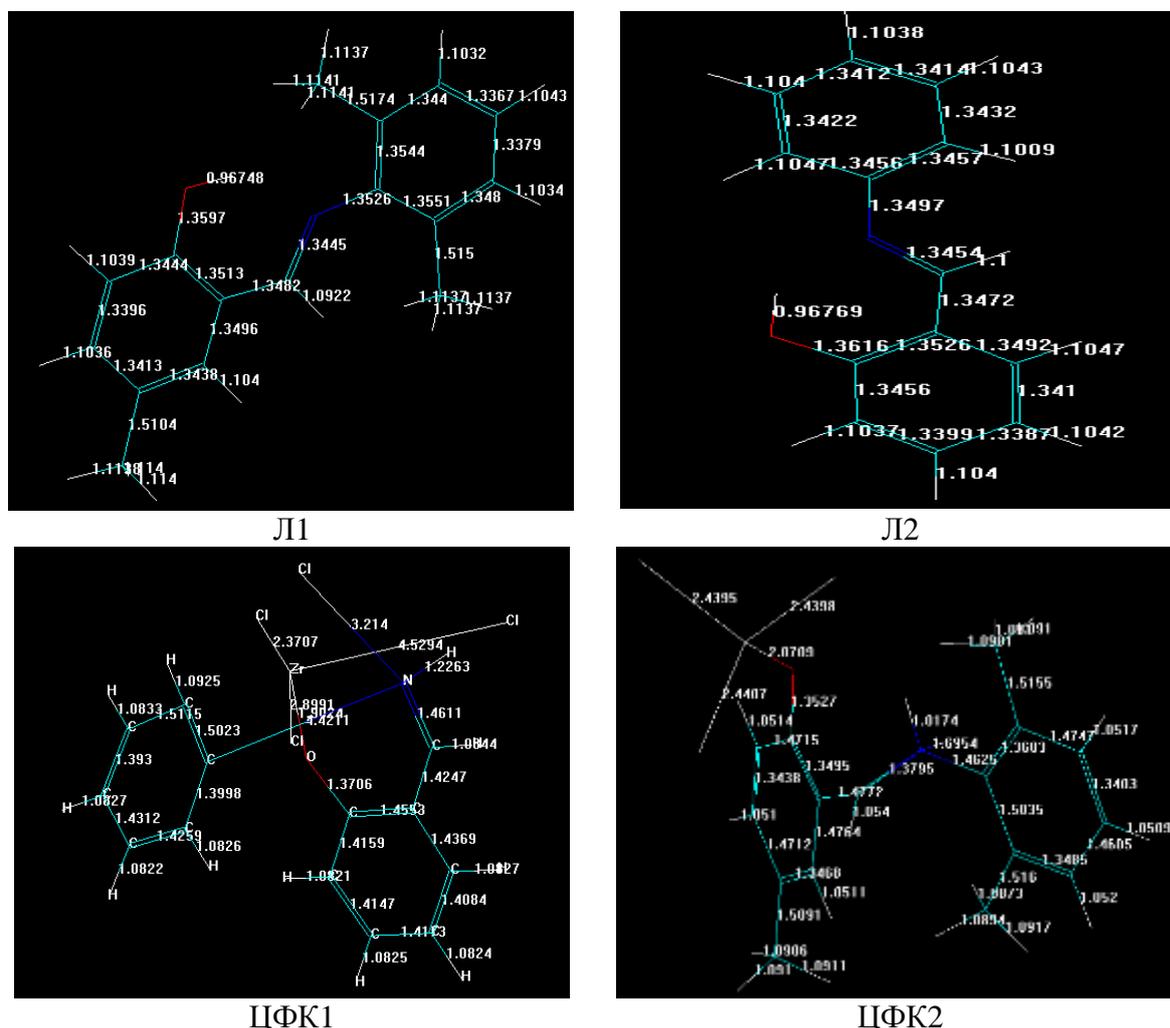


Рис. 1. Длина связей в Л1, Л2, ЦФК1 и ЦФК2.

Энергия активации для лигандов составляет: Л1=15.23 ккал/мол и Л2=9.39 ккал/мол; дипольный момент: Л1=1.55 Деб. и Л2=1.63 Деб.; угол связи С-О-Н: Л1=109.47 А⁰ и Л2=111.53 А⁰; угол связи С=N-С: Л1=120 А⁰ и Л2=126.85 А⁰.

Литература

1. Курамшин А.И., Колпакова Е.В. Теоретические основы химии металлоорганических соединений переходных металлов и применение комплексов переходных металлов в катализе: учебное пособие. Казань: Изд-во Казан. ун-та, 2016. 136 с.
2. Джемилев У.М., Поподько Н.Р., Козлова Е.В. Металлокомплексный катализ в органическом синтезе. М: Изд-во Химия, 1999. 648 с.
3. Азизов А.Г. Некоторые аспекты металлоорганического катализа процессов олигомеризации и полимеризации (том 1). Баку. Изд-во Элм, 2009. 368 с.

4. Азизов А.Г. Исследования в области металлкатионного и карбокатионного катализа процессов олигомеризации и полимеризации (том.2). Баку. Изд-во Элм, 2010, 497 с.
5. Ganbarli Z., Khanmetov A, Azizbejli H., Khamiyev M.. Asian Journal of Physical and Chemical Sciences. 2020. Vol. 8. P. 31-40.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ ЭТИЛЕНА В РАСТВОРАХ КАТИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ

Руснак И.Н., Пестунова У.В., Ошанина И.В., Темкин О.Н.

REGULARITIES OF THE CATALYTIC OXIDATION OF ETHYLENE IN SOLUTIONS OF PALLADIUM CATIONIC COMPLEXES

E-mail: rusnak@mirea.ru

МИРЭА – Российский технологический университет

(Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова)

Разработка технологии производства циклогексанона (Ц-она) прямым окислением циклогексена (ЦГ) представляет практический интерес, так как циклогексанон является сырьем для получения адипиновой кислоты и капролактама. Обычно окисление олефинов проводят в присутствии анионных комплексов палладия (Вакер-процесс), но окисление циклогексена в этих условиях идет медленно. Использование катионных комплексов палладия приводит к значительному увеличению скорости окисления циклических олефинов. Плохая растворимость ЦГ в воде, обусловила переход от водных растворов к бинарным водно-органическим растворителям [1].

Показано, что процесс окисления циклогексена *n*-бензохиноном (BQ) протекает с высокой скоростью и селективностью на Ц-он выше 95% в системе «ацетонитрил–вода». Процесс катализируют катионные комплексы палладия, образующиеся при взаимодействии раствора Pd(OAc)₂ с толуолсульфокислотой (ТСК) [2-3]. Исследование состояния Pd методами УФ- и ЯМР- спектроскопии в контактном растворе подтвердило факт образования комплексов [Pd(AN)(H₂O)₃]²⁺ и [Pd(AN)₂(H₂O)₂]²⁺ [4].

Несмотря на высокие показатели химического процесса, создание технологии получения Ц-она окислением ЦГ осложнено отсутствием эффективного метода выделения Ц-она из контактного раствора. Использование низкокипящего растворителя-ацетонитрила (AN) приводит к разрушению катализатора после отгонки растворителя и продуктов реакции. Наличие азеотропа для системы AN-H₂O и образование гетерофазных систем H₂O-AN-ЦГ [5] также свидетельствует о необходимости замены AN на другой высококипящий растворитель.

Таким образом, необходимо подобрать органический растворитель, который: а) обеспечит высокую активность катализатора и селективность процесса, б) позволит проводить отгонку реагентов и продуктов с сохранением гомогенности катализатора.

Сложность поставленной задачи обусловлена тем, что растворитель в металлокомплексном катализе выполняет несколько функций. Он выполняет роль

лиганда. Поэтому влияет на характеристики металла-катализатора, и на кинетику замещения других лигандов в координационной сфере комплексов Pd. Растворитель в качестве среды также влияет на *pKa* кислоты (в нашем случае ТСК) [6]. Катионные комплексы особенно чувствительны к замене растворителя.

Для выбора растворителя использовали в качестве модельной более простую реакцию окисления этилена *n*-бензохиноном до ацетальдегида. Процесс проводили в закрытом реакторе с мешалкой, соединенном с газовой бюреткой. Скорость реакции определяли, измеряя объем поглощенного этилена. Количество ацетальдегида определяли оксимным методом.

Для проведения исследования использовали следующие растворители: адиподинитрил (ADN), N-метилпирролидон (NMP) и трет-бутиловый спирт (t-BuOH), уксусную кислоту (AAc), диметилацетамид (DMAA), диметилсульфоксид (DMSO) и диметилформамид (DMF), бензилцианид (PhCH₂CN). Эти растворители характеризуются разными значениями диэлектрической проницаемости, обладают разными донорными и акцепторными свойствами [7]. Опыты проводили при следующих условиях: [Pd(OAc)₂]_Σ = 0.005M, [TolSO₃H] = 0.2M, [BQ] = 0.2M, α_{H₂O} = 0.15-0.16 м.д. Результаты опытов сравнивали с результатами, полученными для системы «AN-H₂O».

Показано, что в таких растворителях как AAc, DMAA, t-BuOH, NMP, DMSO и DMF реакция окисления этилена идет медленно. В этих каталитических системах скорость реакции варьируется в диапазоне от 1.3 до 9.7·ммоль/л·мин. Более высокая скорость реакции от 39 до 140 ммоль/л·мин получена при использовании нитрилов.

По величине скорости поглощения этилена все растворители располагаются в следующем ряду:



R, <u>ММОЛЬ</u> Л МИН	140	44.2	39.3	9.7	7.6	4.6	3.1	2.4	1.3
-----------------------------	-----	------	------	-----	-----	-----	-----	-----	-----

Найти взаимосвязь между скоростью реакции окисления этилена и диэлектрической проницаемостью растворителей не удалось. Лучшие результаты получены при построении корреляции между скоростью реакции и донорными и акцепторными числами растворителей. В процессе обработки из рассмотрения были исключены протонсодержащие растворители: AAc и t-BuOH. Для оставшихся апротонных растворителей получено следующее уравнение:

$$\ln R = -0.114DN + 0.338AN$$

Коэффициент достоверности аппроксимации составляет 0.92.

Анализ корреляционного уравнения показывает, что в большей степени скорость реакции зависит от увеличения акцепторных свойств растворителя. Причем, увеличению скорости реакции способствует увеличение акцепторных чисел и снижение донорных чисел.

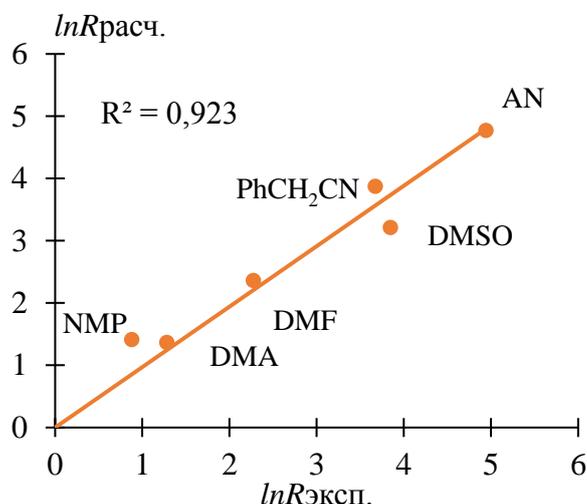
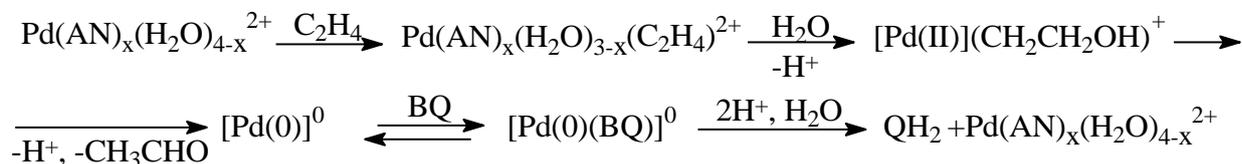


Рис. 1. Сравнение расчетных ($\ln R = -0.114D + 0.338A$) и экспериментальных данных.

Объяснить полученное уравнение можно на основе анализа упрощённого механизма реакции окисления этилена в растворах катионных комплексов Pd(II) [1], включающего следующие стадии:



Использование растворителей с сильными акцепторными свойствами приводит к повышению электрофильности Pd(II), а соответственно, этилена в π -комплексе, что должно увеличивать скорость нуклеофильного присоединения воды. Повышение электрофильности Pd(II) может также ускорять окислительный распад интермедиата $[\text{Pd(II)}](\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})^+$. Низкие донорные свойства растворителя также способствуют повышению электрофильности палладия.

Дальнейшие исследования проводили с использованием NMP, который является эффективным экстрактивным агентом и позволит в дальнейшем выделять Ц-он методом ректификации из контактного раствора. Показано, что в бинарном растворителе «NMP-H₂O» окисление этилена BQ приводит к образованию ацетальдегида (AA). Количество поглощённого этилена практически равно количеству исходного *n*-бензохинона. Селективность образования AA по этилену составляет около 90%. Оптимизацию состава контактного раствора проводили путем варьирования содержания воды, концентраций

$\text{Pd}(\text{OAc})_2$, ТСК, ВQ. Показано, что увеличение $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]$ (от 0.0005 до 0.005M) приводит к пропорциональному увеличению скорости реакции. Зависимость скорости реакции от мольной доли воды (диапазон от 0.05 до 0.67 м.д.) имеет максимум при содержании воды 0.15 м.д. Зависимость скорости реакции от концентрации ВQ (диапазон от 0.05 до 0.4 M) в системе $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ -ТСК-NMP- H_2O имеет вид кривой с «насыщением». Увеличение [ТСК] от 0.05 до 0.4M приводит к увеличению скорости реакции. В диапазоне концентрации ТСК от 0.4 до 0.7 M скорость реакции постоянна.

Таким образом показано, что для проведения процесса окисления этилена с достаточно высокой скоростью в системе «NMP- H_2O » следует использовать контактный раствор следующего состава: $[\text{Pd}(\text{OAc})_2] = 0.005\text{M}$, $[\text{ТСК}] = 0.2\text{-}0.4\text{ M}$, $\alpha_{\text{H}_2\text{O}} = 0.15\text{ м.д.}$ $\text{ВQ} > 0.1\text{ M}$. При этих условиях частота оборотов катализатора составляет 0.7 мин^{-1} . Эту систему можно рекомендовать для исследования процесса окисления циклогексена.

Литература

1. Темкин О.Н. Кинетика и катализ. 2020. Том 61. №5. С. 595-653.
2. Miller D.G., Wayner D.D.M. J. Org. Chem. 1990. Vol. 55. P. 2924-2927.
3. Темкин О.Н., Брук Л.Г., Захарова Д.С., Одинцов К.Ю., Кацман Е.А., Петров И.В., Истомина О.Ю. Кинетика и катализ. 2010. Том 51. № 5. С. 715-727.
4. Захарова Д.С., Мартынов И.В., Носова В.М., Темкин О.Н. Тонкие химические технологии. 2016. Том 11. № 2. С. 57-65.
5. Захарова Д.С., Семеняко А.Н., Черткова О.А., Фролкова А.В., Кацман Е.А., Брук Л.Г., Темкин О.Н. Тонкие химические технологии. 2015. Том 10. № 3. С. 77-84.
6. Темкин О.Н. Гомогенный металлокомплексный катализ. М.: Академкнига. 2008. С. 918.
7. Шмид Р., Сапунов В.Н. Неформальная кинетика. М.:Мир. 1985. С. 264.

РОЛЬ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИХ ОРГАНИЗАЦИЙ В РАЗВИТИИ ПРОЦЕССОВ ПРОИЗВОДСТВА НЕФТЯНЫХ СМАЗОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Садулаева А.С., Ахмадова Х.Х.

THE ROLE OF RESEARCH ORGANIZATIONS IN THE DEVELOPMENT OF PETROLEUM OIL PRODUCTION PROCESSES

ГГНТУ им. акад. М.Д. Миллионищикова, г. Грозный

E-mail: albina_sadulaeva@mail.ru

В настоящее время в мире производится более 500 марок нефтяных масел [1]. Мощности производства масел в мире составляют около 42 млн. т/год, из них 11 млн. т/год в США, 7.3 млн. т/год в странах Западной Европы, и 6.1 млн. т/год в России и СНГ. Ассортимент нефтяных масел весьма обширен, что объясняется специфичностью требований, предъявляемых к ним в различных областях промышленности.

Моторные масла составляют 60% от общего потребления всех масел, индустриальные – 30%, и 10% остальные масла.

Нефтяные масла представляют собой смесь углеводородов $C_{20}-C_{60}$ молекулярной массой 300 -750, выкипающих в интервале 300-650°C. В состав масел входят в основном нафтеновые, изопарафиновые и низкомолекулярные ароматические углеводороды с длинными боковыми цепями [2,3].

Сущность технологии получения базовых масел из дистиллятов и остатка - это многоступенчатая очистка от вредных примесей и нежелательных групп углеводородов. Из гудрона применением процесса деасфальтизации удаляют асфальтены. Потом из дистиллятов и деасфальтизата при помощи процесса селективной очистки избирательными растворителями удаляются высокомолекулярные ароматические углеводороды для повышения индекса вязкости и снижения коксуемости. Вместо селективной очистки может проводиться процесс адсорбционной очистки. Адсорбенты более избирательны, чем селективные растворители, что позволяет получать больший выход масел [4]. Затем проводится процесс депарафинизации для удаления нормальных парафинов (гачи и петролатумы) с целью обеспечения низких температур застывания масел. Завершающей стадией в производстве масел служит процесс гидроочистки, при котором базовые масла осветляются и из них удаляются серо- и азотсодержащие соединения. Гидрогенизационные процессы играют все большую роль в современном производстве масел [4,5,6].

Товарные масла получают компаундированием дистиллятных и остаточных базовых масел. Удовлетворение всех эксплуатационных характеристик достигается за счет добавления присадок.

Использование синтетических масел было вызвано повышающимися требованиями к высококачественным моторным и другим маслам, которые должны обеспечивать высокотемпературную окислительную стабильность при рабочих температурах выше 200°С. Синтетические масла вырабатывают на основе гидроизомеризации парафина, сложных спиртов, эфиров синтетических жирных кислот, кремнийорганических жидкостей и других веществ [2].

Возрастающее значение нефтяных масел для надежной эксплуатации техники вызвало необходимость более глубокого изучения их природы и свойств, выявления оптимальных условий их производства и применения.

Огромный вклад в развитие процессов производства смазочных масел внесли Грозненский нефтяной научно-исследовательский институт (ГрозНИИ), институт нефтехимической промышленности АН Азербайджана (ИНХП АН), Башкирский научно-исследовательский институт нефтеперерабатывающей промышленности (БашНИИ НП) и Всесоюзный научно-исследовательский институт нефтеперерабатывающей промышленности (ВНИИ НП) [7].

Зарождение и развитие промышленных процессов получения нефтяных масел в нашей стране неразрывно связано с деятельностью ГрозНИИ, который был организован на базе Центральной лаборатории Грознефти в 1928 г. Первым директором ГрозНИИ был А.Н. Саханов. Он стоял у истоков создания процессов производства масел в Грозном, был одним из первых исследователей грозненских нефтей. В период с 1920 по 1931 гг. Саханов руководил исследованиями по смазочным маслам [7].

Слаженная работа научно-исследовательских, проектных организаций и нефтеперерабатывающих заводов в свое время позволила разработать высокоэффективные процессы производства дистиллятных и остаточных нефтяных масел и парафинов. Строительство и реконструкция нефтеперерабатывающих заводов масляного профиля в нашей стране осуществлялись с использованием исследовательских и проектных данных отечественных институтов.

Литература

1. Чулков П.В., Чулков И.П. Топлива и смазочные материалы: ассортимент, качество, применение, экономика и экология: Справочное издание. М.: Политехника. 1996. 304 с.
2. Агабеков В.Е., Косяков В.К., Ложкин В.М. Нефть и газ. Добыча, комплексная переработка и использование. Мн.: БГТУ. 2003. 376 с.

3. Топлива, смазочные материалы, технические жидкости. Ассортимент и применение: Справочник под ред. В.М. Школьников. 2-е изд. М.: Техинформ. 1999. 596 с.
4. Глазов Г.И., Фукс И.Г. Производство нефтяных масел. М.: Химия. 1976.
5. Справочник нефтепереработчика: Справочник под ред. Г.А. Ластовкина, Е.Д. Радченко, М.Г. Рудина. Л.: Химия. 1986. 648 с.
6. Афанасьев А.Н., Голузинец И.Я., Зязин В.А., Морошкин Ю.Г., Федоринов И.А. Модернизация производства масел в ООО «Лукойл-Волгограднефтепереработка». Нефтепереработка и нефтехимия, №12. 2002. С. 33-38.
7. Радченко Е.Д. Роль отраслевой науки в становлении нефтепереработки. ХТТМ. №4. 1997. С. 43-47.
8. Химический состав нефтей и нефтяных продуктов // Труды научно-исследовательского института Грознефти. Под ред Р.А. Вирабян. М.: 1935.
9. Дорогочинский А.З. К сорокалетию ГрозНИИ// ХТТМ. №1. 1969. С.22-26.
10. Благовидов И.Ф., Проскурякова Л.Б. Развитие научно-исследовательских работ в нефтеперерабатывающей промышленности за 40 лет Советской власти // ХТТМ. № 1. 1957. С. 28-30.
11. Дорогочинский А.З. Вклад грозненских нефтяников в развитие нефтеперерабатывающей промышленности. Труды ГрозНИИ. Вып.4. Гостоптехиздат. 1959 г. 367 с.
12. Пальчиков Г.Ф., Дорогочинский А.З. Грозненская нефтеперерабатывающая и нефтехимическая промышленность. Нефтепереработка и нефтехимия. №11. 1967. С.32-34.
13. Мамедов М.А. Нефтеперерабатывающая и нефтехимическая промышленность Азербайджана. Нефтепереработка и нефтехимия. №10-11. 1967. С.40-48.
14. Фукс И.Г., Маркова Л.М. Об отечественном производстве нефтяных масел. ХТТМ. №5. 1993. С. 23-26.
15. Крамской В.П., Гончарова М.А., Гасанова Р.И. Азербайджанское нефтяное хозяйство. -Баку, №9. 1955. С.45-48.
16. Дорогочинский А.З., Одинцов А.б. В авангарде технического прогресса. Нефтепереработка и нефтехимия. №10-11. 1967. С.68-71.

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ГИДРООЧИСТКИ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА

Самойлов Н.А.

SOME FEATURES OF MATHEMATICAL MODELING OF DIESEL FUEL HYDROTREATMENT

Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа

E-mail: naum.samoilow@yandex.ru

Развитие гидроочистки дизельного топлива – одного из наиболее крупнотоннажных процессов нефтехимии – в значительной мере сдерживается двумя факторами: консерватизмом технологии и сложностью математического моделирования и оптимизации.

Пока требования к содержанию серы в товарной продукции были достаточно низкими, нужная глубина обессеривания по классической однореакторной схеме достигалась варьированием параметров ведения процесса, а математическая модель процесса учитывала кинетику гидроочистки с учетом изменения концентрации общей серы в очищаемом продукте. Углубление очистки потребовало для моделирования процесса конкретизации распределения серы в сырье, однако пути решения этой задачи имеют существенные недостатки. Первый путь – достаточно полный учет в модели кинетики гидродесульфуризации каждого из сераорганических компонентов интересен с позиций глубинного понимания сущности процесса, но практически не реализуем в силу большого объема экспериментов и необходимости в прецизионном оборудовании для получения необходимой информации в каждом конкретном случае. Второй путь – представление сераорганических компонентов дизельного топлива в виде псевдокомпонентов, объединяющих сераорганические компоненты одного или нескольких гомологических рядов более реалистичен, однако его использование в расчетах затруднительно при гидроочистке предварительно разделенного на фракции исходного дизельного топлива, так как сераорганические компоненты одного класса могут находиться в разных фракциях. Альтернативой этим методам характеристики сырья может служить деление сырья на несколько узких фракций, в каждой из которых совокупность сероорганики рассматривается как псевдокомпонент, анализируемый на содержание общей серы [1, 2], такой метод может служить удобной основой для сопоставления эффективности различных вариантов реализации процесса гидроочистки.

В качестве примера рассмотрены основные схемы реакционных узлов установок гидроочистки при переработке 130 м³/ч дизельного топлива с сосредоточенным входным

потоком сырья (**а** – единственный реактор, **б** – два параллельно работающих реактора, **в** – два последовательно работающих реактора) и с распределенными входными потоками сырья (**г** – ввод рецикла очищенного гидрогенизата в реактор, **д** – разделение сырья в ректификационной колонне РК на легкую и тяжелую фракции с вводом их в различные зоны реактора, **е** – разделение сырья в ректификационной колонне на легкую и тяжелую фракции с вводом их в разные реакторы) с позиций минимизации загрузки катализатора в реакторы.

Квазигомогенная изотермическая модель реактора:

$$\frac{dC_i}{d\tau} = -K_i C_i - w \frac{dC_i}{dl}, \quad (1)$$

где w – скорость потока реакционной смеси, учитывала распределение концентраций псевдокомпонентов C_i во времени τ и длине l от начальной $C_{вх}$ до конечной $C_{вых}$ концентраций суммы сераорганики по общей сере. В расчетах принято разделение сырья на легкую (67%) и тяжелую (43%) фракцию с константами скорости реакции гидродесульфуризации сераорганических псевдокомпонентов K_i соответственно 11 и 3 ч⁻¹.

Расчеты показали (табл. 1), что для всех вариантов реакторных узлов с сосредоточенным входным потоком сырья (**а**, **б**, **в**) для обеспечения снижения содержания серы с 11700 ppm до 10 ppm независимо от числа реакторов необходима одинаковая общая загрузка катализатора 232.2 м³. Наиболее экономичен из реакторных узлов с распределенными входными потоками сырья узел **г** с отдельной гидроочисткой легкой и тяжелой фракций предварительно разделенного сырья, обеспечиваемой общей загрузкой катализатора в два реактора 116.3 м³. Анализ работы узла **г** при различном по содержанию серы сырье, разделяемом на 4, 8 или 16 узких фракций, показал, что для каждого вида сырья существует оптимальная граница деления сырья по узким фракциям на легкую и тяжелую фракции, при которой загрузка катализатора минимизируется и будет в 1.23-2.17 раз меньше, чем для наиболее распространенных схем **б** и **в** [3].

Оценка значений эффективных констант скоростей реакций гидродесульфуризации $k_{эф}$ на основании экспериментов по гидроочистке дизельного топлива (фракция 180-360°C) и составляющих его легкой (180-300°C) и тяжелой (300-360°C) широких фракций на пилотной установке, описанных в [4], показала, что значения $k_{эф}$ уменьшаются во времени (рис.1).

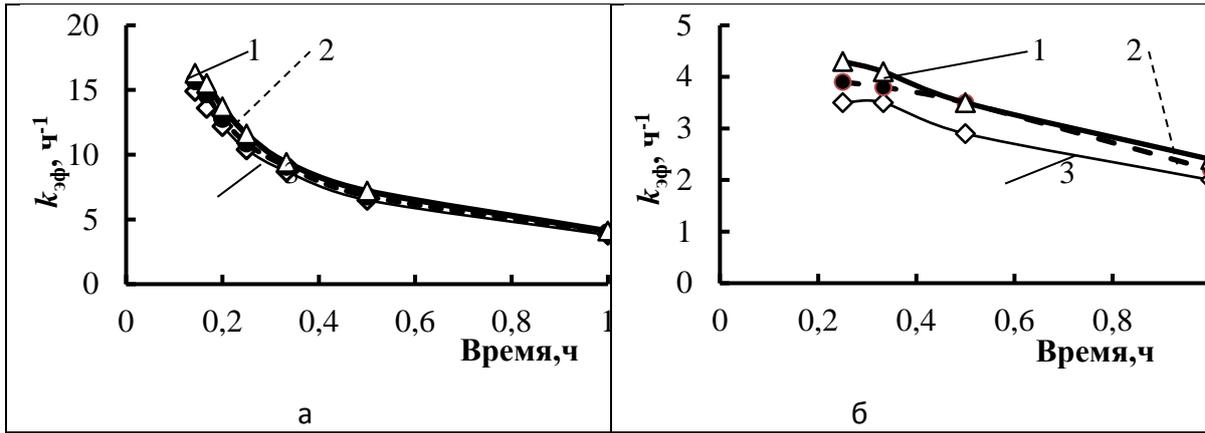


Рис. 1. Зависимость $k_{эф}$ от времени контакта продукта с катализатором: а – фракция 180-300°С, б – фракция 300-360°С (температура: 1 – 360°С, 2 – 350°С, 3 – 340°С)

Таблица 1. Сопоставление эффективности реакторных узлов установок гидроочистки

Реакторные узлы с сосредоточенным входным потоком сырья						
Реакторные узлы	а		б		в	
Параметры	P-1		P-1 и P-2		P-1	P-2
Свх, ppm	11700		11700		1170	148.8
Время контакта, ч	1.79		1.79		0.895	0.898
Катализатор, м ³	232.2		116.6 и 116.6		116.3	116.8
С1вых, ppm	$2 \cdot 10^{-5}$		$2 \cdot 10^{-5}$		0.51	$2 \cdot 10^{-5}$
С2вых, ppm	66.65		66.65		989	66.65
Свых, ppm	10		10		148.8	10
Реакторные узлы с распределенными входными потоками сырья						
Реакторные узлы	г		д		е	
Параметры	P-1 (В)	P-1 (Н)	P-1 (В)	P-1 (Н)	P-1	P-2
Свх, ppm	11700	10	1450	9700	9700	14500
Время контакта, ч	0.51	1.174	1.12	0.75	0.625	2.425
Катализатор, м ³	66.36	213.63	21.88	97.62	69.0	47.3
С1вых, ppm	35.17	$2 \cdot 10^{-5}$	0	2.49	10	0
С2вых, ppm	3133.2	66.65	500	52.5	0	10
Свых, ppm	500	10		10	10	10

В реальной многокомпонентной сераорганической реагирующей системе легкогидрируемые компоненты, участвующие в высокоскоростных реакциях, быстро выводятся из реакционной среды, благодаря чему на начальной стадии процесса при высокой начальной концентрации таких компонентов расчетные значения константы скорости реакции будут высокими, а затем начнут уменьшаться. Это должно быть одинаково справедливо как для всего сырья, так и для отдельных псевдокомпонентов в узких фракциях. Наблюдаемое изменение $k_{эф}$ во времени процесса позволяет считать, что химизм процесса гидроочистки в целом должен характеризоваться не вырождающимися по сущности константами скорости реакции, а переменными по величине *кинетическими характеристиками* K , изменяющимися в ходе процесса. Тогда кинетика гидрогенолиза опишется как

$$\frac{dC_{PS}}{d\tau} = -K(\tau)C_{PS} , \quad (2)$$

где C_{PS} – текущая концентрация сероорганики в псевдокомпоненте узкой фракции или гидрогенизате по общей сере; $K(\tau)$ – кинетическая характеристика в виде зависимости, формализующей изменение $k_{эф}$ во времени.

Расчет процесса гидроочистки дизельного топлива для ряда видов модельного сырья с различным распределением серы по 10 узким фракциям от 300 до 10000 показал, что значения $K(\tau) = f(\tau)$ не изменяются при пропорциональном увеличении или уменьшении концентрации серы в узких фракциях при сохранении закона ее распределения, но существенно изменяются для различных распределениях серы. Обработка большого массива данных показала, что $K(\tau) = f(\tau)$ может быть приближенно описана уравнением

$$K(\tau) = A/(1 + B\tau) , \quad (3)$$

где A и B – эмпирические коэффициенты, причем A можно интерпретировать как константу скорости реакции гидродесульфирования наиболее легкогидрируемого компонента системы.

Величины A и B рассчитывались по двум значениям реакции $k_{эф}$ при времени реакции 0.1-1 ч , затем по $K(\tau) = f(\tau)$ рассчитывались значения $k_{эф}$ для диапазона времени реакции 0-4 ч. Корреляция между значениями $K(\tau)$, рассчитанными по уравнению кинетики и аппроксимированными по (3) вполне приемлема (рис. 2).

На рис. 3 дано сравнение опытных значений $K(\tau)$ по данным гидроочистки трех фракций дизельного топлива при 350°C на CoMo катализаторе в диапазоне условного времени контакта от 0.143 до 1 час [4] с расчетными по (3), в котором значения

коэффициентов А и В были определены для каждой кривой для времени реакции 0.5 и 1 час.

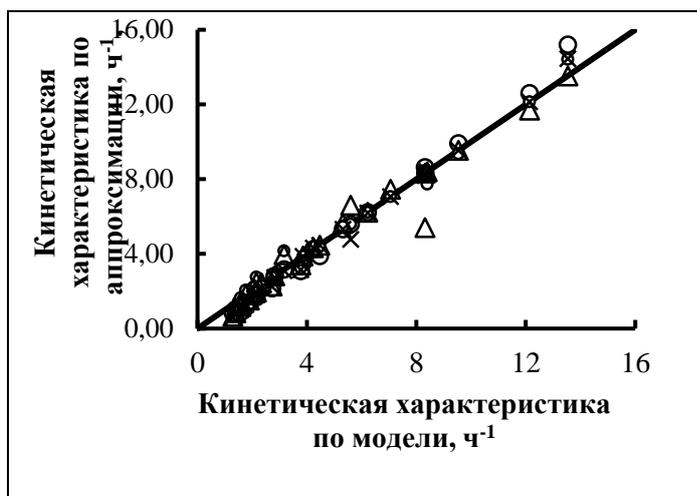


Рис. 2. Корреляция между значениями $K(\tau)$, рассчитанными по уравнению кинетики (2) и аппроксимируемыми по (3)

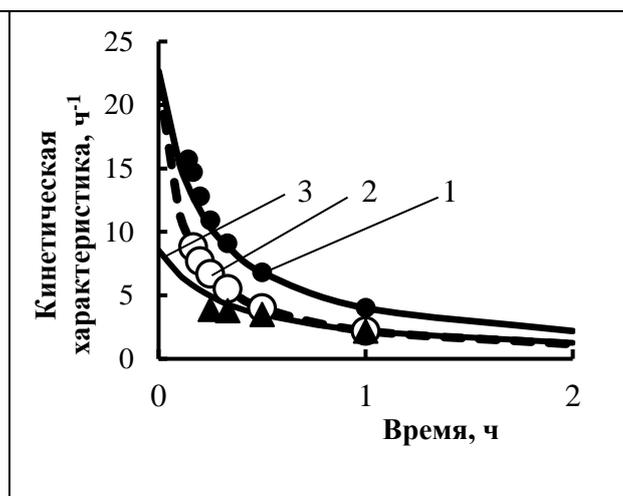


Рис. 3. Зависимость $K(\tau) = f(\tau)$ для фракций дизельного топлива 180-300°C(1), 180-360°C (2) и 300-360°C(3).
Линии – расчет по (7), точки–опыт по[4]

Контрольный расчет процесса гидроочистки трех фракций дизельного топлива (180-360°C, 180-300°C, 300-360°C) по исходным опытными данным [4] наглядно показывает, насколько учет кинетической характеристики вместо единичных констант скорости реакции повышает уровень валидации математического моделирования (рис. 4). Расчет кинетики обессеривания дизельного топлива на основе единичной константы скорости реакции, вычисленной по опытными данным на конкретный момент времени эксперимента, обеспечивает пересечение расчетной кинетической кривой с опытными данными только в единственной точке, принятой в качестве базовой для расчета эффективной константы скорости реакции, тогда как учет зависимости $K(\tau) = f(\tau)$ в форме уравнения (3) качественно и количественно описывает всю кинетику процесса гидроочистки.

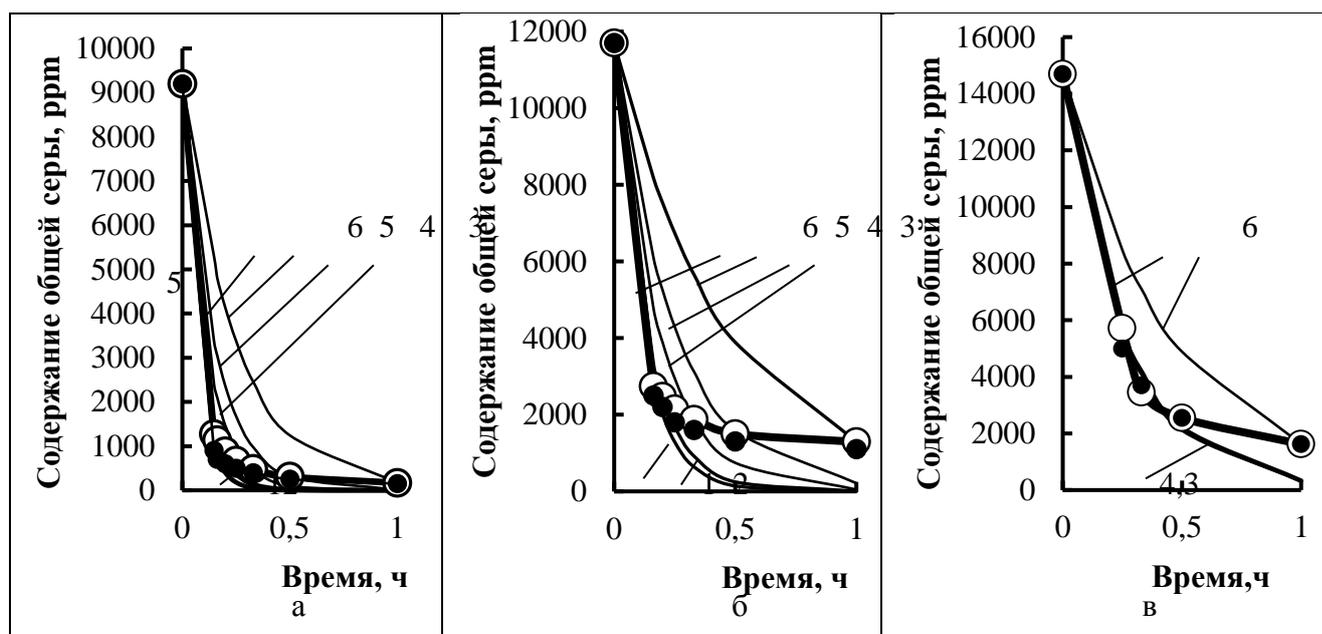


Рис. 4. Изменение содержания общей серы в гидрогенизате во времени для гидроочистки фракций дизельного топлива 180-300°C (а), 180-360°C (б), 300-360°C (в), рассчитанное по единичным $k_{эф}$ для времени: 0.147 ч (1), 0.2 ч (2), 0.25 ч (3), 0.33 ч (4), 0.5 ч (5), и по кинетическим характеристикам (кривые (6) и). Опытные данные – по [4]

Можно полагать, что рассмотренный метод решения задачи моделирования процесса гидроочистки дизельного топлива будет полезен и при моделировании других многокомпонентных реакционных систем нефтехимических процессов.

Литература

1. Samoilov N. A. Theoretical foundations of chemical engineering. 2021. Vol. 55. №. 1. P. 91.
2. Samoilov N.A., Zhilina V.A. Progress in petrochemical science. 2020. Vol. 3. № 5. P. 380.
3. Жилина В.А., Самойлов Н.А. Нефтегазовое дело. Электронный журнал. 2021. №1. С. 146
4. Логинов С.А., Лебедев Б.Л., Капустин В.М. и др. Нефтепереработка и нефтехимия. 2001. № 11. С. 67.

**(ОЛИГО)АЛКИЛИРОВАНИЕ В ПРИСУТСТВИИ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ И
РАЗЛИЧНЫХ НОВЫХ МОДИФИКАТОРОВ**

Сеидова Х.Г.¹, Бабашова Е.М.¹, Садыхова Н.Д.², Алиева Р.В.¹, Караева Э.М.¹

**(OLIGO)ALKYLATION IN THE PRESENCE
OF IONIC LIQUIDS AND VARIOUS NOVEL MODIFIERS**

¹*Институт Нефтехимических Процессов им. академика Ю.Г.Мамедалиева
НАН Азербайджана, г. Баку.*

²*Бакинский Государственный Университет, г. Баку.*

E-mail: seidovakh@gmail.com

Олигомеризация α -олефинов и алкилирование ими различных ароматических соединений являются одними из важных нефтехимических процессов. (Олиго)алкилароматические соединения (ОАС) имеют широкий спектр применения. ОАС в основном применяются как поверхностно-активные вещества, универсальные смазочные материалы и присадки, гидравлические жидкости и т.д. Для получения ОАС разработаны ряд гомогенных и гетерогенных катализаторов. Создание простых, доступных, экологически и экономически эффективных каталитических систем для соответствующих процессов остается актуальной проблемой. В настоящее время применение концепций «Зеленой химии» создает благоприятную среду для разработки новых экологически приемлемых технологий. Особое значение в этом направлении имеют ионные жидкости (ИЖ). Целенаправленно изменяя структуру ионно-жидкостных каталитических систем (ИЖКС) и добавлением в их состав различных модификаторов, можно в их присутствии получать продукты с заданными широкими физико-химическими свойствами.

Нами изучены процессы олигомеризации C_6 - C_{12} α -олефинов и (олиго)алкилирования ими бензола, толуола, о-ксилола и различных нефтяных фракций, том числе фракций процессов риформинга (РПФ) содержащих в составе ароматические углеводороды, в присутствии ИЖ хлоралюминатного типа и различных модификаторов (рис. 1).

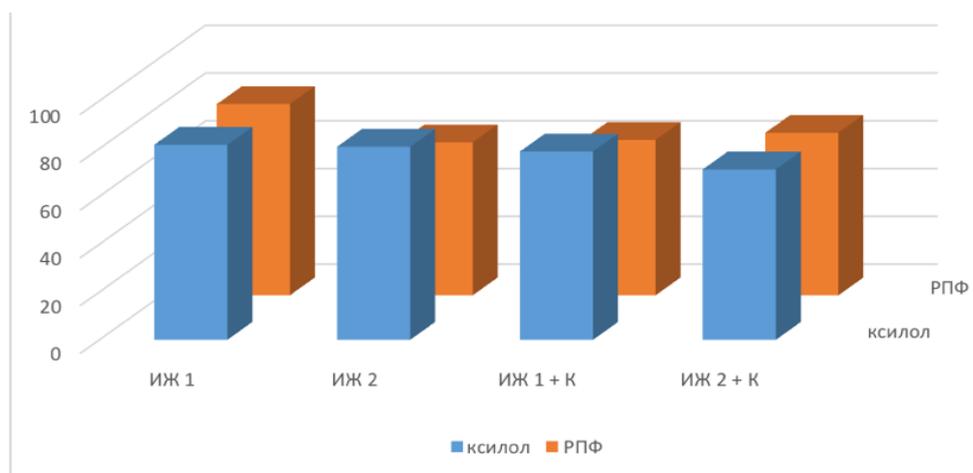


Рис. 1. Выход ОАС в присутствии различных ИЖКС.

В качестве катализаторов были выбраны ИЖ полученные взаимодействием триэтиламингидрохлорида с $AlCl_3$ (ИЖ1), пиридинамингидрохлорида с $AlCl_3$ (ИЖ2). В качестве модификаторов этих катализаторов применялись различные соединения (амино-, имино-феноляты переходных металлов - М1; N-,O-содержащие циклические соединения-М2; металл-полимерные композиты-М3 и т.д.). $ZnCl_2$ применялся как компонент при получении ИЖ и обозначен как (К).

Полученные ОАС анализированы методами ИК-, ЯМР-, УФ-спектроскопии, дифференциально сканирующей калориметрии, гель-проникающей хроматографии, РФА, ФИА и т.д. Были изучены свойства и структура полученных продуктов. Было обнаружено, что состав полученных (олиго)алкилатных продуктов меняется в зависимости от природы и молярного соотношения компонентов катализатора, модификаторов, температуры процесса, химической структуры олефина и арена. Добавление М1 в ИЖ среду приводит к образованию более высокомолекулярных продуктов. Применение М2, М3 и К в идентичных условиях приводит к высокому выходу алкилатных соединений. Также были исследованы процессы (олиго)алкилирования жидких продуктов пиролиза (ПП). Было показано, что при алкилировании фракций ПП наряду ОАС, получают и смолистые соединения. Применение ПП в этом направлении более целесообразно для получения различных нефтеполимерных смол.

РЕГУЛИРОВАНИЕ КИСЛОТНЫХ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТИ γ -Al₂O₃Шатина Е.А., Хасанова Г.Р., Курбангалеева А.З., Егорова С.Р., Ламберов А.А.REGULATION OF THE ACIDIC PROPERTIES OF THE SURFACE OF γ -AL₂O₃

Казанский (Приволжский) федеральный университет, Россия, Казань

E-mail: len.schatina2013@yandex.ru

Оксид алюминия широко применяется в химической и нефтехимической промышленности, например, используется в качестве катализатора крупных нефтехимических процессов таких, как дегидратация спиртов и скелетная изомеризация олефинов. Данные каталитические реакции проходят на кислотно-основных центрах типа Бренстеда и Льюиса, которые формируются на поверхности оксида алюминия [1-3].

В настоящее время известны несколько способов модифицирования оксида алюминия, к которым относят кислотную, термическую, гидротермальную обработки, в том числе за счет совершенствования параметров синтеза. Кроме того, возможно регулировать поверхность оксида алюминия введением в его состав различных добавок – текстурных и химических промоторов [4].

γ -Al₂O₃ получают, в основном, термообработкой псевдобемита. Известно, что γ -Al₂O₃, полученный из ГКАА (гидрокарбоната алюминия аммония) характеризуется большим набором кислотно-основных центров, поэтому целью работы явилось изучение изменения кислотных свойств поверхности γ -Al₂O₃ введением в его предшественник (псевдобемит) давсонитоподобных соединений. Полученные результаты приведены в таблице 1. Отмечается неаддитивное изменение концентраций кислотных центров от количества введенного ГКАА.

Таблица 1. Кислотные характеристики образцов γ -Al₂O₃

Образец	Содержание ГКАА, % масс.	Количество кислотных центров (мкмоль NH ₃ /г (%))			
		Слабые (E _d < 110 кДж/моль)	Средние (110 ≤ E _d < 142 кДж/моль)	Сильные (E _d ≤ 142 кДж/моль)	Общее кол-во к.ц.
1	0	105 (26)	215 (54)	80 (20)	400
2	33	147 (32)	230 (51)	75 (17)	452
3	50	158 (34)	218 (48)	83 (18)	459
4	67	180 (38)	218 (46)	77 (16)	475
5	100	165 (33)	245 (48)	95 (19)	505

Псевдобемит получали методом гидротермальной обработки продукта термохимической активации гиббсита при 130 °С, pH=3,6 в течение 2 ч. ГКАА синтезировали автоклавированием смеси $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и NH_4HCO_3 при 90 °С в течение 9 ч. Образцы псевдобемита с ГКАА готовили смешением влажных паст, затем сушили и прокачивали при 550 °С в течение 3 ч. Общую кислотность оксида алюминия идентифицировали методом температурно-программируемой десорбции NH_3 .

Литература

1. Линсен Б.Г. Структура и свойства адсорбентов и катализаторов / Б.Г. Линсен. М.: Мир, 1973. 648 с.
2. Digne M., Sautet P., Raybaud P., Euzen P., Toulhoat H. Hydroxyl groups on γ -alumina surfaces: a DFT study. *Journal of Catalysis*. 2002. Vol. 211. P. 1.
3. Tago T., Okubo Y., Mukai S.R., Tanaka T., Masuda T. Simultaneous characterization of acidic and basic properties of solid catalysts by a new TPD method and their correlation to reaction rates. *Applied Catalysis A: General*. 2005. Vol. 290. P. 54.
4. Шмелев И.Г. Разработка низкотемпературного катализатора парофазной дегидратации 1-фенилэтанола (метилфенилкарбинола). Автореферат Дисс. канд. хим. наук: 02.00.15. Казань, 2003. 23 с.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ВЫСОКОМОДУЛЬНОГО ЦЕОЛИТА МОРДЕНИТ

¹Скорникова С.А., ²Гизетдинова А.Ф., ¹Колесников С.С.

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF THE HIGH-SILICA MORDENITE ZEOLITE

¹Иркутский национальный исследовательский технический университет, г. Иркутск

E-mail: skornikova@mail.ru

² ООО «Газпромнефть - Каталитические системы», г. Омск

В настоящее время цеолиты и цеолитоподобные материалы являются важнейшей составляющей для многих катализаторов нефтехимической промышленности. Среди них особое место занимает цеолит морденит, благодаря термостабильности и устойчивости к действию кислот и других агрессивных сред. Катализаторы на основе морденита используются в процессах алкилирования, трансалкилировании и изомеризации ароматических углеводородов, гидроизомеризации n-парафинов и др. Несмотря на широкое применение данных каталитических систем, особенно остро стоят вопросы их стабильности. Поэтому работы, связанные с получением высокомодульных и широкопористых цеолитов со структурой морденита, являются актуальными.

Известно, что повышение отношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в цеолите приводит не только к увеличению его термической стабильности и устойчивости в кислой среде, но и увеличению продолжительности работы катализаторов на их основе. Для получения высокомодульных морденитов обычно предлагают два подхода. Первый - связан с процессом деалюминирования низкомодульных цеолитов [1,2], второй – с гидротермальным синтезом с использованием органических структурообразующих компонентов (темплат) [3,4].

Согласно литературным данным [1], для процесса деалюминирования применяют неорганические кислоты, перегретый водяной пар, этилендиаминтетрауксусную кислоту (ЭДТА), ацетилацетон, летучие соединения кремния SiCl_4 , водные растворы $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$. Для гидротермального синтеза высокомодульных морденитов обычно используют четвертичные алкиламмониевые основания [3-5]. В работе [6] предложен синтез морденита с модулем около 20 с использованием в качестве темплата (R) моноэтаноламина (МЭА).

Цель данной работы состояла в установлении основных закономерностей синтеза высокомодульного цеолита морденит (MOR) с отношением $(\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 20)$ из алюмосиликатных гелей, содержащих бромид тетраэтиламмония.

Цеолиты получали методом гидротермальной кристаллизации алюмосиликатных гелей мольного состава: $(15-30)\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - (2-9,6)\text{Na}_2\text{O} - (0-8)\text{TEABr}$ -

-(450-700)H₂O. В качестве сырьевых источников кремния и алюминия использовали молотый силикагель марки КСКГ и раствор алюмината натрия с мольным соотношением Na₂O/Al₂O₃=1.6. Кристаллизацию проводили в статических условиях в стальных автоклавах с тефлоновыми вкладышами объемом 100 см³ при температуре 140°C в течение 72- 144 часов.

Фазовый состав цеолитов исследовали методом порошковой рентгеновской дифракции на дифрактометре Shimadzu Maxima XRD 7000. Идентификацию соединений осуществляли согласно [7,8]. Морфология цеолитов исследована на двухлучевом сканирующем электронном микроскопе JEOL JIB-24500. Порошки наносили на проводящий скотч, образцы снимали при напряжении 30-40 kV. Данные о текстурных характеристиках образцов цеолитов получены методом низкотемпературной адсорбции жидкого азота при 77.35 К на приборе ASAP 2010M.

Зависимость содержания кристаллической фазы (К,%) от длительности синтеза цеолита MOR из алюмосиликатных гелей, не содержащих и содержащих органический структурообразующий компонент, представлена на рисунке 1. Как следует из рис. 1, из реакционного геля без органического шаблона (темплата) хорошо окристаллизованный морденит образуется уже за 72 часа, а с органическим темплатом - за 144 часа.

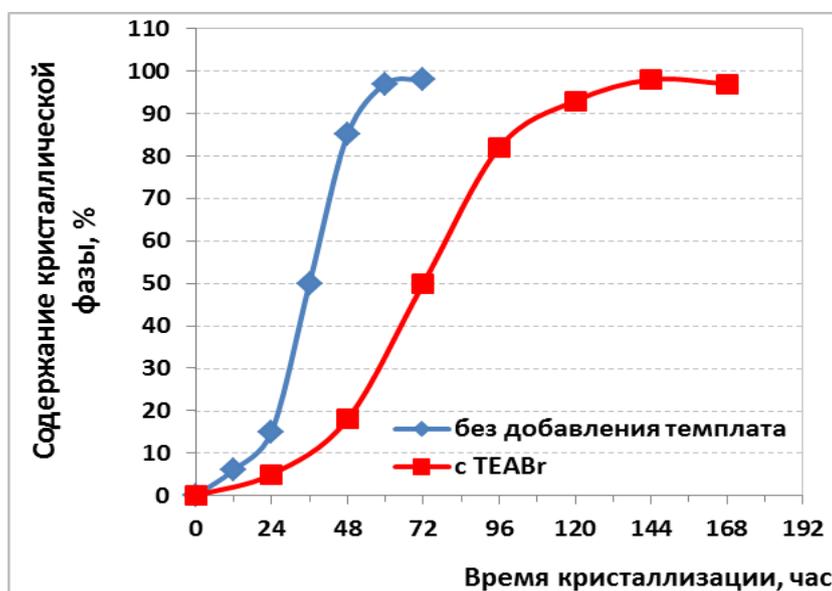


Рис. 1. Зависимость содержания кристаллической фазы в образцах цеолита MOR от времени синтеза при T=140°C, полученных из алюмосиликатных гелей состава: 2Na₂O-15SiO₂-Al₂O₃-450H₂O и 30SiO₂-Al₂O₃-8TEABr-9,6Na₂O-640H₂O

Однако, максимальный силикатный модуль образцов морденитов, полученных из реакционных гелей без добавления темплата, составил 10, тогда как силикатный

модуль образцов морденитов, полученных из реакционных гелей, содержащих бромид тетраэтиламмония, составил 20-25.

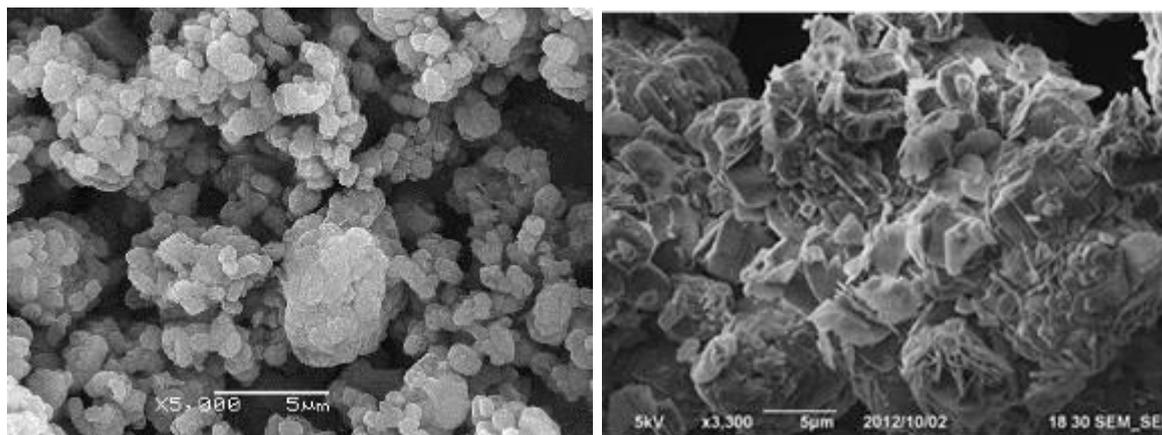
Характеристики образцов цеолитов MOR в зависимости от состава исходных алюмосиликатных гелей и условий кристаллизации представлены в табл. 1.

Таблица 1. Характеристики образцов цеолита MOR, в зависимости от состава исходных алюмосиликатных гелей и условий гидротермальной кристаллизации

Образец	Состав реакционных гелей (мольные соотношения)				Условия синтеза		Характеристики цеолита			
	$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}$	$\frac{\text{TEABr}}{\text{SiO}_2}$	$\frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{SiO}_2}$	$\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{SiO}_2}$	Т, °С	Вре- мя, час	К, %	$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}$	Статичес. емкость, см ³ /г	
									H ₂ O	H- C ₇ H ₁₆
MOR-1	15	---	0.13	30.0	140	72	95	9.0	0.11	0.11
MOR-2	20	---	0.13	22.5	140	72	94	10.0	0.11	0.11
MOR-3	30	0.20	0.27	23.3	140	144	72	21.8	0.10	0.12
MOR-4	25	0.32	0.32	21.6	140	144	95	20.6	0.08	0.13
MOR-5	25	0.32	0.32	25.6	140	144	95	20.8	0.08	0.13
MOR-6	30	0.32	0.27	25.6	140	144	76	21.6	0.10	0.12
MOR-7	30	0.32	0.32	25.6	140	144	96	25.1	0.07	0.14

Из представленной таблицы следует, что для получения хорошо окристаллизованного цеолита морденит с силикатным модулем $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > 20$, в реакционном геле необходимы оптимальные соотношения реагентов: $\text{TEABr}/\text{SiO}_2$ - не менее 0.32, соотношение $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ – не менее 0.32.

На рис. 2 представлены электронно-микроскопические снимки образцов цеолитов морденита, полученных из реакционных гелей, содержащих органический темплат (а) и без него (б). Как видно из представленных скан-снимков, образец цеолита MOR-1 более дефектный и представляет собой агрегированные в более крупные агломераты мелкие кристаллиты различной формы, размер которых изменяется от 5 до 20 μm .



а

б

Рис. 2. Электронно-микроскопический снимки образцов цеолитов морденита, полученных из реакционных гелей, содержащих органический темплат (а, обр MOR-7) и без него (б, обр. MOR-1).

Текстурные характеристики образцов цеолитов MOR определены в процессе кристаллизации алюмосиликатного геля состава $30\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-8TEABr-9.6Na}_2\text{O-640H}_2\text{O}$ при $T=140^\circ\text{C}$. Установлено, что с увеличением длительности кристаллизации площадь удельной поверхности образцов цеолитов MOR постепенно возрастает. Если для образцов, синтезированных в течение 10, 24 и 48 часов, данная величина составляет 25, 27 и $82\text{ м}^2/\text{г}$, соответственно, то после 144 синтеза удельная поверхность образца MOR-7 составляет $360\text{ м}^2/\text{г}$, а $V_{\text{общ}} = 0.196\text{ см}^3/\text{г}$.

Таким образом, на основании проведенных исследований установлено, что использование структурообразующего компонента – бромида тетраэтиламмония позволяет осуществлять синтез высокомолекулярного цеолита морденита.

Литература

1. Патент РФ 2515729 C2. В 01 J 29/18. Selective dealumination of zeolites of mordenite structure type/ Garet Dzherald Armitidzh (GB), Dzhon Glenn Sanli (GB); заявл. 29.09.2009, № заявки 2011118502/04; опубл. 20.05.2014, Бюл. № 14. С. 16.
2. Silaghi M.-Ch., Chizallet C., Sauer J., Raybaud P. Dealumination mechanisms of zeolites and extra-framework aluminum confinement. *Journal of Catalysis*. 2016. Vol. 339. P.242–255
3. Pat. 4525466 United States, Int. Cl. B 01 J 29/18. Process for synthetizing zeolites having a mordenite structure and having high catalytic activity / Moretti E., Zamboni V., Le Van Mao R., Padovan M., Solari M.; Montedison S.p.A. № 444355; filed 24.11.1982; release 25.01.1985. 10 p.

4. Pat. 4585640 United States, Int. Cl. C 01 B 33/28, B 01 J 29/18. Synthesis of molecular sieving high silica mordenite using synthesis directing organic dyes / Desmond M.J., Pesa F.A., Currie J.K.; The Standard Oil Company. № 672403; filed 16.11.1984; release 29.04.1986. 8 p
5. Lv A., Xu H., Wu H., Liu Y., Wu P. Hydrothermal synthesis of high-silica mordenite by dual-templating method. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2011. Vol. 145. P. 80–86.
6. Павлов Л.М., Махаматханов Р.А., Кутепов Б.И. Синтез высокомолекулярного морденита. *Журнал прикладной химии*. 2004. Том 77. №4. С.685-686.
7. PDF/Powder Diffraction File. Hanawaet Search Manual. *Inorganic Phases*. Sets 1-42, 1992.
8. Treacy M.M.J., Higgins J.B. *Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites*. Fourth Revised Edition. ELSEVIER. 2001 586 p.

ОСОБЕННОСТИ ОТРАБОТАННЫХ МАСЕЛ КАК СЫРЬЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ МАСЛЯНЫХ ДИСТИЛЛЯТОВ

Станьковский Л.¹, Дорогочинская В.А.², Тонконогов Б.П.², Молоканов А.А.²
**SPECIFIC FEATURES OF WASTE OILS AS RAW MATERIALS FOR OBTAINING
OF OIL DISSILLATES**

¹ ООО «РОСА-1», г. Рязань

² РГУ нефти и газа (НИУ) имени И. М. Губкина

E-mail: dvia@list.ru

С 2019 года сбор отработанных масел (ОМ) в России превысил 50 тыс. т в год. Наличие ресурса сырья, естественно, повышает интерес к переработке ОМ. Потенциал масел в ОМ очень высок и составляет около 80%. По выходу целевой продукции (примерно 65%) ОМ превосходят используемые для получения смазочных масел нефтяные фракции и уступают лишь отдельным процессам нефтехимии [1-2].

Однако ОМ являются специфическим сырьём, которое непригодно для традиционных процессов производства масел из нефтяных фракций. В частности, добавление ОМ в сырую нефть из-за высокого содержания поверхностно-активных веществ и электропроводимости, может усложнить работу блока ЭЛОУ-АВТ нефтеперерабатывающего завода.

В соответствии с имеющимися законами, от производителя отхода требуется проведение сортировки ОМ по схеме, основанной на стандарте ГОСТ 21046. Однако из-за не всегда квалифицированной сортировки доминирующим сортом ОМ является случайная смесь, состоящая примерно из 40% масел, слитых в автосервисах, 30% моторных масел от крупных перевозчиков и 30% от промышленных предприятий [3, 4]. Для подбора правильной технологии переработки нужно изучить качество и состав ОМ и получаемых из них продуктов.

Типичные показатели качества и содержание элементов в смесях ОМ приведены в табл. 1 и 2. Обращает внимание, что смеси, в которых преобладают моторные ОМ, относительно стабильны по качеству. Так, кинематическая вязкость смесей при 100°C различается незначительно и составляет примерно 10 мм²/с. Кислотное число (КЧ) ОМ несколько превышает КЧ свежих моторных масел, а щелочное число (ЩЧ) составляет около 1/3 от величины ЩЧ свежих масел. Высокая зольность ОМ и высокое содержание цинка, фосфора и серы оправдывает запрет сжигания ОМ в котельных установках. Число омыления, молекулярная масса и среднее содержание омыляемых веществ составляют ~ 8 мг КОН/г, 300 и 4 мас.%, соответственно.

Содержание кальция в ОМ приблизительно в три раза, а цинка – в два раза ниже,

чем в свежих моторных маслах. Выявлено, что ОМ содержат примерно 1% сульфонатов и фенолятов кальция, магния и натрия, обладающих сильным поверхностно-активным действием, до 1.0-1.5 мас.% моноэтиленгликоля (МЭГ), а также беззольные диспергирующие присадки. Наличие ПАВ и МЭГ в составе масла объясняет стойкость эмульсии воды в масле и сложности проведения грубой очистки ОМ с помощью продолжительного отстоя или центрифугирования, а также сложность выделения из ОМ воды с допустимым содержанием нефтепродуктов. Данное обстоятельство, в частности, оправдывает запретные меры по применению грубоочищенных масел в качестве компонентов смазочных материалов, защитных составов и схожей продукции.

Таблица 1. Типовое качество ОМ (отбор в компании ООО «РОСА-1»)

Показатели качества	Сырьё		
	1	2	3
Вязкость кинем. при 100°C, мм ² /с	8.5	10.2	8.98
Массовая доля воды, % масс.	8.3	10.3	10
Кислотное число, мг КОН/г	2.24	3.09	2.52
Щелочное число, мг КОН/г	2.22	1.93	1.94
Число омыления, мг КОН/г	7.77	7.75	8.31
Температура застывания, °С	Ниже --15	Ниже --15	Ниже --15
Зольность сульфатная, % масс.	0.812	0.949	0.898
Плотность при температуре 20°C, кг/м ³	889	895	883
Температура вспышки, определяемая в открытом тигле, °С	180	146	165
Массовая доля механических примесей, % масс.	0.28	0.28	0.52

Таблица 2. Содержание микроэлементов в ОМ

Содержание, мкг/г	Сырьё		
	1	2	3
Железо (Fe)	190	146	170
Медь (Cu)	50	20	25
Кальций (Ca)	1100	1787	1700
Магний (Mg)	19	78	80
Молибден (Mo)	1	19	17
Фосфор (P)	460	622	570
Цинк (Zn)	520	690	570
Хлор (Cl)	11	17	23
Сера (S)	1695	1896	1538
Калий (K)	-	16	37
Кремний (Si)	5/1	47	-
Натрий (Na)	19	166	120

Основным дееспособным способом переработки ОМ с целью получения предельно высокого выхода коммерчески конкурентоспособных основ смазочных масел является процесс с применением стадии вакуумной перегонки с последующей обработкой щёлочью [7]. Такой процесс состоит из трёх стадий: сортировки и подготовки сырья к вакуумной перегонке, собственно перегонки и доочистки дистиллятов с целью получения качественных базовых масел. В данной цепочке процессов большое значение для выбора оптимального метода доочистки имеет качество получаемого дистиллята.

Авторами изучено качество дистиллятов, полученных в процессе промышленной перегонки ОМ на заводе, принадлежащем компании ООО «РОСА-1» в городе Рязани. Данный завод проводит сортировку сырья в соответствии с принципами, представленными в работе [2-4]. Подготовку сырья осуществляют методом обработки щёлочью и методом коагуляции [5-7], вакуумную перегонку проводят в вакуумной колонне диаметром 0.8 м при расходе сырья примерно 4 м³ в час, содержании воды в сырье примерно 2 мас.%, температуре в зоне ввода колонны 320°C и давлении в зоне ввода 100 мм рт. ст. Качество дистиллятов представлено в табл. 3.

Таблица 3. Качество типовых дистиллятов, полученных из обезвоженных ОМ

Показатели качества	Образец 1	Образец 2
Вязкость при температуре 100°C, мм ² /с	5.06	5.24
Индекс вязкости	108	116
Температура вспышки в открытом тигле, °C	208	216
Температура застывания, °C	-13	-10
Кислотное число, мгКОН/г	0.28	0.24
Зольность, % масс.	0.0014	0.0017
Цвет по ЦНТ	8	8
Элементный состав, мкг/г		
Сера	3300	3500
Хлор	208	25
Натрий	16	18
Магний	10	12
Кремний	141	65
Фосфор	56	46
Кальций	8	12
Структурно-групповой состав, %		
Ароматические кольца	8	-
Парафиновые цепи	72	-
Нафтеновые кольца	20	-

Дистиллят, полученный вакуумной перегонкой ОМ, в частности, содержит серу, фосфор, органический и неорганический хлор и кремний. Содержание фосфора составляет примерно 40 мг/кг, что создаёт определённые проблемы для катализаторов процессов доочистки. Кремний преимущественно органический, он появляется в ОМ за счёт силиконовых противопенных присадок и синтетических масел. После обработки щёлочью содержание хлора и фосфора в дистилляте снижается, однако и в этом случае подбор катализатора для каталитических процессов очистки усложнён.

Очевидно, что дистилляты с указанными показателями качества представляют большой интерес, в первую очередь, из-за высокого индекса вязкости, близкого к показателям качества масел второй группы. Однако кислотное число и цвет продукта ограничивают его применение, так как следует опасаться недостаточной стабильности масла. Также стоит отметить, что эти дистилляты обладают более резким, чем нефтяные дистилляты, запахом, и поэтому требуется их доочистка.

Однако самый эффективный способ доочистки – гидроочистка – для данных фракций проблемный, в первую очередь, из-за высокого содержания элементов хлора, фосфора и кремния, отравляющих известные катализаторы этого процесса. Проведение гидроочистки такого сырья принципиально возможно, однако срок службы катализатора, как правило, не превышает 6 месяцев. При этом нужно учесть, что в российских условия культура сбора ОМ далека от идеала, и вполне возможно усиление проблемы содержания отравляющих катализатор элементов в дистиллятах за счёт попадания нежелательной продукции в ОМ при их сборе.

Полагаем, что до момента решения проблемы отдельного сбора ОМ доочистка дистиллятов, выделенных из ОМ, возможна исключительно традиционными методами контактной и кислотно-контактной очистки. В частности, нами установлено, что приемлемый цвет и запах дистиллята, а также хорошие антиокислительные свойства, вполне возможно получить после обработки 5% бентонитового адсорбента при температуре $120 \div 180^{\circ}\text{C}$.

Из проведённого анализа следует:

- ❖ ОМ являются хорошим сырьём для получения основ смазочных масел, что, в первую очередь, следует из высокого потенциала масел в составе ОМ и структурно-группового состава, близкого II группе базовых масел.

- ❖ По химическому составу ОМ не похожи на нефтяные фракции и требуют подбора процессов переработки, учитывающих их специфику. В частности, следует отметить высокое содержание в них поверхностно-активных веществ, примеси

моноэтиленгликоля, а также соединений хлора, фосфора и органического кремния.

❖ Обоснована необходимость введения запретных мер для вовлечения грубоочищенных масел в состав товарных нефтепродуктов, а также для сжигания ОМ в котельных установках.

❖ Для переработки ОМ перспективны методы, включающие перегонку в вакууме и обработку щёлочью.

Литература

1. Евдокимов А.Ю., Фукс И.Г., Любинин И.А. Смазочные материалы в техносфере и биосфере: экологический аспект. – Киев: Атика-Н, 2012. 292 с.
2. Станьковски Л., Дорогочинская В.А. Перспективы развития индустрии переработки отработанных масел после введения технического регламента Таможенного Союза «О требованиях к смазочным материалам, маслам и специальным жидкостям». Экологический Вестник России. 2013. № 6. С.34-38.
3. Тонконогов Б.П., Станьковский Л., Дорогочинская В.А. Вопросы импортозамещения смазочных масел. Промышленный сервис. 2017. № 2. С. 8-14.
4. Станьковски Л., Чередниченко Р.О., Дорогочинская В.А. Классификация отработанных смазочных масел и показатели их качества. ХТТМ. 2010. № 1. С. 8-11.
5. Станьковски Л., Молоканов А.А., Чередниченко Р.О., Дорогочинская В.А. Коагуляция отработанных смазочных масел как способ их подготовки к вакуумной перегонке. Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. 2012. № 6. С. 16–19.
6. Станьковский Л., Дорогочинская В.А., Тонконогов Б.П., Сидоренко Д.О. Применение оснований в процессах переработки отработанных масел. Технологии нефти и газа. 2019. № 6. С. 13-17.
7. Станьковски Л., Дорогочинская В.А., Тонконогов Б.П., Молоканов А.А. Промышленные технологии переработки отработанных масел. Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. 2021. № 1. С. 35-46.

НЕФТЕХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ПРОИЗВОДСТВЕ БАЗОВЫХ МАСЕЛ

Цветков О.Н., Максимов А.Л.

PETROCHEMICAL PROCESSES IN THE PRODUCTION OF BASE OILS

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

E-mail: tsvetkov@ips.ac.ru

Доминирующая цель нефтехимических каталитических процессов в масловедении – создание базовых нефтяных и синтетических масел с заданными свойствами, наиболее важными из которых являются вязкостно-температурные и антиокислительные свойства, термическая стабильность, низкотемпературная текучесть, экологичность. Среди них при получении углеводородных масел преобладают гидрогенизационные процессы, за ними идут олигомеризационные, Фишера-Тропша и алкилирования.

Гидроочистка является наиболее важным и распространённым применением гидрогенизационных процессов при получении нефтяных базовых масел. За рубежом гидроочистка является непременным процессом масляного производства при получении масел I группы. Три из семи действующих в России маслблоков (ангарский, волгоградский и ярославский) имеют установки гидроочистки. Процесс гидроочистки предназначен для удаления серы (гидрообессеривание), азота (деазотирование), кислорода (деоксидирование), смол (обессмоливание) из соединений нефти путём их превращения в сероводород, аммиак, воду и углеводороды, а также насыщения непредельных связей олефиновых, циклоолефиновых и частично ароматических соединений. Параллельно могут проходить реакции гидрокрекинга наименее устойчивых насыщенных алкилнафтеновых и алкилароматических углеводородов с образованием парафиновых углеводородов. Обычно он ставится после селективной очистки или депарафинизации.

При использовании современных алюмоникельмолибденовых катализаторов в режимах гидроочистки при давлении не более 5 МПа удаётся получать дистиллятные и остаточные масла с содержанием серы не более 0.2 мас.% и 0.5 мас.%, соответственно, из нефтяного сырья с содержанием серы до 1.5 мас.%. При более высоких давлениях водорода – до 10 МПа на высокоактивных катализаторах получают базовые масла II группы. Для защиты катализаторов гидроочистки от попадания механических примесей, растворённого кислорода и большого количества олефинов, применяются катализаторы защитного слоя, которые первыми встречаются с водородо-масляной смесью и принимают на себя роль грубой гидроочистки.

Процесс гидрокрекинга в производстве масел – наиболее интенсивный метод воздействия на химическую структуру нефтяного сырья с целью получения основ II и III группы. Этот каталитический процесс позволяет получать высококачественные базовые масла из дистиллятного нефтяного сырья практически любого химического состава путём подбора катализаторов и условий. Масляный гидрокрекинг, как химический макропроцесс, включает все реакции, характерные для гидроочистки, с доминированием реакций собственно гидрокрекинга. Гидрогенолиз веществ нефтяного сырья в условиях гидрокрекинга протекает разнообразно в зависимости от химического строения соединений, входящих в качестве компонентов сырья, состава катализаторов и условий процесса. Сырьём для масляного гидрокрекинга является, как правило, вакуумный газойль, при этом желательное применение сырья с максимальным содержанием парафиновых углеводородов. Катализаторы гидрокрекинга характеризуются наличием центров, имеющих кислотную крекирующую и гидрирующую активность. Поэтому в их составе присутствуют кислотный компонент, гидрирующий компонент и связующее, обеспечивающее механическую прочность и пористую структуру. В качестве кислотного компонента, ведущего реакции крекинга и изомеризации, используют широкопористые цеолиты с высокой кислотностью, алюмосиликаты, окись алюминия с нанесением вольфрама. Гидрирующими компонентами катализаторов служат металлы VIII группы, преимущественно никель. В процессе гидрокрекинга вакуумного газойля используются современные катализаторы с высоким содержанием металлов, в том числе никеля, молибдена и вольфрама, как правило более 30%. Такие катализаторы, обеспечивающие достаточно полное десульфирование, деазотирование и гидрирование ароматических соединений с последующей гидродециклизацией, засыпаны в действующих во всём мире реакторах гидрокрекинга вакуумного газойля. Глубина конверсии при гидрокрекинге регулируется в зависимости от используемого сырья и получаемых продуктов, поскольку на большинстве НПЗ гидрокрекинг ставят преимущественно для получения молосернистых дизельных топлив, а масла II и III групп вырабатывают из остатка гидрокрекинга. Современные катализаторы гидрокрекинга вакуумного газойля постоянно совершенствуются с учётом имеющегося опыта создания никель-молибден-вольфрамовых систем в направлении повышения их активности, селективности и срока службы до перегрузки.

Масляные фракции гидрокрекинга подвергаются изодепарафинизации в присутствии водорода и последующей финишной гидроочистке. Реакция изомеризации парафинов протекает в туннельных каналах цеолитов на каталитических центрах

благородных металлов, преимущественно платины и палладия. При этом получается изодепарафинизат, который содержит не менее 50% изопарафинов, благодаря чему достигаются требуемые низкотемпературные свойства базовых масел. Вслед за изодепарафинизацией обязательно ставится финишная гидроочистка для завершающего насыщения ароматических и олефиновых углеводородов.

Каталитическая гидроизомеризация применяется для получения изопарафиновых масел - базовых масел марки VHVI из нефтяного или синтетического парафинового сырья. В качестве нефтяного сырья используются гачи высоких погонов, которые подвергаются тщательной гидроочистке до достижения следового содержания серы и азота. Гидроочищенный гач в смеси с водородом подают в реактор с катализатором, представляющим собой благородные металлы, нанесённые на окись алюминия с высокой поверхностью, или катализаторы изодепарафинизации, а затем на финишную гидроочистку, которая может быть выполнена последовательно в том же реакторе. В настоящее время данный процесс реализован на маслоблоке КМ-3 Волгоградского НПЗ, построенном по технологии ВНИИ НП, с применением в основном зарубежных катализаторов. По нему вырабатывается базовое масло марки VHVI с вязкостью 4 мм²/с при 100°С и индексом вязкости около 140. Процесс гидроизомеризации парафинов не требует применения высоких давлений - достаточно 5 МПа. Российские предприятия, вырабатывающие базовые нефтяные масла и их мощности показаны в табл. 1.

Таблица 1. Производительности маслоблоков России

Компания	Группа I	Группа II	Группа III	Всего
Газпром-нефть, Омск	260 000			260 000
Лукойл, Вогоград	300 000	220 000	30 000	550 000
Лукойл, Пермь	480 000			480 000
Роснефть, Ангарск	230 000			230 000
Роснефть-Башнефть, Уфа	220 000			220 000
Роснефть, Новокуйбышевск	260 000			260 000
Славнефть, Ярославль	250 000		100 000	350 000
Татнефть, Нижнекамск		90 000	100 000	190 000
Всего по РФ	2 000 000	310 000	230 000	2 540 000

Значительную и заметно повышающуюся роль в производстве смазочных материалов играют синтетические углеводородные масла. Прежде всего это относится к ПАОМ, имеющим наиболее широкое распространение в выработке смазочных материалов для подвижной и промышленной техники и по которым в мире созданы

значительные мощности – около 620 тыс. т в год. Одновременно ведётся совершенствование технологии ПАОМ с использованием металлоценовых и иных ионно-координационных катализаторов.

Появившаяся в 2011 г. крупная промышленная мощность получения синтетических изопарафиновых масел в Катаре из природного газа (технология GTL по процессу каталитической соолигогоконденсации CO и H₂ по Фишеру-Тропшу) скорее всего не будет масштабно воспроизводиться в обозримом будущем из-за неоправданно объёмных капитальных затрат, в особенности, при сохранении текущих относительно невысоких цен на нефть; по крайней мере до тех пор, пока не найдётся путь прямой каталитической дегидроолигомеризации метана.

На фоне продолжающегося спроса на олигоизобутеновые масла со стороны производителей промышленных смазочных материалов получили развитие процессы олигомеризации изобутена. На смену гомогенного катализа с технологиями очистки олигомеризата от остатков катализатора пришли процессы с гетерогенным катализом на VF₃, нанесённом на формованную окись алюминия, что существенно сказалось на эксплуатационных затратах получения олигобутеновых масел.

Олигомеризацией α-метилстирола на гетерогенных катализаторах с последующим исчерпывающим гидрированием димеров и тримеров получают синтетические нафтеносы высокоэффективных тяговых масел, обладающих уникальной зависимостью вязкости от давления. Высокое давление прижимают молекулы жидкости друг к другу, при этом резко повышается её вязкость, вплоть до превращения в стеклообразное состояние, вследствие чего жидкость приобретает способность при существенных сдвиговых напряжениях передавать значительные силы от одной поверхности трения другой, что и реализуется в бесступенчатых вариаторных передачах.

Синтетические алкилбензолные масла, представляющие собой в основном диалкилбензолы, в настоящее время производятся в небольших объёмах; в основном они являются побочным продуктом при синтезе детергентных моноалкилбензолов. Современный типичный процесс синтеза линейных алкилбензолов (ЛАБ) обычно совмещается с установкой получения линейных олефинов дегидрированием парафиновых фракций C₁₀-C₁₃ или C₁₁-C₁₄, собственно алкилирование осуществляется в присутствии фтористоводородного катализатора.

Алкилнафталиновые масла не являются широко востребованным продуктом среди базовых масел, но они характеризуются низкой испаряемостью при повышенных

температурах, высокой термоокислительной стабильностью, устойчивостью к действию ионизирующего излучения. Алкилнафталиновые масла получают каталитическим алкилированием нафталина α -олефинами или алкилхлоридами. Варьируя длину цепи алкилирующего агента и число присоединяемых к нафталиновому фрагменту алифатических радикалов, можно добиваться большого разнообразия вязкостных, вязкостно-температурных и низкотемпературных свойств.

В России процессы получения углеводородных масел высших групп недостаточно развиты, поскольку отсутствуют собственные современные катализаторы гидрокрекинга, изодепарафинизации, олигомеризации, алкилирования. Именно в расширении исследований катализа этих процессов видятся перспективы развития отечественных технологий базовых углеводородных масел.

Работа выполнена в соответствии с Госзаданием ИИХС РАН

ОЛИГОМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕНА В МАСЛЯНЫЕ ФРАКЦИИ

Хамиев М.Дж., Джафаров Р.П., Агаи-Гаджиева К.Ш., Дадашова А.М., Маммедли Р.З.

OLIGOMERIZATION OF ETHYLENE INTO OIL FRACTIONS

Институт Нефтехимических Процессов им. академика Ю.Г.Мамедалиева

НАН Азербайджана, г. Баку.

E-mail: mxamiyev@yahoo.com

Олигомеризация этилена в присутствии различных металлокомплексных каталитических систем является одним из основных промышленных процессов получения высших линейных α -олефинов. Высшие линейные α -олефины используются в производстве синтетических поли- α -олефиновых масел, пластификаторов, ингибиторов коррозии, деэмульгаторов и т.д. Получение масляных фракций непосредственно олигомеризацией этилена является экологически и экономически приемлемым и актуальным.

В Институте Нефтехимических Процессов им. академика Ю.Г.Мамедалиева НАНА разработаны высокоэффективные металлоорганические каталитические системы (МОКС) для олигомеризации этилена в масляные фракции (МФ). Эти МОКС состояли из нафтенатов, аминофенолятов, ацетилацетонатов циркония, а также, нанесенных на Al_2O_3 хлоридов циркония и алюминийорганических соединений (АОС). В присутствии разработанных каталитических систем и различных модификаторов возможно получение МФ с высокими выходами (60-75%). Полученные МФ (н.к. выше 350^0C) имели различные показатели индекса вязкости 85-120 и на их основе с эфирными маслами были приготовлены различные высокоиндексные масляные композиции.

Составлена математическая модель реакции олигомеризации этилена в МФ в присутствии $(Al_2O_3)_n-ZrCl_{4-n}+C_2H_5AlCl_2+(CH_3)_2C_6H_4$ регрессионного вида с последующим решением задачи оптимизации, а также прогноз результатов проведения процесса и выработка рекомендаций по возможным воздействиям на его протекание. Было показано, что основными факторами, влияющими на выходные характеристики процесса, являются: количество алкилалюминийхлорида - Z_1 , модификатора - Z_2 , растворителя - Z_3 и температура - Z_4 . Были установлены пределы изменения входных параметров. Также определено, что максимальное значение индекса вязкости равно 115.89, полученное при значениях входных переменных $Z_1=13.5$, $Z_2=17.5$, $Z_3=49.5$, $Z_4=128$. Полученные результаты в дальнейшем могут быть применены для получения синтетических масел, а также их композиций с нефтяными и эфирными маслами.

КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРОКСИЛИРОВАНИЯ БЕНЗОЛА НА ОСНОВЕ ПОРИСТЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ КАРКАСОВ

Ярчак В.А., Куликов Л.А.

BENZENE HYDROXYLATION CATALYSTS BASED ON POROUS AROMATIC FRAMEWORKS

*Московский Государственный Университет имени М.В.Ломоносова,
Химический факультет, Москва, Россия*

E-mail: yarchakvika@gmail.com

Фенол является ценным промежуточным продуктом, который широко используется в производстве фенольных смол, бисфенола А, эпоксидных смол, капролактама, анилина [1–3]. В настоящее время более 90% фенола в промышленности производится с помощью кумольного процесса. Данный метод основан на предварительном окислении кумола кислородом воздуха с последующим разложением полученной гидроперекиси в присутствии разбавленной серной кислоты. Однако, кумольный процесс имеет ряд недостатков, несмотря на длительный опыт производства фенола данным методом. Так, в ходе реакции возникает взрывоопасный гидропероксид кумола, а сам процесс является многостадийным. Вместе с тем, на последней стадии в качестве побочного продукта образуется эквимолярное количество ацетона, который не находит эквивалентного рынка сбыта. Таким образом, привлекательным методом получения фенола является прямое окисление бензола пероксидом водорода с помощью иммобилизованных комплексов переходных металлов на различных носителях.

Пористые ароматические каркасы (PAF) - новый тип полимерных носителей, в которых структура образована связанными друг с другом в жесткий “каркас” фрагментами ароматических колец. Главные преимущества PAF – химическая стабильность (данные материалы не окисляются перекисью водорода и кислородом воздуха), обладают высокой площадью поверхности (до 600 м²/г), также возможна модификация их структуры различными функциональными группами. К тому же гидрофобная природа PAF способствует упрощенному переносу органических субстратов в поры.

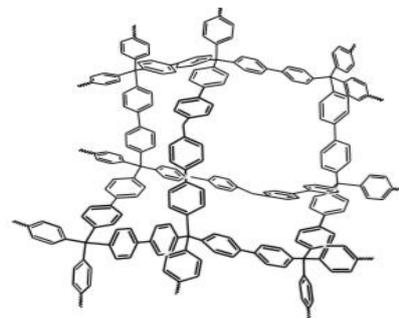


Рис. 1. Типичная структура PAF

В настоящей работе выполнен синтез медь- и ванадийсодержащих катализаторов процесса гидроксилирования бензола на основе пористых ароматических каркасов. Первоначально исходный носитель PAF-30 был модифицирован -NH₂ группой и, при дальнейшем взаимодействии с салициловым альдегидом, был получен

функционализированный материал PAF-30-NH₂-SA. При обработке материала PAF-30-NH₂-SA ацетилацетонатом ванадила VO(акас)₂ и ацетатом меди Cu(Ас)₂ были получены катализаторы PAF-30-NH₂-SA-V и PAF-30-NH₂-SA-Cu, соответственно.

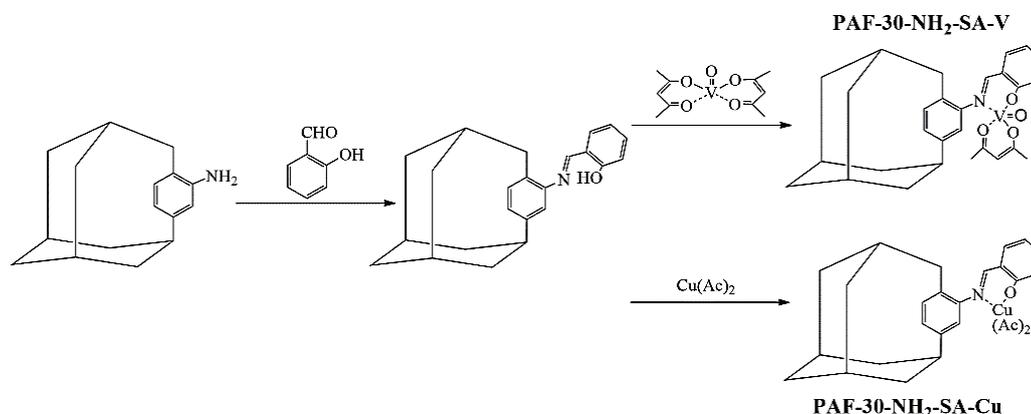


Рис. 2. Синтез катализатора PAF-30-NH₂-SA-V и PAF-30-NH₂-SA-Cu

Полученные катализаторы обладают высокой селективностью в отношении целевого продукта (<95%). Наибольшую активность проявил ванадийсодержащий катализатор. Также было изучено влияние природы растворителя на степень превращения бензола.

Таблица 1. Влияние природы растворителя на степень превращения бензола. Условия реакции: 3 ммоль бензола, 0.05% (мас.) катализатора, 12 ммоль H₂O₂, 60°C, 20 часов.

Катализатор	Растворитель	Конверсия бензола, %	Селективность, %
PAF-30-NH ₂ -SA-V	Уксусная кислота	14	92
	Ацетонитрил	63	91
PAF-30-NH ₂ -SA-Cu	Уксусная кислота	3	99
	Ацетонитрил	5	99

Литература

1. Bao Y., Jiang H., Xing W., Chen R., Fan Y. Liquid phase hydroxylation of benzene to phenol over vanadyl acetylacetonate supported on amine functionalized SBA-15. *React. Kinet. Mech. Catal.* 2015. Vol. 116. № 2. P. 535–547.
2. Morimoto Y., Bunno S., Fujieda N., Sugimoto H., Itoh S. Direct Hydroxylation of Benzene to Phenol Using Hydrogen Peroxide Catalyzed by Nickel Complexes Supported by Pyridylalkylamine Ligands. *J. Am. Chem. Soc.* 2015. Vol. 137. № 18. P. 5867–5870.
3. Wang C., Hu L., Wang M., Yue B., He H. Cerium promoted V-g-C₃N₄ as highly efficient heterogeneous catalysts for the direct benzene hydroxylation. *R. Soc. Open Sci.* 2018. Vol. 5 № 6.

КРЕКИНГ ПАРАФИНОВ НА КАТАЛИЗАТОРАХ ИЗ ПРИРОДНОГО ЦЕОЛИТА ШАНКАНАЙСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ КАЗАХСТАНА

Конуспаев С.Р.¹, Бродский А.Р.², Кребаева Л.У.¹, Алгабас Ж.Д.¹,
Есенбаева А.Н.¹

CRACKING OF THE PARAFFINS ON THE CATALYSTS MADE OF NATURAL ZEOLITE OF SHANKANAY DEPOSIT IN KAZAKHSTAN

¹Казахский Национальный университет им. Аль-Фараби г. Алматы;

E-mail: yessen.akerkem@mail.ru

²Институт топлива катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского г. Алматы

The natural zeolite of the Shankanai deposit in the Almaty region contains 80% of clinoptilolite. Its composition depends on the depth and nature of the formation. Currently, its industrial mining is conducted in an open way and is used in various areas of the national economy. Its main qualities are increased adsorption capacity, mechanical strength and thermal stability. The works [1-4] on the preparation of paraffin cracking catalysts from them are known in the literature. The authors of [5–7] used natural zeolite, consisting of clinoptilolite, as carriers for catalysts of various processes.

However, iron ions are only partially removed. It is known from [3], that iron catalyzes the conversion of hydrocarbons to carbon, which is undesirable in the synthesis of long-chain α -olefins. To remove iron ions from the outer surface, organic acids and compounds, that form water-soluble complex compounds with ferric ions, were used. Sulfosalicylic acid, ethylenediaminetetraacetic acid and its disodium salt, Trilon B, and citric acid were used as such compounds. However, it was not possible to completely remove the iron compounds from the surface.

The aim of this work is to establish the structure and texture of the original and treated with hydrochloric acid natural zeolite of the Shankanay field using a complex of modern physical methods; and to process the paraffins cracking on the catalysts prepared from them.

Moessbauer spectroscopy. Cobalt 57 in a chromium matrix with an activity of 100 mCi was used as the source. The spectra were processed on a PC using the least square method. The values of isomeric shifts (IS) are given relative to α -Fe. The temperature of taking the spectra was 293 K. The shooting mode was “in the light”. The make of used spectrometer was MS 1104Em.

$$\Delta IS = \pm 0.03 \text{ mm/s}; \Delta QS = \pm 0.03 \text{ mm/s}; \Delta S = \pm 2\%.$$

X-ray diffractometric analysis was carried out on a DRON-3 automated diffractometer with $CuK\alpha$ radiation, β filter. The diffractograms were recorded at the following conditions: U = 35 kV; I = 20 mA; θ -2 θ survey; detector 2 deg/min. Semi-quantitative X-ray phase analysis was carried out according to the diffraction patterns of powder samples using

the method of equal weights and artificial mixtures. Quantitative ratios of crystalline phases were determined. The diffraction patterns were interpreted using ICDD card index data: PDF2 (Powder Diffraction File) powder diffraction data base and diffraction patterns of minerals free of impurities. For the main phases, the content was calculated.

Elemental analysis was performed using energy dispersive X-ray fluorescence spectroscopy on an energy dispersive microanalysis system INCA Energy 450 mounted on a JSM 6610 LV scanning electron microscope, JOEL, Japan.

The natural zeolite of Shankanay deposit of Almaty region has the following content: Al_2O_3 – 8.5%; SiO_2 – 65.0%; Fe_2O_3 – 10.2%; CaO – 3.5%; MgO – 2.5%; Na_2O – 2.1%; K_2O – 2.3%.

Table 1. Paraffin cracking on catalysts from the natural zeolite of the Shankanay deposit

Catalyst	T, °C	The content of reaction products, wt%				K, %.	S, %
		Liquid products	Gases	Carbon	Unreacted paraffin		
Initial zeolite	500	2.8	7.6	0.8	88.8	12.8	21.8
	540	6.4	18.8	1.6	73.2	26.8	23.8
	570	12.5	50.6	2.4	34.5	65.5	19.0
Washed with 1 C ₃ HCl	500	6.2	10.1	1.8	81.9	18.1	34.2
	540	18.8	21.2	1.9	58.1	41.9	44.8
	570	23.7	64.5	2.6	9.2	90.8	26.1

Table 2. The composition of paraffin cracking liquid products on natural zeolites at 540°C.

Hydrocarbons	The content of liquid products, %	
	Initial zeolite	Washed with 1 mol/L HCl zeolite
Olefins $\sum\text{C}_5 - \text{C}_8$	34.6	39.2
	$\sum\text{C}_9 - \text{C}_{16}$	24.7
	$\sum\text{C}_{17} - \text{C}_{20}$	13.2
Alkanes $\sum\text{C}_5 - \text{C}_8$	18.9	16.7
	$\sum\text{C}_9 - \text{C}_{16}$	8.6

The surface and pores of the zeolite, which consists mainly of clinoptilolite, are clogged with empty clay and sand. When treating natural zeolite with hydrochloric acid, the ions of alkali and alkaline earth metals are carried away into the solution and the solid acid of

the zeolite must pass into Bronsted acid. We have prepared two catalysts: from natural zeolite without treatment and from zeolite washed with 1 mol/L hydrochloric acid.

Table 3. The content of gaseous products of paraffin cracking on natural zeolites at 540°C.

Gaseous products	The content of gaseous products, %	
	Initial zeolite	Washed with 1 mol/L HCl zeolite
Hydrogen	4.2	3.1
Methane	10.8	16.5
Ethane	9.5	12.5
Ethylene	23.3	17.8
Propane	10.5	13.5
Propylene	16.5	14.8
N-butane	9.8	7.2
Isobutane	4.5	3.8
Butene-1	7.5	8.5
Cis-butene-2	2.9	2.1
Trans-butene-2	0.5	0.2

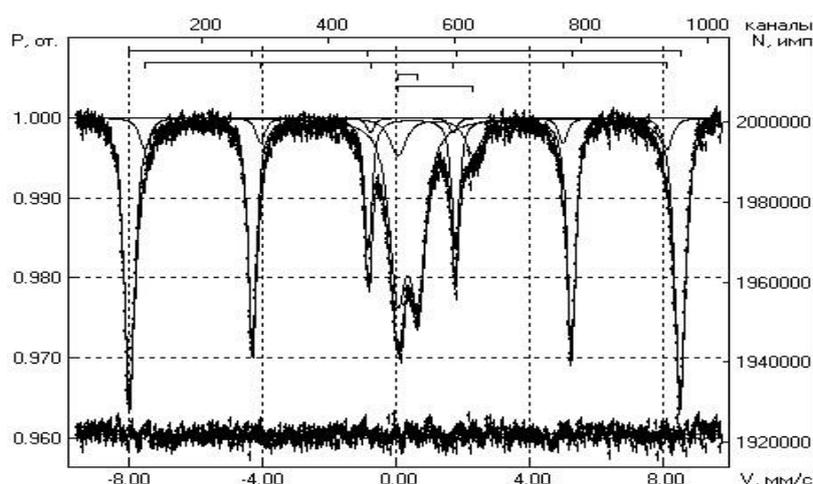


Fig. 1. Mössbauer spectrum of the initial sample of the Shankanay deposit natural zeolite.

Magnetically ordered phases

1. IS ($\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$) = 0.37; QS ($\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$) = -0.21; H_{eff} , kE = 513; S (%) = 60
2. IS ($\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$) = 0.39; QS ($\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$) = -0.17; H_{eff} , kE = 486; S (%) = 7

Paramagnetic phases

3. IS ($\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$) = 0.35; QS ($\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$) = 0.61; S (%) = 27
4. IS ($\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$) = 1.19; QS ($\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$) = 2.26; S (%) = 6

According to [9], magnetically ordered phases correspond to $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and $\varepsilon\text{-FeOOH}$ hydroxide, respectively.

The first paramagnetic phase has Moessbauer parameters close to γ -FeOOH hydroxide (lepidocrocite), at the same time, fine particles (less than 8 nm) of magnetically ordered phases that do not produce Zeeman magnetic hyperfine splitting in the Moessbauer spectrum at room temperature. The second paramagnetic phase refers to the oxidation state of Fe^{2+} .

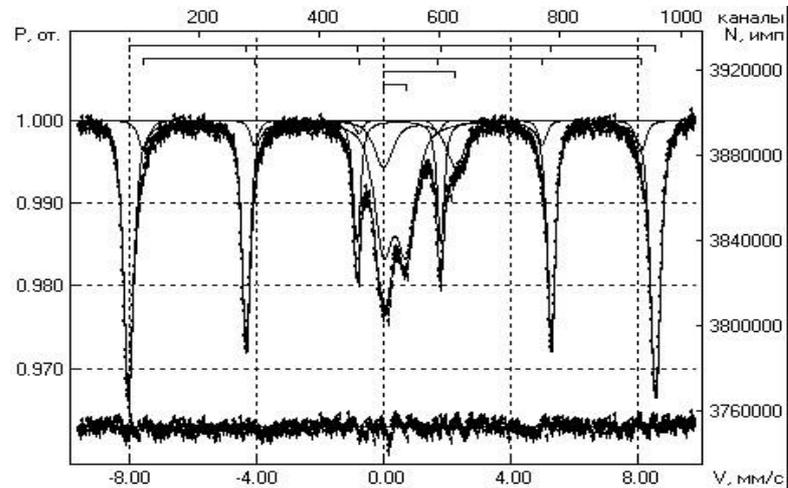


Fig. 2. Moessbauer spectrum of a sample of the Shankanay deposit natural zeolite modified with HCl

Magnetically ordered phases

1. IS ($\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$) = 0.37; QS ($\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$) = -0.21; $H_{\text{эфф}}$, кЭ = 514; S (%) = 59
2. IS ($\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$) = 0.37; QS ($\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$) = -0.19; $H_{\text{эфф}}$, кЭ = 485; S (%) = 7

Paramagnetic phases

3. IS ($\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$) = 0.35; QS ($\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$) = 0.72; S (%) = 24
4. IS ($\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$) = 1.13; QS ($\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$) = 2.27; S (%) = 10

Table 4 . The elemental composition of the Shankanay deposit natural zeolite of the

Initial zeolite										
Spectrum	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Mn	Fe
1	52.39	1.17	1.35	9.14	26.70	1.73	3.23	0.40	0.09	3.80
2	52.66	1.03	1.56	8.88	26.36	1.75	3.34	0.44	0.10	3.88
3	52.50	0.83	0.97	17.26	20.62	1.25	2.81	0.45	0.12	3.20
Mean	52.52	1.01	1.29	11.76	24.56	1.58	3.12	0.43	0.10	3.63
Washed with 1 mol/L HCl zeolite										
Spectrum	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Fe	
1	53.84	0.85	0.57	4.70	34.61	1.77	0.96	0.20	2.51	

2	53.68	0.86	0.55	4.54	35.05	1.48	0.94	0.24	2.65
3	53.73	0.89	0.58	4.25	35.27	1.77	0.84	0.22	2.44
Mean	53.75	0.87	0.57	4.49	34.98	1.67	0.91	0.22	2.53

In conclusion, it has been established that the catalysts obtained from the modified natural zeolite are twice as active as from the initial one, the selectivity increases from 23.8 to 44.8%. Iron compounds in natural zeolite are in the form of α -Fe₂O₃, ε -FeOOH and γ -FeOOH. The phase composition of the initial and modified samples was established; the crystalline framework of clinoptilolite is partially destroyed when washing with 1 mol/L HCl.

References

1. Конуспаев С.Р., Кадирбеков К.А., Сарсекова А.Т., Нурбаева Р.К., Жамбакин Д.К. Каталитический синтез высших α -олефинов крекингом парафина. Нефтехимия. 2010. Том 50. № 5. С. 378–382.
2. Конуспаев С.Р., Кадирбеков К.А., Нурбаева Р.К., Сарсекова А.Т., Нурлыбаев И.Н. Синтез длинноцепных α -олефинов термическим и каталитическим крекингом парафина. XVIII Менд. съезда по прикл. и общ. хим. М. 2007. Том 3. С.1512.
3. Конуспаев С.Р., Кадирбеков К.А., Сарсекова А.Т., Нурбаева Р.К., Кошеев С. В., Саланов А.Н., Зайковский В.И. Влияние железа в составе природного цеолита на его активность при крекинге технического парафина. VII Росс. конф. «Механизмы каталитических реакций». Санкт-Петербург. 2006. Том 1. С. 79-81.
4. Конуспаев С.Р., Кадирбеков К.А., Нурбаева Р.К., Сарсекова А.Т. [Новые катализаторы на основе системы гетерополикислота-цеолит для крекинга парафинов в синтезе длинноцепных \$\alpha\$ -олефинов. Катализ в пром.](#) 2010. № 6. С. 23-28.
5. Rajic N., Stojakovic D., Daneu N., Recnik A., The formation of oxide nanoparticles on the surface of natural clinoptilolite. J. Phys. and Chem. Sol. 2011. Vol. 72. P. 800–803.
6. Ракитська Т.Л., Кюсе Т.О., Раскола Л.А. и др. Закріплені на природному кліноптилоліті хлориди 3d-металів у реакції низькотемпературного окиснення діоксиду сірки киснем повітря. Вісник ОНУ. Хімія. 2018. Том. 23. Вип. 2. С. 8-13.
7. Makhmudov F.T., Nuriyev A.N., Gadjiyev M.A., Abbasov M.A., Aliyeva V.H., Pyasova Kh.A. [Static of sorbtion of Ca²⁺ and Mg²⁺ ions on na-clinoptilolit.](#) *Азерб.хим.ж.* 2015. № 4. С. 63-65.
8. Mössbauer Mineral Handbook/ Ed. by Stevens J.G. Asheville, North Carolina, USA: Mössbauer Data Cent; 2005. 624 p.

ГИДРИРОВАНИЕ КАРКАСНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ НА ОСНОВЕ НОРБОРНАДИЕНА НА ПАЛЛАДИЕВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

Замалютин В.В., Данюшевский В.Я., Флид В.Р., Кацман Е.А.
**HYDROGENIZING FRAME HYDROCARBONS OF NORBORNADIENE TYPE
USING PALLADIUM CATALYS**

*МИРЭА Российский технологический университет (ИТХТ им. М.В. Ломоносова),
Москва*

E-mail: zamalyutin@mail.ru

Нестабильность на мировом топливном рынке актуализирует и стимулирует развитие возобновляемых и вторичных сырьевых ресурсов [1-3]. Одним из вариантов решения этой проблемы является получение высокоплотных каркасных углеводородов из побочных продуктов нефтепереработки [4, 5], в частности, на основе норборнадиена (НБД) и его производных [6, 7].

НБД – бициклический диеновый углеводород, обладающий высокой химической активностью ввиду наличия напряженного углеродного каркаса и гомосопрежженных двойных связей. Многочисленные полициклические продукты, получаемые из НБД, в том числе продукт его полного гидрирования – норборнан, могут использоваться в качестве твердого топлива с высокими удельными показателями [8]. Одной из важнейших стадий при получении эффективных топлив является исчерпывающее гидрирование входящих в него ненасыщенных компонентов. В случае с производными НБД также принципиально важно, чтобы катализатор и условия гидрирования были достаточно мягкими, не разрушающими структуру углеродного каркаса. Разработка таких катализаторов и изучение механизма их действия осуществляется на основе систематических кинетических исследований.

Целью работы явилось изучение кинетики газо- и жидкофазного гидрирования НБД на промышленном катализаторе селективного гидрирования ПК25 (ЗАО «ПРОМКАТАЛИЗ») [9] в реакторах проточного типа и периодического действия.

Методическая часть

Реакции проводили в проточном реакторе объемом 3 см³, представляющим собой кварцевую трубку, состоящую из трёх частей. Верхняя часть, в которой находился катализатор, помещалась в электрическую печь. В эту часть подавали заданный поток водорода и реагентов. Вторая и третья часть реактора состояли соответственно из шарикового холодильника и холодильника-сепаратора. Для изучения кинетики жидкофазного гидрирования НБД использовали вибростенд, на который устанавливался

термостатируемый реактор периодического действия объемом 100 мл с обратным холодильником и нижним пробоотборником. Реактор соединялся с газометром, наполненным водородом. Интенсивность встряхивания обеспечивала протекание процесса в кинетической области.

Анализ реакционных проб и контроль за протеканием процесса проводили с помощью хроматографа «Кристалл 2000», а для идентификации всех компонентов использовали хроматомасс-спектрометр Agilent 5973N с приставкой Agilent 6890.

Для подбора условий полного гидрирования НБД в среде *n*-гептана в проточном реакторе была проведена серия опытов в токе водорода в интервале температур 100 – 200°C при варьировании расхода водорода и реагентов. Результаты анализа конечной смеси в опытах 1 – 5 показали наличие норборнана (~ 88%) в качестве основного продукта гидрирования, нортрициклана (~ 10%), а также следовые количества норборнена (~ 2%) (Опыты 1, 5) или его полное отсутствие (Опыты 3, 4). Таким образом, выбранные условия гидрирования НБД в присутствии ПК25 позволяют направить реакцию исключительно на гидрирование двойных связей и полностью избежать деструкции углеродного каркаса молекулы.

Таблица 1. Результаты газофазного гидрирования НБД в проточном реакторе

Условия опыта	Опыт 1	Опыт 3	Опыт 4	Опыт 5	Опыт 6
Температура реактора, °C	200	155	100	125	100
Время опыта, мин	150	150	120	120	120
Расход по H ₂ (25°C), л/ч	2.4	2.4	2.4	4.86	4.86
Расход по исходной смеси, мл/ч	9.52	9.52	9.52	17.6	24.1
Количественные технологические показатели					
<i>Степень превращения (X, %):</i>					
X _{НБД}	99.3	100	100	100	98.8
X _{норборнен}	57.8	100	100	64.9	9.10
<i>Селективность по НБД (φ, %):</i>					
φ _{норборнан}	88.3	89.7	92.2	90.8	85.0
φ _{норборнен}	9.44	0	0	0	9.92
φ _{нортрициклан}	2.26	10.3	7.80	9.20	5.08

Из результатов газофазного гидрирования НБД в проточном реакторе следует, что при полной степени превращения НБД наблюдается высокая селективность по

норборнану, которая увеличивается при уменьшении температуры (табл. 1, опыты 1 – 4). При значительном увеличении расхода по исходному сырью (табл. 1, опыт 6) концентрация норборнена как промежуточного продукта гидрирования НБД в конечной смеси достигает 5%. Во всех опытах наблюдается образование нортрициклана (5 – 15%), выход которого возрастает с температурой (табл. 1).

Исходя из результатов, полученных в проточной системе, можно предположить, что образование нортрициклана может происходить как при гидрировании НБД, так и при изомеризации норборнена (рис. 1).

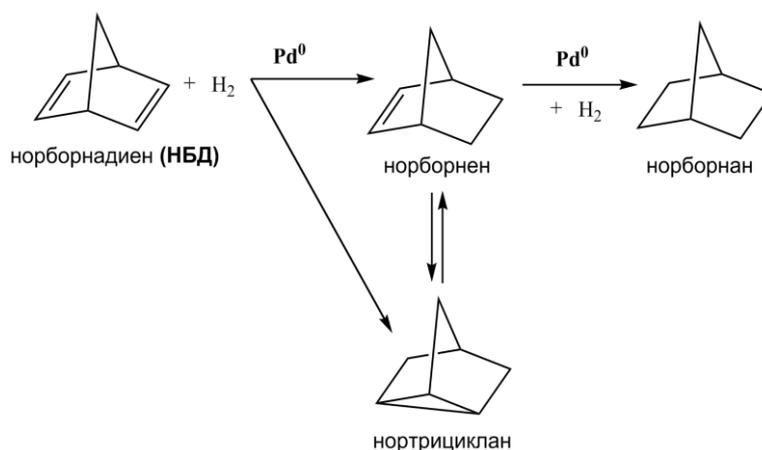


Рис. 1. Возможная схема превращений НБД в ходе газофазного гидрирования

Для проверки возможной изомеризации норборнена в нортрициклан в проточный реактор в токе азота при $200^\circ C$ подавали исходную смесь, состоящую из ~ 40% норборнена и ~ 60 % гептана. В конечной смеси нортрициклан обнаружен не был.

Анализ кинетических кривых, полученных при жидкофазном гидрировании НБД при $80^\circ C$ в н-гептане, позволяет сделать предположение о механизме этого процесса. На Рисунке 2 представлены результаты одного из таких опытов. Из него следует, что реакция имеет выраженный двухстадийный последовательный характер. На первой стадии происходит гидрирование НБД до норборнена, затем его дальнейшее гидрирование до норборнана.

Наличие высокой концентрации промежуточного норборнена до (63%) свидетельствует о более высокой скорости первой стадии по сравнению со второй. Как и в случае проведения процесса в проточном реакторе, можно отметить высокую степень превращения НБД (~ 100%) и его селективное гидрирование до норборнана. Концентрация второго продукта гидрирования – нортрициклана возрастает в этих

условиях до 2-4 % (рис. 2). Из рисунка видно, что его образование наблюдается только при наличии в системе свободного НБД. После его исчерпания концентрация нортрициклана не изменяется. Таким образом, можно сделать однозначный вывод о том, что нортрициклан образуется только при прямом гидрировании НБД, а не при изомеризации норборнена. Значительное уменьшение его концентрации в жидкофазном процессе, очевидно, связано с проведением процесса при более низкой температуре.

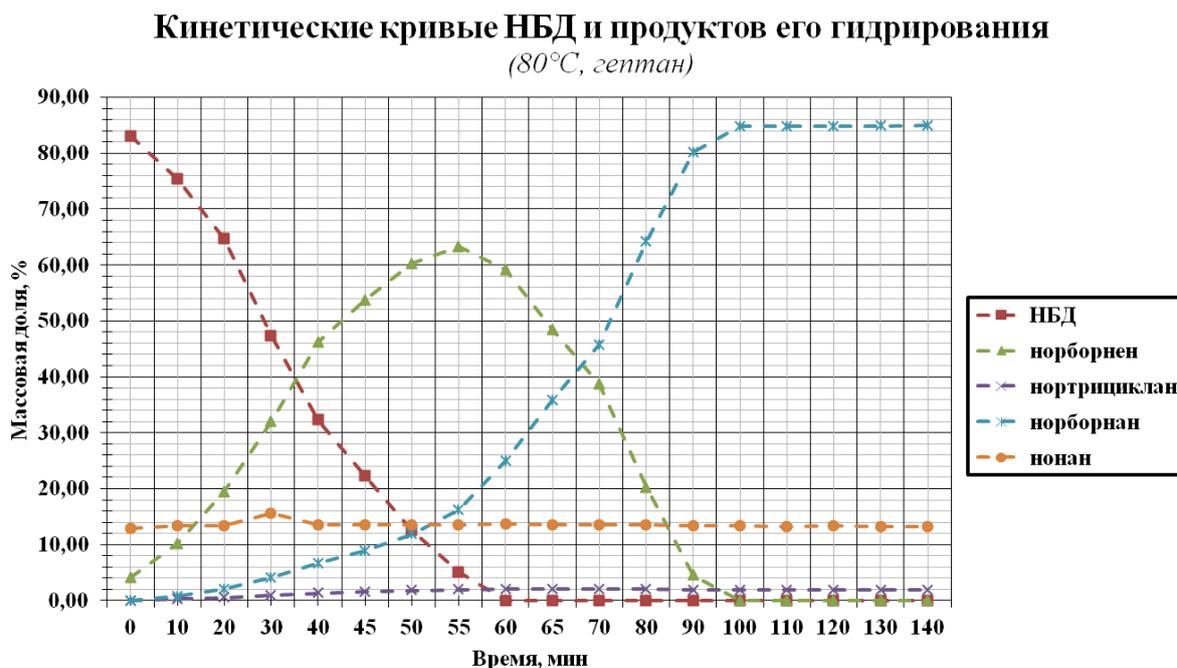


Рис. 2

Характер кинетических кривых указывает на существенное торможение стадии гидрирования норборнена в присутствии НБД. Это явление, вероятно, носит термодинамический характер из-за сильного связывания активного центра катализатора молекулой НБД. Аналогичный эффект наблюдается при гидрировании ацетиленов и диенов [10].

Литература

1. Berenblyum A.S., Podoplelova T.A., Shamsiev R.S., Katsman E.A., Danyushevsky V.Ya., Flid V.R. Catalytic chemistry of preparation of hydrocarbon fuels from vegetable oils and fats. *Catalysis in Industry*. 2012. Vol. 4. № 3. P. 209.
2. Lee A.F., Wilson K. Recent developments in heterogeneous catalysis for the sustainable production of biodiesel. *Catalysis Today*. 2015. Vol. 242. P. 3.

3. Wang T., Qiu S., Weng Y., Chen L., Liu Q., Long J., Tan J., Zhang Q., Zhang Q., Ma L. Liquid fuel production by aqueous phase catalytic transformation of biomass for aviation. *Applied Energy*. 2015. Vol. 160. P. 329.
4. Xia Z., Lu H., Liu H., Zhang Z., Chen Y. Cyclohexane dehydrogenation over Ni-Cu/SiO₂ catalyst: Effect of copper addition. *Catalysis Communications*. 2017. Vol. 90. P. 39.
5. Sebastián D., Bordejé E.G., Calvillo L., Lázaro M.J., Moliner R. Hydrogen storage by decalin dehydrogenation/naphthalene hydrogenation pair over platinum catalysts supported on activated carbon. *International journal of hydrogen energy*. 2008. Vol. 33. P. 1329.
6. 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. Vol. 87. P. 1169.
7. Mansø M., Petersen A. U., Moth-Poulsen K., Nielsen M. B. Establishing linear-free-energy relationships for the quadricyclane-to-norbornadiene reaction. *Organic & Biomolecular Chemistry*. 2020. in press.
8. ГОСТ 21261-91. Нефтепродукты. Метод определения высшей теплоты сгорания и вычисление низшей теплоты сгорания.
9. Назаров М.В. Катализатор гидрирования ацетилена в этан-этиленовой фракции на традиционном и новом высокопористом проницаемом ячеистом носителе. Дисс. на соискание ученой степени кандидата химических наук. Казань. 2016.
10. Berenblyum, A.S., Danyushevsky, V.Y., Katsman, E.A. From Palladium Clusters in Solutions to Supported Nanocatalysts for Hydrocarbon Synthesis. *Kinetics and Catalysis*. 2019. Vol. 60. No 4. P. 381-387.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВЯЗКОСТИ АРОМАТИЧЕСКОГО МАСЛА НА
РЕЗУЛЬТАТЫ ОЧИСТКИ РАСТВОРИТЕЛЕМ N-МЕТИЛПИРРОЛИДОН-
ЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ**

Жолнеркевич В.И., Грушова Е.И.

**STUDY OF THE EFFECT OF AROMATIC OIL VISCOSITY ON THE
RESULTS OF CLEANING WITH A SOLVENT N-METHYLPYRROLIDONE-
ETHYLENE GLYCOL**

Белорусский государственный технологический университет, Минск

E-mail: zholnerkevichv@mail.ru

Технология получения ароматических масел для производства резинотехнических изделий и шин, маслonaполнительных бутадиен-стирольных каучуков, в основном, базируется на использовании экстрактов, полученных при селективной очистке нефтяных дистиллятных масляных фракций и деасфальтизатов. Однако, поскольку в таких ароматических маслах содержатся полициклические ароматические углеводороды, т.е. канцерогенные соединения, то весьма актуальной задачей является разработка эффективных и доступных способов очистки ароматических масел от экологически опасных компонентов. К числу таких технологий относят экстракционное удаление нежелательных соединений из сырья.

Цель данной работы состояла в изучении влияния вязкости исходного сырья (ароматического масла) на эффективность очистки от канцерогенных соединений.

Анализируемые образцы масел-пластификаторов получали путем очистки экстрактов ВД-2 и ВД-3, выделенных из вакуумных дистиллятов ВД-2 и ВД-3 в процессе селективной очистки фенолом в ОАО «Нафтан». Характеристики исходного сырья представлены в табл. 1.

Для удаления канцерогенных полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) из масла использовали метод жидкостной экстракции растворителем – N-метилпирролидоном (N-МП), содержащим 10 мас.% этиленгликоля (ЭГ). Результаты очистки экстрактов указанным растворителем представлены в табл. 1.

Полученные образцы масел анализировали методом ИК-спектроскопии. ИК-спектры нефтепродуктов регистрировали с помощью ИК-Фурье спектрометра (ФСМ 1202 ООО «Инфраспек») в интервале волновых чисел 4000-400 см⁻¹. Испытуемый образец наносили в виде тонкого слоя на кристалл KBr. Отношение полос поглощения в ИК-спектрах проводились в соответствии с литературными данными [1-3]. На ИК-спектрах фиксировали широкий набор полос поглощения, относимых к ароматическим структурам разного строения – 1600-1603 см⁻¹, 1160 см⁻¹, 865-867 см⁻¹, 811-812 см⁻¹, 746-

747 см⁻¹, нафтеновым структурам – 940-953 см⁻¹ и 1027-1033 см⁻¹, алкановым структурам – 720-726 см⁻¹. 1376-1378 см⁻¹, 1458-1463 см⁻¹ (рисунок 1).

Таблица 1. Характеристики исходного сырья (экстракта) и масел-пластификаторов (рафината)

Показатель	Экстракт ВД-2	Экстракт ВД-3
Показатель преломления, n _D ⁵⁰	1.5380	1.5410
Анилиновая точка, °С	46.5	44.5
Кинематическая вязкость при 50 °С, мм ² /с, v ₅₀	102.20	227.19
Кинематическая вязкость при 70 °С, мм ² /с, v ₇₀	33.86	66.96
Вязкостно-температурная характеристика, v ₅₀ / v ₇₀	3.02	3.39
Масло-пластификатор:		
– выход, мас. %	25.23	50.34
– показатель преломления, n _D ⁵⁰	1.5135	1.5175

На основании ИК-спектров оценивали условные содержания и соотношения различных структурных групп в масле-пластификаторе (табл. 2) [1-3]:

$C_1 = D_{1600}/D_{1460}$ – условное содержание ароматических структур;

$C_2 = (D_{720}+D_{1380})/D_{1600}$ – условное отношение парафиновых структур к ароматическим структурам;

$C_3 = (D_{780}+D_{810}+D_{860}+D_{1160})/D_{1600}$ – условное отношение полиалкилзамещенных моно-, би- и трициклических ароматических структур к ароматическим структурам;

$C_4 = (D_{810}+D_{860}+D_{1160})/D_{1600}$ – условное отношение полиалкилзамещенных би- и трициклических структур к ароматическим структурам;

$C_5 = (D_{780}+D_{810}+D_{860}+D_{1160})/(D_{720}+D_{1380})$ – условное отношение содержание полиалкилзамещенных моно-, би- и трициклических ароматических структур к парафиновым структурам;

$C_6 = (D_{960}+D_{1030})/D_{1600}$ – условное отношение нафтеновых структур к ароматическим структурам,

где D – оптическая плотность.

Согласно данным табл. 2, показатель C_1 изменяется незначительно при очистки сырья обладающей меньшей вязкостью, однако использование более вязкого сырья позволило уменьшить условное содержание ароматических структур почти в три раза.

Увеличение показателя C_2 для рафинатов свидетельствует о повышении содержания парафиновых структур в масле-пластификаторе после экстракции сырья растворителем N-МП + 10 мас.% ЭГ.

Таблица 2. Структурно-групповой состав масел-пластификаторов

Показатель	Экстракт ВД-2	Экстракт ВД-3	Рафинат 1	Рафинат 2
$C_1=D_{1600}/D_{1460}$	5.04	7.53	4.52	2.74
$C_2=(D_{720}+D_{1380})/D_{1600}$	1.45	1.35	1.56	1.41
$C_3=(D_{780}+D_{810}+D_{860}+D_{1160})/D_{1600}$	3.96	3.71	3.87	3.67
$C_4=(D_{810}+D_{860}+D_{1160})/D_{1600}$	3.91	3.61	5.15	5.03
$C_5=(D_{780}+D_{810}+D_{860}+D_{1160})/(D_{720}+D_{1380})$	2.75	2.76	3.26	2.60
$C_6=(D_{960}+D_{1030})/D_{1600}$	2.85	2.46	2.43	1.89

Анализ значений C_4 показывает, что в рафинатах 1 и 2 существенно возрастает содержание полиалкилзамещенных би- и трициклических ароматических структур, а вот диалкилбензолы извлекаются растворителем в экстракт, так как значения C_3 для рафинатов 1 и 2 ниже, чем для исходного сырья. При этом в наибольшей степени этот переход наблюдается при очистке менее вязкого сырья. При очистке экстрактов ВД-2 и ВД-3 условное отношение нафтеновых структур к ароматическим структурам, т.е. показатель C_6 , снижается. Наибольшее изменение параметра C_6 наблюдается при очистке экстракта ВД-3.

Таким образом, при использовании одного и того же растворителя для очистки экстрактов различной вязкости наиболее эффективно проходит этот процесс для более вязкого экстракта.

Литература

1. Артемьев В.Ю., Григорьев Е.Б., Шигидин О.А. Вести газовой науки. 2013. Том 12. № 1. С. 21.
2. Иванова А.В., Сафиева Р.З. Вестник Башкирского государственного университета. 2008. Том 13. № 4. С. 869.
3. Berthold P., Staude B., Bernhard U. Schmierungstechnik. 1976. №7. P. 280.

СИНТЕЗ БЕНЗПИРАНОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ АНТИМИКРОБНЫХ И ТРИБОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Аскерова К.Т.

SYNTHESIS OF BENZOPYRANES AND STUDY OF THEIR ANTIMICROBIAL AND TRIBOLOGICAL PROPERTIES

Институт Химии присадок им. академика А.М.Кулиева НАНА, Ваку

E-mail: kama.af-13@mail.ru

Изучена реакция сульфамидометилирования фенолов в присутствии каталитического количества соляной кислоты (0.001 моль на 1 моль сульфида) ускоряющей протекание реакции и увеличивающей выхода целевого продукта до 75-85%. Исследование направления реакции показало, что атака карбокатиона направлена, в основном, в орто-положение по отношению к гидроксильной группе фенола. Синтезированные соединения обладают высокими антиокислительными, трибологическими и антимикробными свойствами. Аминометифенолы обладают высокой эффективностью в качестве присадок к смазочным маслам, автомобильным и ракетным топливам.

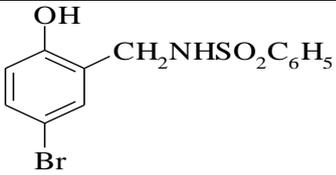
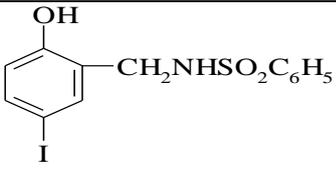
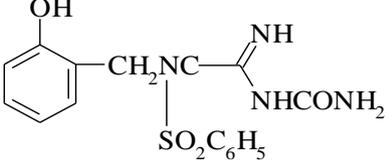
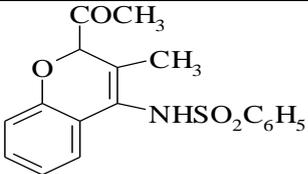
ИК-спектры сульфамидометилена производных сульфамидов регистрировали на спектрометре «Nicolet 1S-10», а ЯМР¹H-спектры - на спектрометре «Tesla-167» с рабочей частотой 90 МГц. Как известно, бифункциональные соединения находят широкое применение. Высокая антимикробная и бактерицидная активность дает возможность их использования в пищевой промышленности и в медицине [1,3]. Отмечено их эффективное действие как противомалярийных препаратов, а также как субстанций, оказывающих спазмолитическое [4], противоритмическое [5] и диуретическое действие [6]. В качестве присадок бензпираны хорошо действуют на трибологические свойства смазочных масел, а также автомобильных и ракетных топлив [7,8]

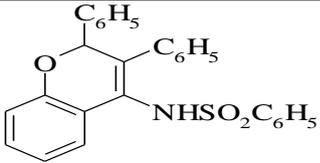
2-Метилен-N-фенилсульфамидо-4-R-гидроксифенил. 0.1 моль фенилсульфамидо или 4-аминофенилсульфида, 10-15 капель 2-метилен-бензиламино-4-R-гидроксифенила (IV-V). Концентрированную HCl растворяли в 100 мл бензола. Смесь кипятили, собирая воду при помощи ловушки Дина-Старка. После окончания выделения воды, отгоняли половину объема бензола, охлаждали и добавляли 20 мл гексана. Полученные кристаллы фильтровали и перекристаллизовывали этанолом. Методы получения аналогично по методу получения (I-III) Их физико-химические характеристики приведены в табл. 1.

2-Ацетил-4-метил-4-фенилсульфамидо-2Н-хромон (VI). 2.63 (0.01 моль) 2-метилфенил-сульфамидо-1-гидроксифенола и 1.0 г ацетилацетона растворяли в 10 мл безводного этанола, добавляли 0.04 г (0.001 моль) NaOH. Кипятили 2.5-3 часа. Охлаждали до +5°C. Осажденные кристаллы фильтровали, сушили и перекристаллизовывали 80°-ным этанолом. Физико-химические данные приведены в табл. 1.

2-Амино-3-фенилсульфамидо-2Н-хромон (VII). Способ получения аналогичен методу синтеза соединения (VI). Однако взято 2.63 г (0.01 моль) 2-метилфенилсульфамидо-1-гидроксифенола. 0.8 г (0.01 моль) хлорацетонитрила и 0.45 г (0.01 моль) NaOH растворяли в 10 мл безводного этанола. Кипятили 3-4 часа. Фильтровали в горячем виде, кристаллы (соли) промывали 5 мл этанола. Фильтрат охлаждали до +4 - 5°C. Физико-химические данные приведены в табл. 1.

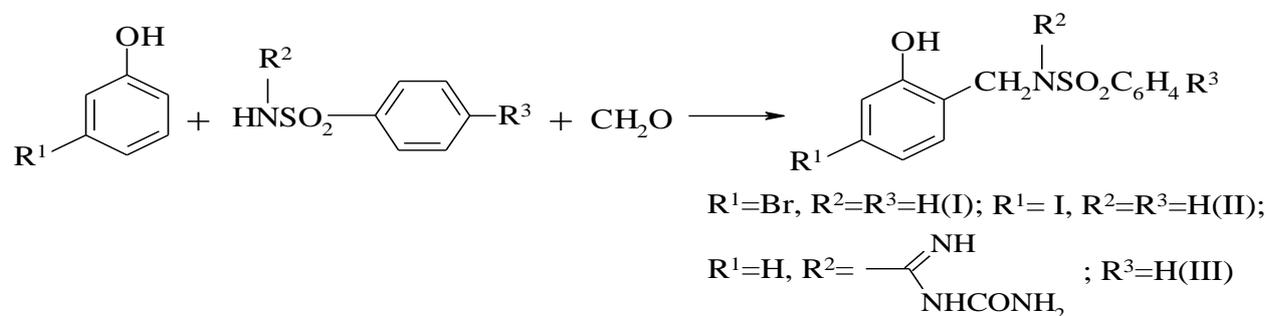
Таблица.1 Физико-химические характеристики сульфамидо-метилированных фенолов

№	Выход %	Формула	Т _{пл.} , °С	Брутто формула	Анализ, %	
					Найд Вычисл N	Найд Вычисл S
I	88.0		195-196	C ₁₃ H ₁₂ NO ₃ SBr	<u>3.91</u> 4.09	<u>10.63</u> 10.94
II	78.8		150-153	C ₁₃ H ₁₂ NO ₃ SI	- 4.6	- 8.23
III	70.7		186-188	C ₁₄ H ₁₆ N ₃ O ₃ S	<u>13.42</u> 13.73	<u>10.31</u> 10.46
VI	70.0		160-163	C ₁₈ H ₁₇ NO ₃ S	<u>4.07</u> 4.28	<u>9.96</u> 9.79

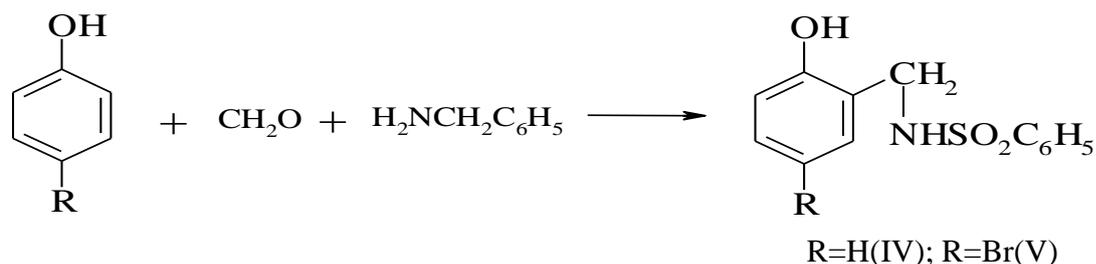
VII	76.9		142-145	C ₂₇ H ₂₀ NO ₃ S	— 3.2	— 7.32
-----	------	---	---------	---	----------	-----------

Обычно аминометилпроизводные фенолов получают путем конденсации соответствующих фенолов с формальдегидом и различными аминами. В качестве СН-кислотных компонентов используются кетоны β-кетозэфиры, малонаты, нитро-соединения и фенольные производные (резорцины и др.) [8,10]. Реакция Манниха протекает в соответствии с электрофильным ароматическим замещением в *орто*- и *пара*-положении по отношению к гидроксильным группам фенола [9,10] Продукты реакции Манниха являются активными синтонами для синтеза многофункциональных хромонов и кумаринов, которые широко используются для получения лекарственных препаратов [8,9]. Популярность этих бензопиранов каждый день повышается из-за ряда найденных фармакологических свойств. Было обнаружено, что эти гетероциклы влияют на образование активных форм кислорода (ЛФК).

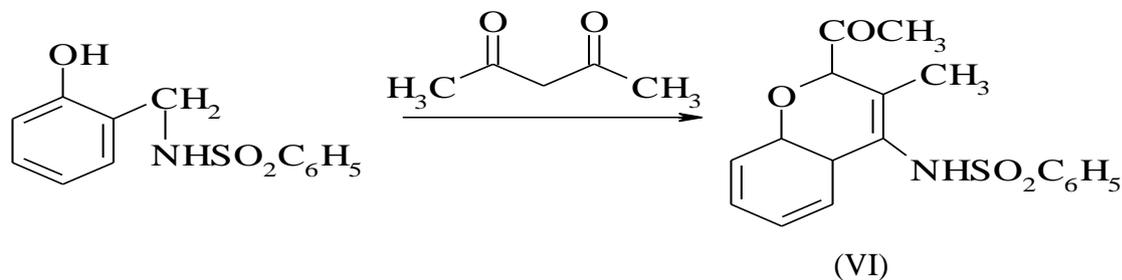
Производные фенолов с сульфамидными фрагментами могут являться синтонами для синтеза многофункциональных кумаринов и хромонов. Для получения таких соединений использованы замещенные фенолы и различные сульфамидные соединения.



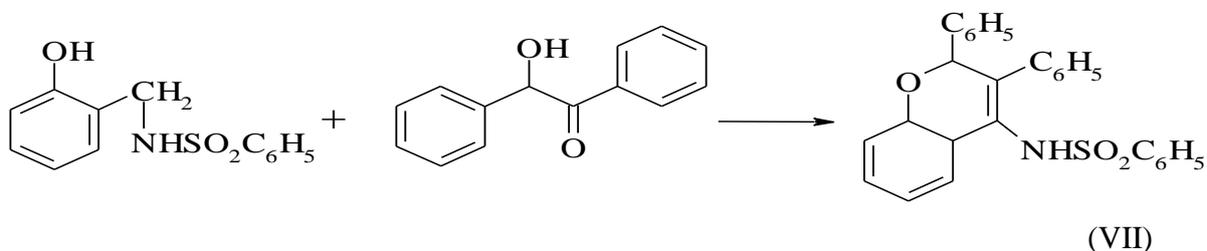
Электроноакцепторная сульфамидная группа положительно влияет на реакцию сульфамидометилирования фенолов. Влияние заместителей ароматического ядра на реакцию незначительно. При реакции метилирования с электронодонорными аминами, например, с бензиламином, выходы целевых продуктов уменьшаются до 10%:



Благодаря подвижности метиленовой группы они являются синтонами для синтеза гетероциклов. Так, с полярофилами они вступают в реакцию синхронную региоселективную реакцию с образованием хромонов:



Синтезированные сульфамидометилированные фенолы вступают в реакцию с 1,2-диполярофилами, образуя гетероциклы с очень высоким выходом (85-90%):



Исследованы антимикробные свойства сульфамидометилированных фенолов (табл. 2). Синтезированные соединения обладают высокими бакциридными свойствами. С увеличением концентрации испытанных соединений повышается их эффективность. Среди этих соединений самой высокой эффективностью обладает гуанидинпроизводное (V) Благодаря содержанию сульфамидного фрагмента сульфамидометилированные фенолы более эффективны, чем при его отсутствии (VI). Присутствие атома йода в фенольном фрагменте увеличивает эффективность их действия. Таким образом, антимикробное действие сульфамидометилированных фенолов более чем в 2 раза эффективнее, чем у стандарта. Установлено, что синтезированные соединения гуанидинпроизводного являются сильными бактерицидами, а фунгицидная эффективность у них слабая. Гетероциклические производные более эффективны, чем исходные соединения.

Улучшение трибологических и антиокислительных свойств синтетических пентаэритритовых масел является актуальной задачей для повышения срока службы масел, работающих при высокой нагрузке и в условиях высокой температуры. Полученные данные по антиокислительным и трибологическим свойствам приведены в

табл. 3. Как видно из табл.3, гетероциклические производные (кумарины) эффективные, чем аминотетилпроизводные.

Таблица 2. Антимикробные свойства сульфамидированных фенолов

№-соединений	Концентрация, %	Диаметр зоны угнетения, см	
		Смесь бактерий Pseudomonasaero. Mycobacterium	Смесь грибов Aspergillus niger Penicillimum ch
1	2	3	4
I	0.1	2.0	1.6
	0.25	2.7	2.2
	0.5	3.5	2.8
III	0.1	1.8	2.1
	0.25	2.6	2.8
	0.5	3.3	3.6
IV	0.1	2.2	1.8
	0.25	3.0	2.2
	0.5	3.6	2.8
V	0.1	2.4	1.7
	0.25	3.4	2.8
	0.5		
VI	0.1	2.7	1.8
	0.25	3.2	2.6
	0.5	3.8	3.0
VII	0.1	1.2	1.0
	0.25	2.1	2.1
	0.5	3.0	2.8

Таблица 3. Антиокислительные и трибологические свойства синтезированных соединений в синтетическом масле

Соединение	Концентрация, %	Кинематическая вязкость, мм ² /с	ИРО 30 г	Кислотное число	Диаметр пятна износа при 200Н d _n
1	2	3	4	5	6
Масло Турбоникойл-98 (аналог БЗВ)					
Базовое масло	–	8.65	0.5	0.25	0.52
Отработанное масло	–	9.9	–	6.5	0.56
Базовое масло с присадками					
I	0.5	9.4	0.3	0.88	0.47
	1	8.9	0.1	0.41	0.33
III	0.5	8.9	0.49	0.90	0.40
	1	8.7	0.28	0.99	0.36
V	0.5	9.2	0.29	0.40	0.41
	1	8.8	0.18	0.36	0.33
VII	0.5	–	0.24	0.49	0.47
	1		0.11	0.34	0.40

Литература

1. Chalina E., Georgieva L., Zheglova D., Galabov A.S. Synthesis and antiviral activity of some new 1,1,3-trisubstituted thioureas and their Mannich bases. Докл. Болг. АН.-. 1999. Том 52. № 5-6. С. 43-46.
2. Ковальская С.С., Козлов Н.Г. Изокамфанон в синтезе бициклических оснований Манниха. ЖОрХ. 1997. Том 33. Вып. 2. С. 206-211.
3. Гринев А.Н., Зотова С.А., Михайлова И.Н. и др. Синтез и изучение фармакологической активности аминотетильных производных галогенбензофуранов. Хим. фарм. ж. 1979. Том 12. № 12. С. 25-30.

4. Гринев А.Н, Архангельская Н.В, Урецкая Г.Я. Изыскания фармакологически активных соединений в ряду аминотетильных производных 5-окси-бензофуранов. Хим. фарм. ж. 1979. Том 13. № 3. С. 29-33.
5. Гринев А.Н, Зотова С.А, Михайлова И.Н. Синтез и изучение фармакологических свойств 2-аминотетильных 2,4-, 2,5- и 2,6-диаминотетильных производных 3-арил-бензофурана. Хим. фарм. ж. 1980. Том 14. № 3. С. 43-49.
6. Силин М.А, Келарев В.И, Григорьева Н.А, Голубева И.А, Попова З.В. Ин-гибирующее действие производных 2,6-ди-трет-бутилфенола и 2-мер-каптобензтиазола при высокотемпературном окислении минерального масла. // Нефтехимия.- 2000.- Т.40.- № 5.- С. 392-396.
7. Кулиев А.М., Мамедов Ф.Н., Сардаров С.А., Получение и стабилизирующие свойства диэтаминаметилбисфенола. Присадки к смазочным маслам. 1978. № 5. С. 168-172. (РЖХим. 1979, 14Т48).
8. Василькевич И.М., Пономарева Э.А., Бутовец В.В. Об антиокислительных свойствах оснований Манниха на основе промышленных алкилфенолов. Нефтепереработка и нефтехимия. 1977. Том 15. С. 55-60.
9. Кузнецов В.А., Пономарева Э.А., Ефимова А.Е. Антикоррозионные свойства оснований Манниха. Нефтепереработка и нефтехимия. 1977. Том 15. С. 39-40.
10. Келарев В.И., Силин М.А., Голубева И.А., Борисова О.А. Стабилизация дистиллятных топлив в условиях хранения. Химия и технология топлив и масел. 2000. № 2. С. 34-36.

**О-, S- И P- ЗАМЕЩЕННЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ о-
ГИДРОКСИАЛКИЛТИОФЕНОЛОВ В КАЧЕСТВЕ АНТИМИКРОБНЫХ
ПРИСАДОК К МАСЛАМ**

**Фарзалиев В.М., Алиев Ш.Р., Бабаи Р.М., Кулиева Г.М.,
Мамедова Р.Ф., Ейвазова Г.Ш.**

**O-, S- AND P- SUBSTITUTED DERIVATIVES OF
o-HYDROXYALKYLTHIOPHENOLS AS ANTIMICROBIAL ADDITIVES TO OILS**

Институт Химии Присадок им. акад. А.М.Кулиева НАН Азербайджана

AZ 1029, г. Баку, Боюкшюрское шоссе, квартал 2062

E-mail: aki05@mail.ru

Свойства сырой нефти и различных нефтепродуктов при хранении и транспортировке меняются, и наблюдается образование слизей, осадка, изменяется и химический состав. Кроме того, имеет место коррозия металлических емкостей, в которых хранятся нефтепродукты. Ранее полагали, что изменения, приводящие к ухудшению качества нефтепродуктов, являются результатом чисто химических реакций, в основном, окислительных. Для улучшения качества нефтепродуктов стали добавлять химические соединения – присадки – антиоксиданты и ингибиторы коррозии, обладающие свойством подавлять окислительные реакции.

Позднее было показано, что имеется большое число видов микроорганизмов, способных ассимилировать углеводороды и изменять состав и свойства нефти и продуктов ее переработки [1-3]. Для борьбы с микробиологической коррозией используют различные механические и физико-химические методы. Например, предлагается стерилизовать смазочные масла пропусканием озона. Однако эти методы применимы далеко не во всех случаях и, кроме того, ни один из них не является столь эффективным, как введение в нефтепродукты добавок – антимикробных присадок.

Используя работу [4], синтезированы соединения, содержащие различные функциональные группы и гетероатомы азота, серы и фосфора.

Введение в молекулу фосфорзамещенных производных о-гидроксиалкилтиофенолов различных функциональных заместителей приводит к усилению антимикробной активности и к более быстрому действию препарата.

Антимикробные свойства фосфорзамещенных производных о-гидроксиалкилтиофенолов в масле М-11 определяли стандартными методами лабораторных испытаний по защите масел и смазок (ГОСТ 9.082-77 и ГОСТ 9.082-88).

В качестве тест-микробов были использованы грибные и бактериальные культуры. опыты проводили на твердой среде МПА и С/А, термостатировали в течение 30-40 дней при температуре 32-34⁰С. Рост микроорганизмов вокруг масел с присадками

определяли по пяти бальной системе. Образцы, не пораженные микробами, считали практически подверженными микробиологической коррозии. Первые признаки роста грибов и бактерий определяли визуально по подавлению околостенного кольца в чашках Петри и появлению воздушного мицелия.

По результатам испытаний видно, что многие из исследуемых соединений в концентрации 1% улучшают антимикробные свойства масла М-11.

Как видно из результатов испытаний, 2-хлор-5-*трет*-алкилбензо-1-окси-3-тио-2-фосфоланы обладают антимикробными свойствами. При переходе в ароматическом кольце от *трет*-C₄H₉ радикала к *трет*-C₈H₁₇ радикалу в хлорфосфоланах повышаются антимикробные свойства. Например, в присутствии 2-хлор-5-третбутилбензо-1-окси-3-тио-2-фосфолана, при концентрации 1%, зона угнетения по бактериям достигает 1.6, а по грибам – 1.5 см, а зона угнетения соединения 2-хлор-5-третоктилбензо-1-окси-3-тио-2-фосфолана той же концентрации по бактериям достигает 2.2 см, а по грибам – 1.9 см.

При замене в хлорфосфолане атома хлора на алкокси-группы антимикробные свойства соединения уменьшаются, и, наоборот, при замене хлора тиоалкильными группами данные свойства повышаются. Например, зона угнетения 2-пропилтио-5-третбутилбензо-1-окси-3-тио-2-фосфолана при концентрации 1% по бактериям достигает 2.5 см, а по грибам – 2.2 см.

Фосфорзамещенные производные о-гидроксиалкилтиофенолов испытывали, также в составе композиций присадок, не обладающих антимикробным действием. Как видно из результатов испытаний, добавление указанных присадок в композиции масел АС-10 + 5 % ИХП-101 + 2.5 % СБ + 0.5 % депрессатора АзНИИ + 0.003 % ПМС-200А и М-11 + 10 % ИХП-101 + 2 % СБ + 0.003 % ПМС-200А придает им высокое антимикробное свойство.

Механизм действия антимикробных присадок объясняется их бактерицидным влиянием на клетки грибов и бактерий, при котором из строя выводятся отдельные системы, регулирующие обмен веществ этих клеток.

Литература

1. Литвиненко С.Н. Защита нефтепродуктов от действия микроорганизмов. М: Химия, 1974. С. 144.
2. Крейн С.Э., Литвиненко С.Н. Зависимость микробиологической поражаемости нефтяных масел от их углеводного состава. Химия и технология топлив и масел. 1973. № 9. С. 26-30.

3. Фарзалиев В.М., Аббасова М.Т., Ладихина Н.П., Солтанова З.К., Бабаева Г.Б., Багишова А.Г., Шахгельдиева Л.М. Алкоксиметильные производные 1,3-оксазина и их антимикробная активность. Тезисы докладов IV Международной Мамадалиевской Нефтехимической конференция. Баку, 19-22 сентября 2000. С. 298.
4. Кулиев А.М., Алиев Ш.Р., Мамедов Ф.Н., Мовсумзаде М. Синтез и реакции 2-хлор-5-трет.-алкилбензо-1-окси-3-тио-фосфоланов. ЖОХ. 1977. Том 47. №11. С. 2492-2496.

**ВОССТАНОВЛЕНИЕ ЗАМЕЩЕННЫХ 5-АЦИЛ-1,3-ДИОКСАНОВ В
ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРА Pd/C**

**Мусин А.И.¹, Борисова Ю.Г.², Раскильдина Г.З.², Даминев Р.Р.¹, Злотский С.С.²
REDUCTION OF SUBSTITUTED 5-ACYL-1,3-DIOXANES IN THE PRESENCE OF
A Pd/C CATALYST**

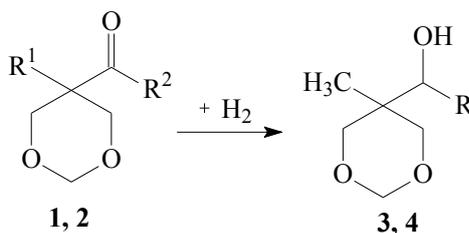
¹ Филиал ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический
университет» в г. Стерлитамаке, г. Стерлитамак, Россия

² ФГБОУ ВО Уфимский государственный нефтяной технический университет, г. Уфа,
Россия

E-mail: yulianna_borisova@mail.ru

Гетерогенные катализаторы на основе палладия или платины широко используются в промышленности для восстановления непредельных соединений и кетонов [1-3]. Так, ранее в присутствии катализатора Pd/C было успешно проведено гидрирование алкенил-гем-дихлорциклопропанов, полученных дихлоркабенированием изоамиленой фракции и диенов – изопрена, пиперилена и 2,3-диметил-бутадиена [4, 5].

Продолжая изучение гидрирования карбонильных соединений, нами выполнено восстановление замещенных 5-ацил-1,3-диоксанов, в аналогичных условиях, используемых для других диоксациклоалканов [6].



$\text{R}^1 = \text{CH}_3$ (1, 3), C_2H_5 (2, 4)

$\text{R}^2 = \text{CH}_3$ (1, 3), C_2H_5 (2, 4)

Восстановление циклических соединений **1, 2** происходит за 0.5 ч при $t = 150^\circ\text{C}$, скорости подачи водорода = 230 мл/мин, мольное соотношение кетон (**1, 2**) : водород = 1 : 6. Следует отметить, что природа заместителя на скорость гидрирования не влияет.

Исследования выполнены при финансовой поддержке конкурса лидерских проектов ФГБОУ ВО УГНТУ 2021 (номинация «Фонд научных исследований»).

Литература

1. Akchurin T.I., Baibulatov N.Z., Dokichev V.A. Russian Journal of General Chemistry. 2018. Vol. 88. № 2. P. 195-198.
2. Negishi E., Yamamoto Y. Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis. New York: John Wiley & Sons Inc., 2002. 3424 p.

3. Akchurin T.I., Baibulatova N.Z., Dokichev V.A. *Kinetics and Catalysis*. 2016. Vol. 57. № 5. P. 586.
4. Musin A.I., Borisova Yu.G., Raskil'dina G.Z., Daminev R.R., Rabaev R.U., Zlotskii S.S. *Fine Chem. Technol.* 2020. Vol. 15 № 6. P. 9-15.
5. Musin A.I., Borisova Yu.G., Raskil'dina G.Z., Rabaev R.U., Daminev R.R., Zlotskii S.S. *Fine Chem. Technol.* 2020. Vol. 15. № 5. P. 16-25.
6. Raskil'dina G.Z., Borisova Y.G., Zlotskii S.S., Spirikhin L.V. *Russian Chemical Bulletin*. 2019. Vol. 68. № 11. P. 2092-2097.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА МЕТИЛЦИКЛОПЕНТИЛФЕНОЛЬНЫХ ОСНОВАНИЙ МАННИХА

Гасымова Ф.И., Гасанова Г.Д., Джафарова Р. А., Расулов Ч.К.
**SYNTHESIS AND PROPERTIES OF THE METHYLCYCLOPENTYLPHENOL
 BASES OF MANNICH**

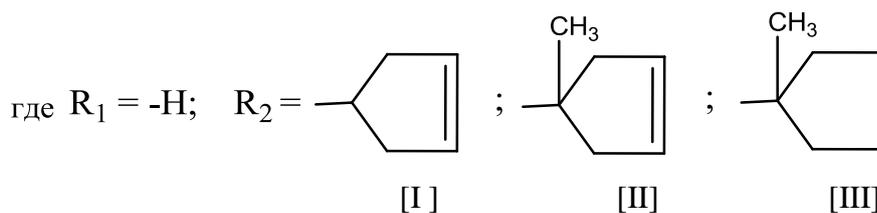
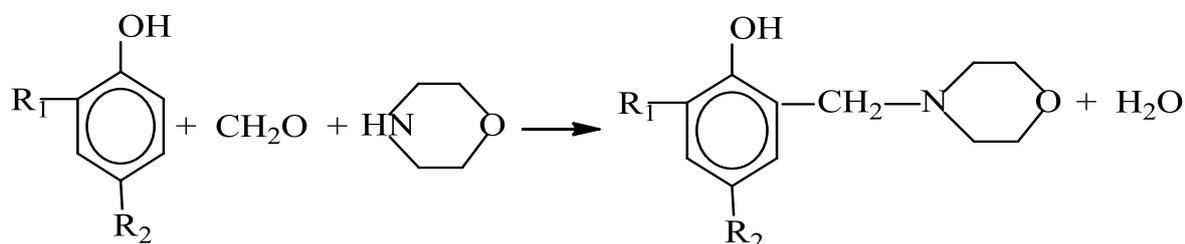
Институт нефтехимических процессов им. Ю.Г.Мамедалиева НАНА, Баку
E-mail: fatimahuseynova89@gmail.com

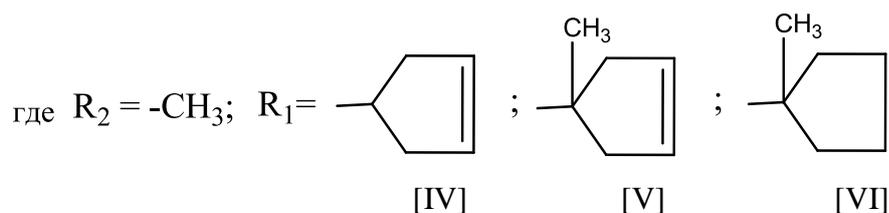
Простота и легкость методов синтеза оснований Манниха, их высокая реакционная способность и богатые возможности практического применения получаемых продуктов позволяют расширить их ассортимент и осуществить разнообразные химические превращения [1-3].

В настоящей работе приводятся результаты исследования реакции взаимодействия фенола и *n*-крезола цикlopentadiеном, 1-метилциклопентадиеном, 1-метилциклопентеном в присутствии катализатора КУ-23, получения на основе синтезированных циклоалкилфенолов 2-гидрокси-3(5)-метилциклопентил(метилциклопентенил)-бензилморфолинов и испытания их в качестве антиоксидантов к моторному маслу М-8.

Реакция взаимодействия фенолов с цикlopentadiеном, 1-метилциклопентадиеном и 1-метилциклопентеном изучали при температуре 60-125⁰С, продолжительности реакции 2-6 часов, мольного соотношения фенола к метилциклопентену 0.5÷1.2, количестве катализатора 5-15% на взятый фенол. При найденном оптимальном режиме наибольший выход целевых продуктов составляет 71.6-76.3% от теории на взятый фенол, а селективность 89.5-93.2% по целевому продукту.

Синтез 2-гидрокси-3(5)- циклоалкилбензилморфолинов осуществляли путем взаимодействия циклоалкилфенолов с формальдегидом и морфолином.





Реакцию аминотилирования проводили при температуре 75-80⁰С, продолжительности 2 часов в присутствии растворителя (бензол). При этом выход 2-гидрокси-3(5)-метилциклопентил(метилциклопентенил)бензилморфолинов составил 74.8-81.4% от теории на взятый фенол.

Химические структуры целевых продуктов были подтверждены методами ИК- и ЯМР спектроскопией.

Синтезированные циклоалкилбензилморфолины были испытаны в качестве антиоксидантов к моторному маслу М-8. Стабильность масла изучали по ГОСТ 11063-77 при температуре 200⁰С, продолжительности окисления 20 часов, количестве антиоксиданта 0.5%. Результаты проведенных исследований показывают, что добавление к базовому маслу полученных соединений приводит к усилению его антиокислительных свойств. Наилучший эффект наблюдается в присутствии соединений III, VI, при применении которых нарастание вязкости составляет 12.7-14.13%, а осадок – 0.42-0.53%. Таким образом, синтезированные нами циклоалкилбензилморфолины могут быть использованы в качестве эффективной антиокислительной присадки к моторному маслу М-8.

Литература

1. Агамалиев З.З., Аббасов В.М., Расулов Ч.К. и др. Химия и химическая технология. 2019. Том 62. № 2. С. 17-25.
2. Зиятдинова Г.К., Будников К.К. Успехи химии. 2015. Том 87. № 8. С.1258-1276.
3. Zakirova U.T., Khidirova N.K., Koroleva A.A. Elmuradov B.Z., Kuchin A.V. Chemistry of Natural Compounds. 2020. Vol. 56 № 1. P. 39-43.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ АЛКИЛИРОВАНИЯ ТОЛУОЛА ЭТАНОЛОМ НА ЦЕОЛИТАХ ТИПА ZSM-5

Гахраманов Т.О., Мамедов С.Э.

ORDER OF THE ALKILIRATION OF TOLUENE WITH ETANOLE ON ZSM- 5 ZEOLITES

*Бакинский Государственный Университет
AZ1148, Республика Азербайджан, г. Баку, ул. З. Халилова, 23,
e-mail: tgahramanov@bsu.edu.az*

Среди ароматических углеводородов особое место занимают *para*-замещенные углеводороды, которые являются важным сырьем для производства полимеров, пластиков и ионообменных смол [1,2]. Продукты этилирования толуола *n*- и *m*-этилтолуолы (ЭТ) применяют для получения метилстиролов. Полимеры на основе *n*-ЭТ поли (*n*-метилстирол) имеет преимущество над полистиролом из-за его низкой плотности, более высокой температурой стеклования и температурой кипения. В последние годы чаще всего это реакция проводится на цеолитах со средними порами, особенно на ZSM-5, из-за его формоизбирательных свойств, благоприятствующих селективности по пара-изомерам ароматических углеводородов [3,4].

Целью настоящего сообщения явилось изучение закономерности алкилирование толуола на цеолитах типа HZSM-5.

Для исследования использовали высококремнеземный цеолит типа, HZSM-5 с мольными отношениями $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ равными 61, 108 и 200, соответственно, который получали по методике [4]. Опыты проводили на установке проточного типа со стационарным слоем катализатора объемом 4 см^3 в реакторе идеального вытеснения при атмосферном давлении в присутствии водорода в интервале температур $300\text{-}400^\circ\text{C}$, при объемной скорости подачи сырья 1 ч^{-1} и мольном отношении $\text{C}_7\text{H}_8:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{H}_2$, равном 1:1:2. Анализ продуктов реакции осуществляли с помощью хроматографии [4].

На HZSM-5(61) алкилирования толуола этанолом протекает не селективно: максимальная селективность по *n*-ЭТ достигается при 300°C и составляет всего 27.4%.

Увеличение мольного отношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в цеолите приводит к улучшению показателей алкилирования: происходит снижение конверсии толуола, увеличение селективности по ЭТ и селективности по *n*-ЭТ. В интервале температур $300\text{-}400^\circ\text{C}$ на HZSM-5(61) конверсия толуола составляет 23.3-32.6%, а на HZSM-5(108) составляет 16.1-23.3%. В присутствии HZSM-5(108) селективность по ЭТ составляет 87.9-90.7%, а максимальная селективность по *n*-ЭТ возрастает до 53.1%. Дальнейшее увеличение мольного отношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в цеолите существенно подавляет побочные реакции и

при температуре 300°C приводит к возрастанию селективности по ЭТ до 94.1%, а селективности по *n*-ЭТ до 69.0%. На HZSM-5(200) содержание жидких побочных продуктов колеблется в пределах 0.2-1.3%. Однако на HZSM-5(200) наблюдается существенное снижение конверсии толуола (до 13.7%). Рост селективности по ЭТ и по *n*-ЭТ может быть обусловлено уменьшением силы и концентрации сильных кислотных центров и изменением пористой структуры при увеличении мольного отношения SiO₂/Al₂O₃ в цеолите.

В интервале температур 300-400°C в проточной установке в реакторе идеального вытеснения при атмосферном давлении в присутствии водорода изучено влияние мольного отношения SiO₂/Al₂O₃ на физико-химические и каталитические свойства цеолита HZSM-5 в реакции алкилирования толуола этанолом. Показано, что селективность катализатора по *n*-этилтолуолу (*n*-ЭТ) существенно зависит от мольного отношения SiO₂/Al₂O₃ в цеолите. При увеличении мольного отношения SiO₂/Al₂O₃ в цеолите с 61 до 200, селективность по *n*-ЭТ возрастает с 27.4 до 69.0 %.

Установлено, что возрастание селективности катализаторов по *n*-ЭТ обусловлено уменьшениям общего объема пор и концентрации сильных кислотных центров в результате увеличения мольного отношения SiO₂/Al₂O₃ в цеолите.

Литература

1. Degnan Th.F.Ir., Smith C.M., Venkat C.R. Appl.Cat.A: Gen. 2001. Vol. 221. № 1-2. P. 283-294.
2. Perego C., Ingallino P. Creen Chem. 2004. Vol. 6. № 6. P.274-279.
3. Nai Y. Chen. Ind.Eng.Chem. Res. 2001. Vol. 40. P. 4157-4161.
4. Гахраманов Т.О., Эминова С.Ф., Мамедов С.Э., Ахмедов Э.И. Журнал Химических Проблем. 2017. Том 15. № 3. С. 309-314.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАЩИТНЫХ СВОЙСТВ МОТОРНЫХ МАСЕЛ ДЛЯ ВЫСОКОФОРСИРОВАННЫХ ДИЗЕЛЬНЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ

Джавадова Э.М., Шамильзаде Т.И., Гусейнова А.А., Дадашева Т.А.
**RESEARCH OF PROTECTIVE PROPERTIES OF MOTOR OILS FOR HIGH-
ENHANCED DIESEL ENGINES**

Институт Химии Присадок им. акад. А.М. Кулиева НАН Азербайджана, Баку
E-mail: lab_dlavadova@mail.ru

Одной из острых проблем современности является коррозионный износ металлических двигателей машин и механизмов в условиях их эксплуатации и хранения.

В последние годы коррозию металлов стали рассматривать и как серьезную экологическую проблему, связанную с рассеиванием металла в окружающей среде за счет ржавления, попадания в почву, водоемы и т.д. [1,2]. Следует отметить, что значительная доля убытков от коррозии приходится на разрушение металлов, вызванное коррозионным износом двигателей внутреннего сгорания. С целью защиты деталей машин и механизмов от воздействия, связанного с коррозионным действием воды, а также растворенных в ней агрессивных кислот, солей, соединений хлора, сероводорода и др., используются смазочные масла, содержащие в своем составе специальные защитные и противокоррозионные присадки.

В настоящее время разработка новых высококачественных моторных масел для дизельных двигателей, способных обеспечить их длительную и надежную работу в жестких условиях, является актуальной.

Целью нашей работы было исследование защитных свойств, разработанных нами новых аналогов моторных масел М-12ВБ, М-14ГБ, М-14В₂ для высокофорсированных, автотракторных, тепловозных, судовых и стационарных дизельных двигателей [3,4].

Оценка защитных свойств разработанных масел проводилась по ГОСТ 9.044. Сущность метода заключается в воздействии масла, окисляемого влажным воздухом при температуре 175°С на систему металлических пластинок из стали, свинца и меди в течение определённого времени. Испытания проводились в специальном приборе для окисления масла. Масло нагревали, затем подавали воздух через силикагель со скоростью 30 л/ч. Время испытания составляло 12 часов. В табл. 1 приведены данные по исследованию защитных свойств масел.

Таблица 1. Результаты исследований защитных свойств моторных масел по ГОСТ 9.044

Масла	Коррозия , г/м ²					
	Медь		Сталь		Свинец	
	Потеря массы пластинки	Количество образовавшихся на пластинке продуктов окисления	Потеря массы пластинки	Количество образовавшихся на пластинке продуктов окисления	Потеря массы пластинки	Количество образовавшихся на пластинке продуктов окисления
<u>М-12ББ</u> М-11 +0.6% Viscoplex-2-670 8% АКІ-114 1.2% ДФ-11 1.5% С-150 0.5% Viscoplex-5-309 0.003% ПМС-200А	2.03	1.65	0.18	0.07	25.0	14.16
<u>М-14ГБ</u> М-11 +0.8% Viscoplex-2-670 7% АКІ-150 1.2% Мх-3103 1.5% С-150 0.5% Viscoplex-5-309 0.003% ПМС-200А	0.51	0.18	0.14	0.04	15.4	8.1
<u>М-14В₂</u> М-11 +0.8% Viscoplex-2-670 9% АКІ-130 2.4% А-22 2.5% С-150 0.5% Viscoplex-5-309 0.003% ПМС-200А	0.75	0.09	0.26	0.07	18.9	10.5
<u>М-11</u>	9.08	7.39	2.41	2.49	127	48.47

В результате исследований было установлено, что все исследованные пакеты присадок способны в значительной степени защитить стальные, медные и свинцовые пластинки от коррозионного разрушения. Потери массы стальных пластинок составляют 0.14-0.26 г, а количество образовавшихся на них продуктов окисления – 0.04-0.07 г/м². Для контрольного масла М-11 эти величины составляют соответственно 2.41 и 2.49 г/м².

На медных и свинцовых пластинках наблюдаются более высокие защитные свойства. На свинцовых пластинках потеря массы во всех смазочных композициях составляет не более 15-20%, т.е. 15.4-25.0; количество образовавшихся продуктов окисления – 8.1-14.16 г/м², тогда как потеря масс для масла М-11 составляет 127, а продукты окисления – 47.48 г/м². Как видно из результатов исследования защитные свойства у всех смазочных композиций связаны с наличием в них одновременно нескольких центров (аминной и карбонильной групп), содержанием активных элементов и др. [5]. При сочетании функциональных групп и активных атомов в структуре одной молекулы (АКИ-114, ДФ-11) обнаруживается синергизм совместного действия.

Проведенные нами исследования показывают, что все исследуемые моторные масла помимо антиокислительных, антикоррозионных и других эксплуатационных свойств, обладают и высокими защитными свойствами.

Литература

1. Бнатв Е.С, Карпов В.А. о влиянии климатических условий на функциональные свойства смазочных масел. Химия и технология топлив и масел. 1996. №1. С 24-25.
2. Андреев Н.Н., Кузнецов Ю.И. Физико-химические аспекты действия летучих ингибиторов коррозии металлов. Успехи химии. 2005. Том 74. №8. С. 755-756.
3. Григорьева Н.И., Гаврилова И.А., Тюрина Т.В. Смазочные масла для тяжело нагруженных узлов трения промышленного оборудования. Химия и технология топлив и масел. 2003. №3. С. 29-32.
4. Виппер А.Б. Об исследовании механизма действия присадок к моторным маслам. Нефтепереработка и нефтехимия. 2007. №1. С. 35.
5. Мамедова А.Х., Кязым-заде А.К., Нагиева Э.А., Насирова С.И. Модифицированная алкилфенолятная присадка к моторным маслам. Нефтепереработка и нефтехимия. 2010. № 4. С. 58-60.

SPECTROSCOPIC STUDY OF HEAVY OIL RESIDUES AND THEIR EFFECTIVE USE

Yolchueva U.J., Jafarova R.A., Насијева G.A., Ibrahimova R.A.

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОСТАТКОВ ТЯЖЕЛЫХ НЕФТИ И ИХ ЭФФЕКТИВНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ

academician Y.H.Mammadaliyev Institute of Petrochemical Processes of Azerbaijan National Academy of Sciences, Baku, Azerbaijan

E-mail: ulviyya.yolcuyeva@mail.ru

Although oil is the main source of energy in many countries, over time its reserves decrease and the production process pollutes the environment (heavy oil residues play the main role), posing a threat to flora and fauna and all living things. Elimination of these problems raises the issue of efficient use of primary and secondary refining products. One of the main issues of the day is the development of luminophores that can be easily obtained due to their widespread use, are economical and beneficial to the environment, and provide the necessary technical conditions for application. However, unlike expensive synthetic luminophores, organic luminophores glow under various aggregate conditions, so their development is practical. In the use of organic phosphors due to their requirements, difficulties arise, for example, the lack of readily available raw materials, a clear understanding of the lighting mechanisms, multistage production, etc.

Oil is known to be a complex system of polycyclic aromatic, naphthenic-paraffin, and olefin hydrocarbons. The amount of luminescent polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) is very high in heavy oil fractions and residues. On the other hand, studies with UV spectroscopy and luminescence have shown that, unlike the known synthetic luminophores, PAH has the ability to absorb and emit a wide range of solar radiation. It was found that, ultraviolet radiation quantum is perceived separately by these hydrocarbons, it has been found that the light that shines, in the end, belongs to the last hydrocarbon, perylene. This fact indicates that the quantum energy received by the OL is transmitted in a "cascade" from the low molecular weight PAH to the high molecular weight PAH. Fluorescence is characterized by maximum 490, 515, and 530 nm peaks for individual fractions of OL - 170-420⁰C, 170-500⁰C, and > 420⁰C, respectively. The quantum yield of fluorescence in these luminophores is ~ 0.2 - 0.3. Another property of OL is that it acts as a photosensitizer for compounds with high ionization potential such as paraffin (9-13 eV) and alcohols (10-11 eV).

Oil luminophore can be applied as capillary color luminescent defectoscopy (in energy, aviation, shipbuilding, and other industries), solar batteries, photosensitizers for

separation of organic compounds, activators of chemical luminescence reactions, molecular oxygen analyzers, "cold" light sources.

ВЗАИМОСВЯЗЬ ДИСПЕРСНОСТИ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ НЕФТЯНЫХ БИТУМОВ

Хадисова Ж.Т., Ахмадова Х.Х., Махмудова Л.Ш., Абдулмежидова З.А.
RELATIONSHIP OF DISPERSION AND PROPERTIES PETROLEUM BITUMEN

Грозненский государственный нефтяной технический университет

имени акад. М.Д. Миллионщикова, Грозный

E-mail: janna_h@list.ru

Нефтяные битумы находят основное применение в дорожном строительстве. В последнее время в связи с ужесточением требований к состоянию автомобильных дорог значительно повышаются требования к качеству нефтяных битумов. Высокое качество дорожных битумных материалов определяется их оптимальным групповым химическим составом, характеризующимся комплексом структурно-механических свойств. Мировой опыт и современные научные достижения свидетельствуют о принципиальной возможности и целесообразности регулирования качества нефтяных битумов компаундированием.

В настоящее время общепризнанной является точка зрения, согласно которой битумы представляют собой дисперсные системы, их свойства зависят не только от их группового состава, но и от концентрации дисперсной фазы, строения дисперсных частиц и их агрегатов.

В работах А.С. Колбановской предложена классификация структур, характерных для битумов, аналогичная разделению на системы типа «гель», «золь» и «золь-гель». Битум рассматривается как пространственная дисперсная система, в которой дисперсная фаза – асфальтены, а дисперсионная среда состоит из парафинафтеновых, ароматических углеводородов и смол. Асфальтены набухают в дисперсионной среде, которая структурирована смолами в различной степени [1, 2].

Одной из причин, способствующих снижению долговечности дорожных покрытий, является структурообразование в битуме в результате взаимодействия асфальтеновых молекул. Данный процесс приводит к повышению теплостойкости битумов, но при этом сопровождается уменьшением объёма. Это вызывает в дорожных покрытиях деформации ползучести при повышенных температурах и внутренние напряжения, что способствует их растрескиванию [3, 4].

Анализ литературных данных показывает, что исследователи рассматривают структурное состояние битумов в качестве одного из факторов, влияющих на их свойства. Однако предложенные модели строения битумов основываются на результатах, полученных при помощи косвенных методов исследования структуры, т.е.

изучением макроскопических характеристик объекта (например, реологических свойств).

В данной работе применялся метод исследования структуры битумов и полимерно-битумных вяжущих (ПБВ) с помощью оптического микроскопа с системой визуализации при увеличении 400 крат. Снимки переданы с помощью фотокамеры DCM-310 и программы ImageScore для визуализации, обработки изображения на экране и последующего компьютерного анализа. Исследованы образцы остаточных, окисленных и компаундированных полимерами битумов.

Эксплуатационные свойства исследованных образцов битумов определены в соответствии со стандартными методиками и представлены в табл. 1 во взаимосвязи с исследованными размерами частиц дисперсной фазы.

Основными типами структурных элементов, выявленных на поверхности исследованных битумов, являются глобулы (мелкодисперсные округлые частички), а также имеются скопления глобул и элементы неправильные формы.

Полученные результаты показывают (табл. 1), что битумы с близкими температурами размягчения могут значительно отличаться по показателям растяжимости и пенетрации. При этом фиксируются существенные структурные отличия битумов (при одинаковых условиях формирования структуры).

Окисленные битумы со структурой, представленной одиночными глобулами (со средним размером 18–29 мкм), обладают высокой растяжимостью (более 100 см при 25°C) и относительно низкой температурой хрупкости (образцы 1, 2, 4 и 5), за исключением образца 3 (из сырья гудрон ЕНПХ), который при большой растяжимости обладает высокой температурой хрупкости (-7.8°C), при этом средний размер частиц дисперсной фазы самый низкий (~12 мкм).

Окисленные битумы образцов 1-5 имеют более крупные частицы дисперсной фазы по сравнению с остаточными образцами битумов (размер частиц достигает 15.2-25 мкм). Для данных образцов характерны значительно более низкие температуры хрупкости и высокая растяжимость по сравнению с образцами 8 и 9 остаточных битумов (растяжимость при 25°C составляет 115-150 см). Битумы остаточные обладают средней степенью дисперсности (образцы 8 и 9 имеют средний размер глобул 15 мкм и 16.1 мкм), при этом имеют интервал растяжимости 27-85 см при 25°C, примерно равный интервалу растяжимости у образца 4 (76 см), средний размер частиц которого также близок среднему размеру частиц образцов 8 и 9, и одновременно высокие значения температуры хрупкости (табл. 1).

Таблица 1. Показатели качества и средний размер частиц дисперсной фазы битумов и ПБВ

№	Сырье, добавки, условия получения	Температура размягчения Т _{разм.} , °С	Температура хрупкости	Пенетрация при 25°С,	Растяжимость при 25°С, см	Размер частиц дисперсной
1	ЕМП 240°С; 1.3 л/(мин*кг)	46.9	-17.5	101.2	133	15.2
2	ЕНПУ 240°С; 1.3 л/(мин*кг)	38	-17.7	208	115.3	18
3	ЕНПХ 260°С; 2.6л/(мин*кг)	54.8	-7.8	42	150	12
4	ЕНПУ 260°С; 2.6 л/(мин*кг)	55.5	-15.0	57.6	76	13.2
5	ТАНЕКО 280°С; 2.6 л/(мин*кг)	39.8	-14.4	162	115	15.9
6	ЕНПУ+3 мас.% ПЭТ 240°С; 2.6 л/(мин*кг)	64.2	-17.6	105	113.9	48.5
7	ЕНПХ+20 мас.% РТИ 260°С; 2.6 л/(мин*кг)	50.7	-13.2	55.3	56.8	93.5
8	ТАНЕКО+10 мас.% воды Концентрирование 340°С	42.8	-12.9	174	27	16.1
9	ЕНПХ+30 мас.% воды Концентрирование	38.7	- 8.5	187	85	13.4

	340°C					
--	-------	--	--	--	--	--

Компаундированный битум, полученный смешением окисленного битума с полиэтилентерефталатом (ПЭТ) (образец 6) по сравнению с окисленными битумами (образцы 3-5) обладает более высокой температурой размягчения и более низкой температурой хрупкости. При этом достигается достаточно высокая растяжимость (113.9 см).

Битум компаундированный с резино-технической крошкой (РТИ) (образец 7) имеет низкую дисперсность (средний размер частиц дисперсной фазы составляет 93.5 мкм).

На рис. 1, 2 представлены изображения микроструктуры компаундированных битумов. Для окисленных и компаундированных битумов характерно большая концентрация частиц дисперсной фазы.

Структура остаточных битумов относится к типу «золь», а структура окисленных и компаундированных дорожных битумов – к типу «золь-гель», так как она занимает промежуточное положение между свободнодисперсным и связнодисперсным состоянием.

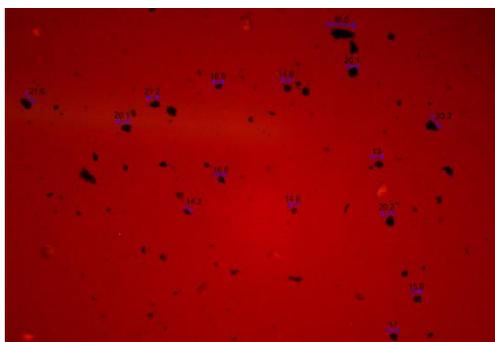


Рис. 1. Микроструктура битума, модифицированного ПЭТ (образец 6)

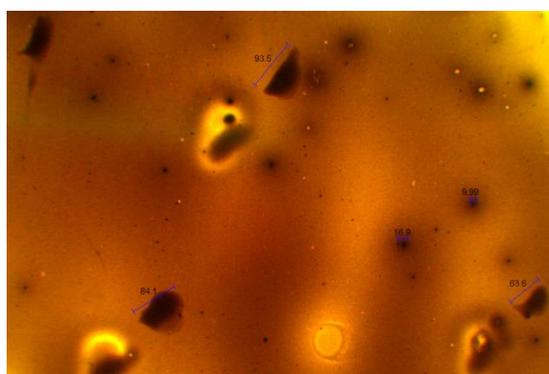


Рис. 2. Микроструктура битума, модифицированного РТИ (образец 7)

Анализ дисперсной структуры и эксплуатационных свойств модифицированных полимерами битумов показал, что для данных продуктов предпочтительной является среднedisперсная структура (размер глобул до 50 мкм). Данные битумы обладают более высокими температурой размягчения и более низкой температурой хрупкости, а также большей растяжимостью по сравнению с окисленными битумами. Таким образом, введение в состав битума полимерных добавок различной природы приводит к изменению структуры битума, которое сопровождается изменением свойств битумов.

Битумы, модифицированные полимерами, представляют собой композиционные материалы, структура и свойства которых при прочих равных условиях зависят от вида и концентрации полимера, марки битума, а также от технологии смешения компонентов.

Для получения модифицированных битумов с заданным комплексом свойств в каждом конкретном случае необходимо осуществлять правильный выбор полимерного модификатора, битумного сырья.

Работа выполнена в рамках договора № 13-10/1015-1 на выполнение научно-исследовательских работ от 15.10.2018г. между ПАО «Татнефть» и ГГНТУ по теме «Разработка метода комбинированной утилизации резино-технических изделий (РТИ) и остатков переработки нефти с получением битумов улучшенных эксплуатационных свойств».

Литература

1. Ахметов Б.Р. Химия и технология топлив и масел. 2002. № 4. С. 41–43.
2. Колбановская А.С. Труды СоюздорНИИ. 1971. Вып. 49. С. 21–29.
3. Печёный Б.Г. Химия и технология топлив и масел. 1990. № 7. С. 32–34.
4. Суховило Н.П. Вестник Полоцкого гос. ун-та. Серия Фундаментальные науки. 2004. № 4. С. 62–68.

коррозия уплотнительной смазки от 45-59 г/м² уменьшилась до 3 г/м². Критическая нагрузка (P_к, Н) от 760-870 увеличивается до 1280, нагрузка сваривания (P_с, Н) от 2850 увеличивается до 3960-4100, индекс задира (И_з) от 48-55 достигает 68-75. При использовании этих присадок в составе смазок улучшается их жидкокристаллическая структура, стабильность, пластичность, а также адгезию на поверхности металлов.

При использовании этих присадок в составе смазок их антикоррозионные и трибологические свойства превосходят свойства промышленных смазок Арматол-238, Р-416, Р-113 и др.

НАЧАЛЬНЫЙ ЭТАП СТАНОВЛЕНИЯ СИНТЕЗА ЦЕОЛИТОВ И ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ В СССР

Ахмадова Х.Х.¹, Мадаева А.Д.¹, Махмудова Л.Ш.¹, Хадисова Ж.Т.¹
THE INITIAL STAGE OF THE SYNTHESIS OF ZEOLITES AND ZEOLITE-
CONTAINING CATALYSTS IN THE USSR

¹Грозненский государственный нефтяной технический университет
им. акад. Миллионщикова, г. Грозный
E-mail: Hava9550@mail.ru

Создание и внедрение синтетических цеолитов в 1960-е гг. открыло новый этап в истории катализа, который заключался в разработке нового поколения высокоэффективных катализаторов и адсорбентов на основе цеолитов для многих технологических процессов нефтепереработки и нефтехимии.

Идея создания синтетических цеолитов предпринималась еще в XIX в. Однако значительных успехов в области синтеза цеолитов удалось достичь лишь в середине XX в. Наиболее известными в этом направлении были проведенные в 1950-е гг. работы профессоров Баррера Р. и Брека Д. по синтезу цеолитов типа морденит, шабазит, филлипсит, фожазит, цеолитов типа NaX и NaA.

В СССР исследования по синтезу цеолитов были начаты в 1957 г. в Грозненском нефтяном научно-исследовательском институте (ГрозНИИ). В начале 1959 г. в ГрозНИИ впервые в Советском Союзе были разработаны способ и технология получения синтетических цеолитов, обладающих молекулярно-ситовыми свойствами [1]. В дальнейшем синтез цеолитов был организован во многих научно-исследовательских институтах страны: институте физической химии АН УССР, институте химии силикатов АН СССР, ВНИИ НП, НИОХИМе [2].

Для координации работ по синтезу, изучению свойств, промышленному производству и применению цеолитов в 1959 г. в СССР была создана Комиссия по цеолитам под председательством академика Дубинина М. М., позже реорганизованная в Научный совет по синтезу, исследованию и применению адсорбентов при АН СССР.

Деятельность Научного совета сыграла большую роль в решении проблемы производства цеолитов в СССР и способствовала организации первого опытно-промышленного производства синтетических цеолитов в стране, которое было организовано в Грозном в 1960 г. на бывшем Грозненском крекинг-заводе. Проектирование грозненской установки по получению синтетических цеолитов – молекулярных сит было осуществлено в 1960 г. проектным институтом Гипрогрознефть по научно-исследовательским данным и технологии, разработанной в ГрозНИИ. Первые опытные партии цеолитов на этой установке по разработанной ГрозНИИ

прописи были получены на ГКЗ в сентябре 1960 г. Эта установка обеспечивала основные потребности Советского Союза в синтетических цеолитах.

Первый промышленный синтез цеолита с получением крупных партий адсорбентов был осуществлен на Грозненском крекинг заводе в 1961 г., а начиная с 1965 г. на ГКЗ было организовано крупнотоннажное промышленное производство синтетических цеолитов.

Организация производства цеолитов в Грозном способствовала распространению передового опыта грозненцев на других нефтеперерабатывающих и нефтехимических предприятиях страны со строительством катализаторных фабрик по производству цеолитов: в 1961 г. на Стерлитамакском заводе СК, в 1966 г. на Салаватском НХК.

Начальный этап становления синтеза цеолитов в СССР в период 1959 -1975 гг. заключался в проведении учеными ГрозНИИ следующих поэтапных мероприятий:

- разработка теоретических вопросов синтеза цеолитов;
- исследование свойств и структуры цеолитов;
- разработка условий синтеза и технологии цеолитов типа А и X со связующим - глиной;
- разработка методов синтеза и технологии цеолитов типа А, X и У в виде гранул, не содержащих связующих веществ;
- получение порошкообразных цеолитов типа X и У, предназначенных для использования в качестве компонентов катализаторов крекинга;

Значительный объем исследований, проводимых в ГрозНИИ, был посвящен изучению синтеза катализаторов и адсорбентов для различных процессов, на основе синтезированных в ГрозНИИ цеолитов. Еще в 1959 г. в ГрозНИИ были разработаны пропись и технологическая схема производства цеолитов типа А и X, сформованных со связующим - глиной. При разработке способов синтеза этих цеолитов было изучено влияние на процесс получения и свойства цеолитов следующих факторов: способа приготовления и состава гидрогеля, температуры и длительности кристаллизации, концентраций гелеобразующих растворов, перемешивания гидрогеля, условий ионного обмена, промывки кристаллов, гранулирования и прокалки цеолитов [1].

Изучение указанных факторов позволило разработать технологию получения цеолитов и осуществить их получение в опытно-промышленных условиях на Грозненском крекинг-заводе. Промышленное значение имели главным образом цеолиты типа А. Меньшее, но также промышленное значение имели цеолиты,

соответствовавшие структуре цеолита X, технология синтеза которых была аналогична цеолитам структурного типа A, но при измененном составе гидрогеля.

Для получения крупногранулированных цеолитов ГрозНИИ было рекомендовано таблетирование порошка цеолита с 10-20% глины, являющейся связующим веществом. Однако присутствие связующего, глины, вызывало существенные недостатки таких цеолитов: небольшая механическая прочность, низкая поглотительная способность (динамическая активность), а также малая адсорбционная и каталитическая селективность [3, 4]. В связи с отмеченными недостатками цеолитов со связующими возникла проблема разработки методов синтеза цеолитов в виде гранул без связующих веществ [2]. Синтез цеолитов в виде гранул, не содержащих связующих веществ, начал разрабатываться в ГрозНИИ с 1963 г. [5].

В ГрозНИИ были разработаны методы синтеза цеолитов A, X, Y в виде поликристаллических сростков, а для цеолитов A и X – технологические схемы их производства. Получение этих типов цеолитов было реализовано в крупных масштабах. При проведении этих работ первоначально были разработаны методы получения высококонцентрированных алюмосиликатных гидрогелей, пригодных для кристаллизации в цеолиты без связующих из синтетического и природного сырья [6].

Важное место в исследованиях ГрозНИИ занимал вопрос получения порошкообразных цеолитов типов X и Y – компонентов катализаторов крекинга. В 1967-1968 гг. получение порошкообразного цеолита типа X осуществлялось по той же технологии, что и цеолита, предназначенного для дальнейшей грануляции. При получении компонента катализатора крекинга цеолиты выпускались в кальциевой и натриевой формах в виде суспензии. Эти цеолиты использовались в качестве активных компонентов для выработки первых отечественных цеолитсодержащих катализаторов крекинга. ГрозНИИ были проведены обширные исследования по изучению способа получения цеолита типа NaY, позволившие осуществить постоянное производство этого цеолита в крупных масштабах.

Особенно большое практическое значение имело для Грозного и в целом для СССР организованное в 1969 г. в 10-м цехе опытного завода ГрозНИИ производство цеолита NaY, предназначенного для промышленного выпуска катализатора крекинга типа Цеокар. В 1969-1970 гг. был разработан и внедрен в промышленность цеолитсодержащий катализатор с цеолитом типа X (Цеокар-1), а в 1970-1971 гг. – с цеолитом типа Y (Цеокар-2).

Постоянное производство катализатора Цеокар-2, содержащего цеолит типа Y

и редкоземельные элементы с 1971 г. было организовано на Новогрозненском НПЗ им. Н. Анисимова. В течение 1971-1974 гг. заводом было выработано около 3000 тонн суспензии NaУ, что обеспечило выпуск на Новогрозненском нефтеперерабатывающем заводе свыше 16 тыс. тонн катализатора Цеокар-2.

На основании проведенных в ГрозНИИ исследований на различных НПЗ и НХЗ Советского Союза были запроектированы крупномасштабные установки по производству порошкообразного цеолита типа У – компонента катализатора крекинга.

Известны три способа синтеза цеолита типа У, различающиеся видом исходного кремнесодержащего сырья. В кремнеземном способе при получении реакционных масс используется мелкодисперсный кремнезем, в золевом - концентрированный золь, в силикатном - раствор силиката натрия. Все три метода синтеза цеолита типа У были осуществлены в промышленных условиях. Значительным достижением в технологии производства цеолита типа У явилось внедрение силикатного метода его синтеза. В 1975 г. силикатный метод был внедрен на опытном заводе ГрозНИИ, а в 1976-1977 гг. на катализаторной установке Уфимского ордена Ленина НПЗ.

За разработку и внедрение катализатора "Цеокар-2" научным сотрудникам ГрозНИИ были вручены медали ВДНХ СССР: Я.В. Мирскому, В.Г. Ремизову, Е.М. Брещенко, А.З. Дорогочинскому и Я.И. Зельцару. Работа проводилась в сотрудничестве со специалистами Грозгипронефтехима и нефтеперегонного завода в Грозном. В разработках конкретное участие принимали сотрудники ГрозНИИ: Т.С. Несмеянова, В.Е. Варшавер, С.И. Рабинович, Л.Р. Стригина, С.Н. Хаджиев, С.В. Гонгаров и другие; инженеры-производственники: И.С. Жуков, В.М. Арушанова, А.С. Агафонов, А.Г. Кречетов и другие, проектировщики Э.Б. Кислый, Ю.Т. Попова, В.Г. Лежнев и другие.

Достижения ГрозНИИ в области производства цеолитсодержащих катализаторов крекинга нефтяного сырья на основе цеолитов имели большое практическое и экономическое значение. Наглядным примером применения цеолитов в синтезах цеолитсодержащих катализаторов являлась разработка технологии производства эффективного микросферического алюмосиликатного катализатора "МАСК", предназначенного для процесса крекинга в "кипящем слое". В 1968 г. был получен и в 1969 г. испытан первый катализатор АШНЦ-1. В 1969 г. получен и испытан "Цеокар-1", первый из редкоземельных модификаций катализатора. В 1974-1975 гг. в ГрозНИИ был освоен синтез высококремнеземных цеолитов типа пентасил, изучены их физико-химические свойства. Также разработана и освоена в опытно-промышленном

масштабе технология получения ВК-цеолитов типа пентасил с использованием доступного и дешевого сырья. В 1978-79 гг. отечественная промышленность начала выпускать по технологии ГрозНИИ катализатор микросферический цеолитсодержащий с РЗЭ - КМЦР.

Историческая роль в области синтеза цеолитов в СССР принадлежит:

- Научным сотрудникам ГрозНИИ: Митрофанову М.Г., Ручко Л.Ф., Мирскому Я.В., Мегедь Н.Ф., Пирожкову В.В., Александровой И.Л., Несмеяновой Т.С., Ищенко Л.М., Будовская Л.В., Мироновой Л.П., Бабич Л.П., Косолаповой А.П., Минец Т.М., Зозуле В.И., Григорьянц Ж.А., Мелькумовой О.Г., Борисовой Л.И. и ряду других;

- Специалистам-производственникам: Филатову Б.П., Болотову Л.Т., Басину Б.Ю., Слободскому Л.Н., Межлумовой А.И., Розенбергу А.Н., Точилину Э.Н., Аронову И.Е., Мельник А.Д., Пересунько М.И., Дульской В.Н., Бунину К.Ф., Шестак И.П.

- Инженерам-проектировщикам: Макарьеву С.В., Дронину А.П., Кислому Э.В., Папкову Б.М., Лежневу В.А., Сытенко Ю.Ф., Поповой Ю.Т., Шевченко Ф.В. и другим. При проведении работ по синтезу цеолитов ГрозНИИ сотрудничал со многими научно-исследовательскими, производственными и проектными организациями нашей страны. К их числу следует отнести: Кавказский институт минерального сырья, ВНИИ НП, ВНИИнефтехим, ИНХП Академии наук Азерб. ССР, Гипрогрознефть, ИркутскНИИхиммаш, НИИхиммаш, Северо-Донецкий филиал НИИхиммаш, Грозненский филиал НИПИ Нефтехимавтомат, Омский филиал ВНИПИнефть, Гипроазнефть и ряд других.

Литература

1. Мирский Я.В., Митрофанов М.Г., Попков Б.М., Ручко Л.Ф., Болотов Л.Т., Межлумова А.И. Труды ГрозНИИ. Технология переработки нефти и газа. Нефтехимия. 1963. Вып. XV. С.165-175.
2. Мирский Я.В., Мегедь Н.Ф., Дорогочинский А.З. Труды ГрозНИИ. Цеолиты и цеолитсодержащие катализаторы. 1974. Вып. XXVII. Ч.1. С.3-15.
3. Ковальская Л.В., Мирский Я.В. Сборник трудов ГрозНИИ. Цеолитные катализаторы и адсорбенты. 1978. Вып. 33. С.8.
4. Дорогочинский А.З. Александра И.Л. Химия и технология топлив и масел. -1971. №3.
5. Ахмадова Х.Х., Махмудова Л.Ш., Хадисова Ж.Т., Мусаева М.А. Башкирский химический журнал. 2008. Том. 15. №2. С.155-156.

6. Косалапова А.П., Мегедь Н.Ф., Мирский Я.В. Сборник трудов ГрозНИИ. Цеолиты и цеолитсодержащие катализаторы. 1974. Вып. 27. Ч.1. С.32.

ОСОБЕННОСТИ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЦЕОЛИТСОДЕЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ КРЕКИНГА

Мельников В.Б., Макарова Н.П.

FEATURES OF THE CATALYTIC PROPERTIES OF ZEOLITE-CONTAINING CRACKING CATALYSTS

РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина

E-mail: v.mel@mail.ru

В настоящее время каталитический крекинг является одним из наиболее крупнотоннажным из каталитических процессов переработки нефти получения фракций высокооктанового бензина и дизельного топлива. В процессах каталитического крекинга различного технологического и аппаратурного оформления применяют алюмосиликатные цеолитсодержащие катализаторы, содержащие цеолит типа Y, равномерно распределённый в матрице (основе). Одним из основных способов повышения эффективности работы установок каталитического крекинга является использование более активных и селективных катализаторов. Современные цеолитсодержащие катализаторы крекинга представляют собой гетерогенно-дисперсные, пористые системы, состоящие из матрицы (основы), в которой равномерно распределен цеолитный компонент. Матрица, в свою очередь, состоит из связующего и наполнителя [1-7].

В настоящем сообщении рассмотрено влияние состава и методов приготовления микросферических алюмосиликатных цеолитсодержащих катализаторов крекинга на их каталитические свойства. Показано, что на каталитические свойства цеолитсодержащих катализаторов крекинга значительное влияние оказывают содержание цеолита P3ЭУ и способ его введения в алюмосиликатную основу, а также способ введения цеолита P3ЭУ и наполнителя α -Al₂O₃ в алюмосиликатную основу.

Методика проведения исследований

Микросферические цеолитсодержащие катализаторы крекинга были приготовлены с цеолитом в ультрастабильной редкоземельной форме (цеолит P3ЭУ) и наполнителем α -Al₂O₃ различного состава и способа введения данных компонентов: в алюмосиликатный гидрозоль, в алюмосиликатный гидрогель и механическом смешивании с алюмосиликатной основой.

Характеристика данного цеолита представлена в табл. 1, а наполнитель α -Al₂O₃ имел следующий состав, мас. %: α -Al₂O₃ - 93–95; SiO₂ – 0.15; Fe₂O₃ – 0.10; сумма Na₂O+K₂O в пересчете на Na₂O – 0.60.

Таблица 1 - Характеристика цеолита

Показатель	Цеолит PЗЭУ
Мольное отношение SiO ₂ /Al ₂ O ₃	4.8
Содержание Na ₂ O, мас. %	0.4
Содержание оксидов PЗЭ, мас. %	18.2
Статическая влагоемкость при P/P _s = 0.1, см ³ /г	0.28
Статическая емкость по C ₆ H ₆ при P/P _s = 0.1, см ³ /г	0.27

Микросферические катализаторы перед испытанием прокаливали при температуре 600°C 6 часов в паро-воздушной атмосфере (40% об. водяного пара и 60% об. воздуха) и затем при температуре 750°C 6 часов в атмосфере 100% водяного пара. Крекинг осуществляли на стандартной лабораторной установке со стационарным слоем катализатора при следующих условиях: температура 500°C, массовая скорость подачи сырья 7.0 ч⁻¹ с использованием в качестве сырья керосино-газойлевой фракции.

Результаты проведенных исследований показали, что наибольшей активностью обладает цеолитсодержащий алюмосиликатный катализатор, полученный введением 17.5 мас.% цеолита PЗЭУ в алюмосиликатный гидрогель: выход бензиновой фракции и конверсия сырья составляет соответственно 60.1 мас.% и 83.3 мас.%. Менее активен катализатор с 17.5 мас.% цеолита PЗЭУ, введенным в алюмосиликатный гидрозоль: выход бензиновой фракции составляет 56.1 мас.% на сырье, а конверсия сырья составляет 77.5 мас.%. Малоэффективным является способ введения цеолита PЗЭУ, заключающийся в механическом смешении с сухой алюмосиликатной основой: выход бензиновой фракции составляет 49.7 мас.% на сырье, а конверсия сырья составляет 66.1 мас.%.

Также результаты проведенных исследований указали на отсутствие аддитивной зависимости активности катализаторов крекинга от содержания цеолита PЗЭУ, что указывает на протекание физико-химического взаимодействия фаз при приготовлении катализаторов, что приводит к различному формированию количества активных центров и их доступности для реагирующих молекул в зависимости от способа приготовления алюмосиликатного цеолитсодержащего катализатора. Известно, что цеолитсодержащие системы с цеолитом типа Y проявляют своеобразные каталитические и физико-химические свойства, не подчиняющиеся закону аддитивности, который обусловлен фазовыми, дисперсными и структурными особенностями системы в сравнении с ее составляющими [8].

Рассматривая каталитические свойства алюмосиликатных цеолитсодержащих катализаторов с $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ можно отметить, что введение $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в алюмосиликатный цеолитсодержащий гидрогель по сравнению с введением в алюмосиликатный цеолитсодержащий гидрозоль приводит к несколько большей активности катализатора: выход бензиновой фракции, соответственно, составляет 59.6 и 57.7 мас.% на сырье, а конверсия сырья – 80.7 и 78.1 мас.%.

Сравнивая каталитические свойства катализаторов, полученных введением $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и цеолита РЗЭУ в алюмосиликатный гидрогель (образец 1) и введением $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в гидрозоль алюмосиликата и цеолита РЗЭУ в полученный гидрогель (образец 2) можно отметить, что более активным является образец 2: выход бензиновой фракции и конверсия сырья на образце 2 составляют 59.8 мас.% на сырье и 82.3 мас.%, соответственно, а на образце 1 соответственно 57.8 мас.% и 78.9 мас.%.

Катализатор, полученный механическим смешением цеолита РЗЭУ и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с высушенным гидрогелем алюмосиликата, обладает наименьшей каталитической активностью: выход бензиновой фракции составляет 50.4 мас.% на сырье, конверсия сырья – 68.0 мас.%.

Также следует заметить, что в зависимости от состава и способа приготовления цеолитсодержащих катализаторов изменяются выходы газа и кокса, а также составы крекинг-газа и крекинг-бензина.

Таким образом, полученные экспериментальные данные указывают на то, что способ взаимного или последовательного раздельного введения цеолита РЗЭУ и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в алюмосиликатный гидрогель или гидрозоль позволяет регулировать каталитические свойства и получать катализатор с высокой активностью по выходу бензиновой фракции, что имеет важное значение при разработке технологий приготовления катализаторов каталитического крекинга.

Литература

1. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. – М.: Мир, 1976. 781 с.
2. Хаджиев С.Н., Суворов Ю.П., Зиновьев В.Р., Гайрбекова С.М., Светозарова О.И., Матаева Б.В. Крекинг нефтяных фракций на цеолитсодержащих катализаторах. Под ред. С.Н.Хаджиева/ Химия М, 1982. 280 с.
3. Владимиров А.И. Каталитический крекинг с кипящим (псевдоожиженным) слоем катализатора. Реакторно-регенераторный блок. – М.: Нефть и газ, 1992. 48 с.

4. Капустин В.М., Гуреев А.А. Технология переработки нефти. Часть вторая. Деструктивные процессы. Том 2. М.: Колос. 2007. 334 с.
5. Melnikov V.B., Levinbuk M.I., Pavlov M.L., Patrikeev V A. The improvement of catalytic cracking process through the utilization of new catalytic materials. ACS 5-th Int. Symp on the Advances in Fluid Catalytic Cracking. 22–26 august 1999, New Orleans, USA.
6. Levinbuk M.I., Melnikov V.B., Numan S., Pavlov M.L., Patrikeev V.A. The improvement of catalytic cracking process through the utilization of new catalytic materials. Studies in Surface Science and Catalysis. 2001. Vol. 134. P. 107-110.
7. Росс Дж., Руа Р., Готье Т., Андерсон Л.Р. Тонкая настройка процесса ККФ в соответствии с изменением топливного рынка. Нефтегазовые технологии. 2006. № 1. С. 96–100.
8. Мельников В.Б., Нефедов Б.К., Чукин Г.Д. Взаимодействие кристаллов цеолита с окружающей основой в цеолитсодержащих системах. Кинетика и катализ. 1985. № 3 (письмо).

ВЫСОКОЩЕЛОЧНАЯ АЛКИЛФЕНОЛЯТНАЯ ПРИСАДКА К МОТОРНЫМ МАСЛАМ

**Нагиева Э.А., Гадиров А.А., Кязим-заде А.К., Алиева М.Н., Мамедова Р.А.,
Насирова С.И.**

HIGHLY ALKALINE ALKYLPHENOLATE ADDITIVE FOR MOTOR OILS

*Институт Химии Присадок им. акад. А.М. Кулиева Национальной Академии Наук
Азербайджана, г. Баку*

E-mail: aki05@mail.ru, nagiyeva.46@mail.ru

Повышение требований к современным моторным маслам приводит к интенсивному окислению масел в двигателях, уменьшению срока его эксплуатации и быстрому выходу из строя. Поэтому изменения в конструкциях двигателей внутреннего сгорания неразрывно связаны с повышением эффективности моторных масел.

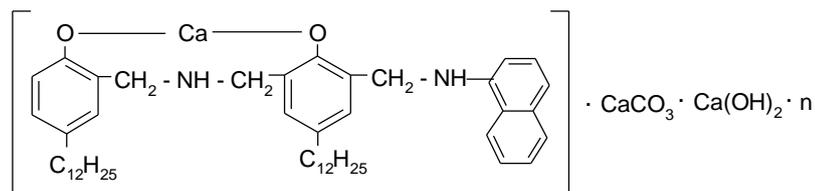
Известно, что перспективным направлением для разработки современных моторных масел является применение эффективных высокощелочных алкилфенолятных присадок [1-3].

В связи с этим получена присадка АКІ-139, представляющая собой карбонатированную кальциевую соль продукта конденсации додецилфенола с формальдегидом, аммиаком и α -нафтиламином.

Присадка получена последовательной конденсацией алкилфенола с формальдегидом и аммиаком, затем с формальдегидом и α -нафтиламином, нейтрализацией продукта конденсации карбонатацией продуктов нейтрализации, сушкой и выделением целевого продукта центрифугированием продуктов карбонатации.

Полученная присадка вязкая жидкость с щелочным числом 140-160мгКОН/г.

Предполагаемая формула присадки:



Физико-химические и функциональные свойства присадки определялись стандартными методами – антиокислительные и антикоррозионные свойства соответственно по ГОСТ 11063-77 и ГОСТ 20502-75, моющие свойства по ГОСТ 5726-2013.

Как показали результаты исследований присадка АКІ-139 по антиокислительным и антикоррозионным свойствам несколько превосходит зарубежные

аналоги ОЛОА-218А и ВНИИНП-714 (карбонатированные сульфидалкилфеноляты кальция).

ЛИТЕРАТУРА

1. Моисеева Л.С.. Присадка многофункционального назначения алкилфеноляты: совершенствование способов получения // Технология машиностроения. 2012. №10. С. 37-44
2. Кязим-заде А.К., Нагиева Э.А.и др. Полифункциональная присадка к смазочным маслам / Азербайджанское Нефтяное Хозяйство. 2013. №9. С. 59-61
3. Нагиева Э.А., Гадиров А.А., Кязим-заде А.К.и др. Азотсодержащая присадка к моторным маслам / Нефтепереработка и нефтехимия 2020. №8. С. 22-23

**ИНИЦИИРОВАННЫЕ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ
ГИДРООБРАБОТКИ ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЕЙ И НЕФТЯНЫХ ОСТАТКОВ**

Наджафова М.А., Салманова Ч.Г.

**INITIATED PHOTOCATALYTIC PROCESSES HYDROTREATING OF HEAVY
OILS AND PETROLEUM RESIDUES**

*Институт нефтехимических процессов им. Ю.Г. Мамедалиева НАН Азербайджана, г.
Баку*

E-mail: maisanaajavova@gmail.com

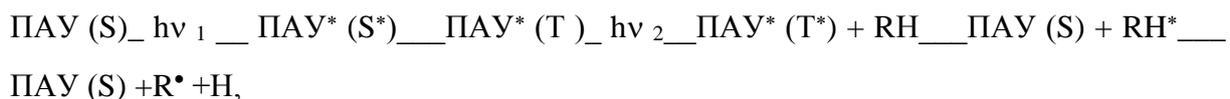
Актуальным направлением развития нефтеперерабатывающей промышленности в настоящее время является углубление и интенсификация процессов переработки тяжелой нефти (ТН) и нефтяных остатков (НО). Вовлечение в процесс нефтепереработки ТН и НО поставило задачу всестороннего изучения их свойств, основных закономерностей поведения их в процессе переработки. Такая направленность определяется, в первую очередь, присутствием в этих соединениях свободных асфальтеновых радикалов [1], которые во многом определяют характер в них фотохимических и фотоокислительных процессов, протекающих нередко по радикально-цепному механизму. В последнее время во избежание дорогостоящих металлических катализаторов все больше в технологических процессах гидрообработки тяжелого нефтяного сырья (ТНС) и НО применяются нетрадиционные методы воздействия (УФ, рентген и т.д.) [2,3]. Большое преимущество отдается фотокаталитическим процессам гидрообработки асфальтеновых радикалов ($R^{\bullet}_{асф.}$), присутствующих в ТНО, в огромных количествах (10^{18} спин/г). С целью получения светлых нефтепродуктов в качестве фотокатализаторов могут быть использованы полициклические ароматические углеводороды, хорошо поглощающие УФ облучение, а также смолисто-асфальтеновые вещества (САВ).

В качестве основного физического метода исследования применяли метод ЭПР. Методика проведения опытов, регистрация спектров ЭПР не отличались от предыдущих работ [4-8]. В качестве источника света для фотооблучения применяли стандартный осветитель с ртутной лампой ДРШ-500. Спектры ЭПР регистрировались на радиоспектрометре РЭ-1306 в условиях минимального насыщения.

Последние данные о фотохимических превращениях тяжелого газойля каталитического крекинга (ТГКК) [4], тяжелой смолы пиролиза (ТСП) [5], а также исследования фотосенсибилизирующих свойств полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) при разложении алифатических спиртов, жидких парафинов, н-

октана и изооктана [6-8] свидетельствуют о возможности использования асфальтенов и смол в качестве фотосенсибилизаторов разложения органических соединений.

Методами ЭПР и низкотемпературного фотолиза на модельных системах при 77К исследованы процессы фоторазложения алифатических спиртов и жидких парафинов, н-октана и изооктана в присутствии фотосенсибилизатора – нефтяного люминофора, выделенного из ТГКК [4]. Было установлено, что процесс сенсibilизации идет по двухквантовому механизму с участием триплетных состояний ПАУ:



где S, S* и T, T* -соответственно основные и возбужденные синглетные и триплетные состояния молекул ПАУ. Атомы Н вступают в реакцию с углеводородами RH, в результате которой также образуется радикал R• и молекула водорода:



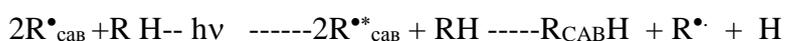
Радикалы R• легко реагируют с O₂ с образованием пероксидных радикалов.

В работах, касающихся парамагнетизма ТГКК, ТСП и их составной части – асфальтенов, исследования проводили в бензольных растворах, а также в виде пленок, образующихся в кварцевых ампулах после испарения растворителя [4-5]. Поскольку асфальтены хорошо растворимы в бензоле, устойчивы к фотолизу, то в качестве основной матрицы использовали бензольные растворы. К бензольным растворам асфальтенов добавляли алифатические спирты (метильный, этильный и пропиловый) и жидкие парафины (гексан, гептан, октан, изооктан) [6-8]. Анализ ЭПР данных позволил сделать некоторые выводы по поводу гибели R[•]_{асф.} в разных исследуемых матрицах. Наилучший спад концентрации асфальтеновых радикалов при фотооблучении наблюдается при добавлении в раствор изооктана [8].

Исследование парамагнитных свойств смол и асфальтенов ТГКК и (ТСП) (фр.>400°С) и изменения их под действием фотооблучения показали, что данные нефтепродукты, обладая высоким парамагнетизмом [1], легко подвергаются воздействию солнечного света и, как правило, при этом концентрация свободных радикалов в САВ резко уменьшается. Методом УФ-спектроскопии было показано, что асфальтены и смолы, выделенные из ТСП, в отличие от ПАУ ТГКК, поглощают свет в более широком спектральном диапазоне (200-550 нм) и охватывают максимум энергии

солнечного излучения. В электронных спектрах поглощения САВ в отличие от спектров поглощения люминесцентного концентрата, практически поглощающего только УФ-часть солнечного света, наблюдается смещение их края полос поглощения в длинноволновую область спектра, что особенно заметно для полос поглощения асфальтенов (до 550 нм) [9].

Наличие свободных радикалов ($R^{\bullet}_{\text{сав}}$) в САВ, а также образование при фотооблучении электронно-возбужденных состояний этих $R^{\bullet}_{\text{сав}}$ могут сыграть определенное значение в фотохимических и фотоокислительных процессах рассматриваемых систем. Важная роль электронно-возбужденных состояний радикалов САВ определяется еще тем, что спектры поглощения последних, смещенные в длинноволновую область, расширяют диапазон спектральной чувствительности [10]. При фотовозбуждении свободных радикалов САВ, обычно являющихся инертными и стабильными, под действием фотооблучения происходит их активация, способствующая деструкции исследуемых соединений по С-С и С-Н связям с образованием алкильных радикалов и атомарного водорода по одноквантовому механизму:



На образование атомарного водорода, как одного из основных продуктов фотохимического расщепления нефтей и нефтяных остатков было указано в работе [11].

Таким образом было показано, что стимулированные при фотооблучении процессы фотосенсибилизированного разложения органических соединений в ТНС и ТНО могут привести к генерации в них атомарного водорода, который обладая высокой реакционной способностью и большой подвижностью, легко мигрируя к неспаренному электрону углеродного атома, способствует дезактивации ядра асфальтеновой молекулы. В результате этого сольватный слой, окружающий спиновое ядро асфальтенов, состоящий из ароматических, нафтено-парафиновых, парафиновых и гетеро-атомных углеводородов, разрушается, способствуя значительному выходу светлых нефтепродуктов.

Обращает на себя внимание превращение лишь части свободных радикалов асфальтенов в диамагнитные молекулы. При фотовозбуждении асфальтенов под действием света в течение 2-х часов происходит гибель около 40-52% парамагнитных частиц, что свидетельствует о существовании по крайней мере 2-х парамагнитных частиц с различной фотостабильностью и локализацией спина неспаренного электрона в

асфальтеновой молекуле. Обычно предполагается, что неспаренные электроны свободных связей углерода находятся внутри конденсированной структуры асфальтенов с большой делокализацией спина. Однако допускается нахождение свободной связи и на некоторой периферии молекул с меньшей делокализацией поля спина [12]. При фотооблучении таких молекул (при достаточном сближении) происходит активация и рекомбинация за счет периферийных неспаренных электронов, что приводит к образованию асфальтенового каркаса. При этом из-за большого экранирования оболочками молекул "центральные" неспаренные электроны, в основном, сохраняются и обуславливают остаточный парамагнетизм.

Таким образом, взаимодействия атомарного водорода, образующегося при фотосенсибилизированных процессах, могут привести к образованию разнообразных радикалов, которые могут принимать участие в процессах рекомбинации [13,14] и, как следствие, приводить к смещению равновесия, направленному к разрушению определенной части коллоидных частиц асфальтенов и освобождению низкомолекулярных углеводородов в процессах крекинга.

Литература

1. Унгер Ф.Г., Андреева Л.Н. Фундаментальные аспекты химии нефти. Природа смол и асфальтенов. Новосибирск: Наука. 1995. 187 С.
2. Лихтерова Н.М., Лунин В.В. Нетрадиционные методы переработки тяжелого нефтяного сырья. ХТТМ. 1998. №6. С. 3-6.
3. Торховский В.Н., Кравченко В.В., Городский С.Н., Федорова Г.А., Киширичева И.И., Поярков Р.Ю. Превращения компонентов тяжелого нефтяного сырья, инициированные УФ излучением. Материалы XVIII Менд. Съезда по общей и прикладной химии. Москва. 2007. С. 447.
4. Наджафова М.А., Мамедов А.П., Рустамов М.И., Салманова Ч.К. Радикалы в тяжелом газойле каталитического крекинга: Закономерности генерации и гибели их при фотооблучении. Нефтехимия. 2003. Том 43. №4. С. 280-288.
5. Кязимов С.М., Ибрагимов Х.Дж., Джафарова Р.А., Наджафова М.А., Алиева С.З. Радикалы в тяжелой смоле пиролиза, закономерности их образования и гибели при фотооблучении. Процессы нефтехимии и нефтепереработки. 2003. Том 19. № 4. С. 15-18.
6. Мамедов А.П., Наджафова М.А., Сулейманова М.Г. Фотосенсибилизированный нефтяным люминофором распад парафиновых углеводородов. Нефтехимия. 1996. Том 36. №2. С.187-190.

7. Мамедов А.П., Наджафова М.А., Сулейманова М.Г. Фоторазложение алифатических спиртов, сенсibilизированное нефтяным люминофором. Нефтехимия. 1993. №1. С. 46-51.
8. Наджафова М.А. Фотосенсibilизированный нефтяным люминофором распад н-октана и изооктана. //Азербайджанский химический журнал. 2005. №2. С. 86-88.
9. Наджафова М.А., Мамедов А.П. Асфальтены и смолы пиролизного происхождения – фотосенсibilизаторы разложения органических соединений. Шестая Международная конференция “Химия нефти и газа”. Томск. Россия. 2006. С. 455-466.
10. Богатырева А.И., Бучаченко А.Л. Реакции электронно-возбужденных радикалов и тушение возбужденных состояний радикалами. Успехи химии. 1975. Том XLIV. В.12. С. 2171-2176.
11. Утебаев У., Каменский А.А., Машукова Г.А. и др. Фотохимическое расщепление нефтей и нефтяных остатков. Нефтехимия и нефтепереработка. 1990. №11. С. 21-24.
12. Тухватулина А.З., Ганеева Ю.М., Юсупова Т.Н. и др. Особенности состава асфальтенов из карбаматных отложений. Материалы VIII Международной конференции “Химия нефти и газа”. Томск. 2012. С. 44-47.
13. Лоос Д.А., Цыро Л.В., Березовская М.В. и др. Обработка нефтей слабодиссоциированным водородом. Химия и технология топлив и масел. 1997. №2. С. 31-34.
14. Красногорская Н.Н., Гордеев В.Н., Ольков П.Л. Парамагнитные и диффузные свойства деструктивных дистиллятов и остатков. Химия и технология топлив и масел. 1999. №2. С. 31-34.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПАРАМАГНИТНЫХ СВОЙСТВ ЗАПАДНО-АБШЕРОНСКОЙ НЕФТИ

Наджафова М.А.

INVESTIGATION OF PARAMAGNETIC PROPERTIES OF WEST ABSHERON OIL

*Институт нефтехимических процессов им. Ю.Г. Мамедалиева НАН Азербайджана,
г. Баку*

E-mail: maisanaajafova@gmail.com

Абшеронский нефтегазоносный район по-прежнему остается наиболее перспективным районом развития добычи нефти и газа в Азербайджане. Объектом исследования в настоящей работе является Западно-Абшеронская нефть, добываемая со дна Каспийского моря нефтегазоносного района Азербайджана.

Западно-Абшеронская нефть тяжелая, имеющая плотность при 20°C -912.5 кг/м³. Парамагнитные свойства Западно-Абшеронской нефти и её фракций исследовали методом ЭПР-спектроскопии. Регистрация спектров ЭПР проводилась на радиоспектрометре BRUKER BIO SPIN (Германия). ЭПР как один из современных физико-химических методов исследования в последнее время получил большое распространение. Имеются данные про ЭПР углей, сланцев, продуктов вторичной переработки нефти и т.д. Сравнительно мало изучены сырые нефти и их фракционные составы. Парамагнетизм нефти обусловлен, как известно, в основном, асфальтовыми радикалами ($R_{асф.}$), концентрация которых $[R_{асф.}] = 3 \cdot 10^{18}$ сп./г. Свободные радикалы (СР), находящиеся в нефти, эффективно экранированы асфальтенами, что предохраняет их от реакций рекомбинаций и сохраняет СР в течение долгого времени. С целью уменьшения концентрации $R_{асф.}$ было проведено фракционирование данной нефти.

На рис. 1 приведены спектры ЭПР Западно-Абшеронской нефти, бензина (н.к-200°C), (85-180°C), керосиновых (120-230°C), (150-280°C), дизельной фракции (140-320°C). Из-за высокой концентрации $R_{асф.}$ исследуемой нефти, спектр ЭПР нефти был снят при минимальном усилении сигнала (рис. 1а), при котором спектры ЭПР металлов и других соединений из-за малого их содержания в нефти и экранизации их асфальтовыми радикалами не регистрировались.

При усилении чувствительности радиоспектрометра нулевой сигнал от прибора принимает вид (рис. 1б), который необходимо учитывать при дальнейшем анализе спектров ЭПР данных фракций.

На рис. 1в показано, что во фр.(н.к.-200°С) концентрация $R_{асф.}$ ($\Delta H_{шир}=0.88\text{мТл}$, $g=2.0023$) уменьшилась. При дальнейшем фракционировании, начиная с фр.(85-180°С) и далее, наблюдается постепенное уменьшение [$R_{асф.}$]. Наблюдаемое уменьшение сигнала ЭПР асфальтовых радикалов при фракционировании дало возможность выявить другие парамагнитные соединения в нефти.

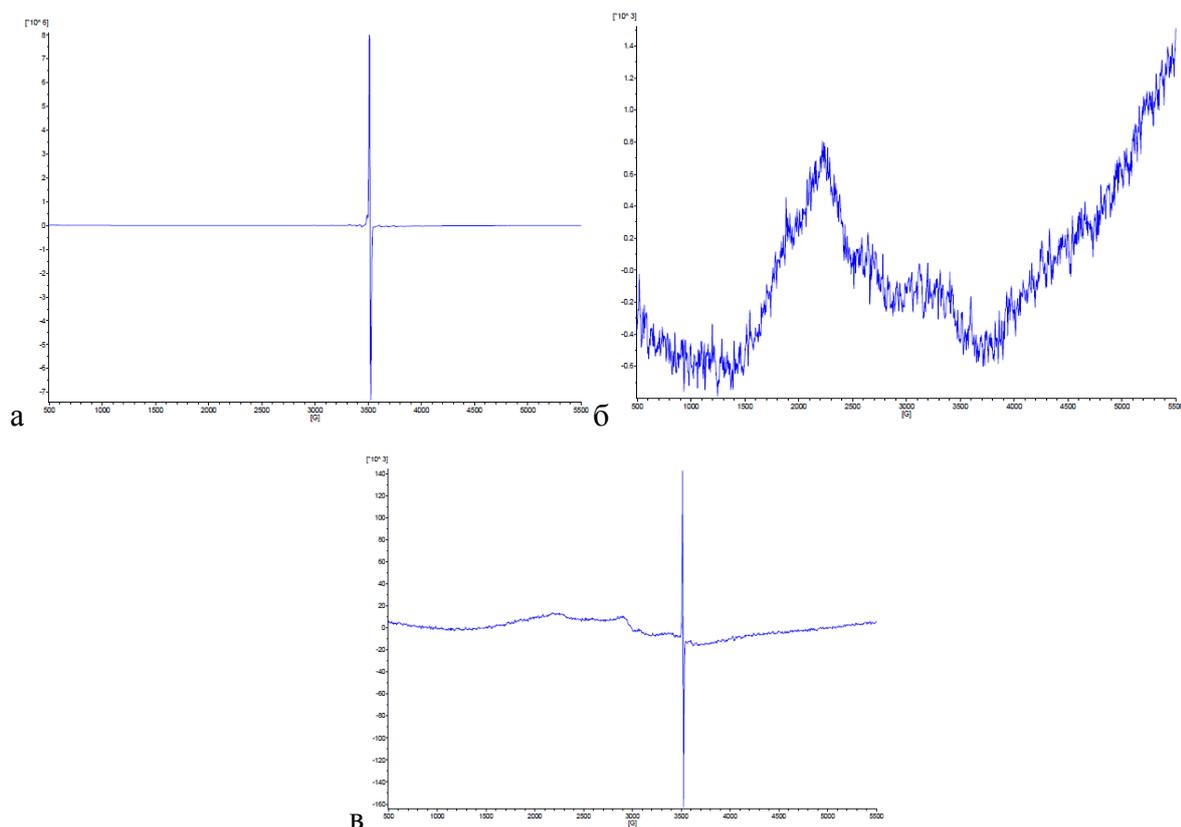


Рис. 1. Спектры ЭПР Западно-Абшеронской нефти и ее фракций: а) Западно-Абшеронская нефть; б) спектр пустого резонатора; в) фр.(н.к.-200°С)

При этом во фр.(120-230°С), (150-280°С) (рис.1 д и е) отчетливо обнаруживается синглетная линия ЭПР ($\Delta H_{шир}=7.5\text{мТл}$, $g=2.4$), которая однозначно до конца не идентифицирована, хотя судя по ширине спектра она не может принадлежать металлокомплексным соединениям. Это, по-видимому, спектр углеводородных радикалов типа метилперинафтена с ($\Delta H_{шир}=4.9\text{ мТл}$, $g=2.4$) [1], которые также наблюдались при нагреве (30°С) люминесцентного концентрата [2] и в некоторых газойлях каталитического крекинга.

В ЭПР спектрах регистрируется еще один радикал с ($\Delta H_{шир}=40\text{ мТл}$, $g=2.032$), присутствие которого становится заметным уже со фр. (85-180°С) (рис. 1г). Регистрируемая ЭПР линия отчетливо заметна во фр.(140-320°С) (рис. 1ж), Данная

линия ЭПР однозначно не идентифицирована. Однако предполагаем, что обнаруженные спектры могут свидетельствовать о наличии металлоорганических комплексов, образованных атомами металлов с трициклическими углеводородными компонентами, содержащимися в Западно-Абшеронской нефти, концентрация которых также уменьшается при фракционировании.

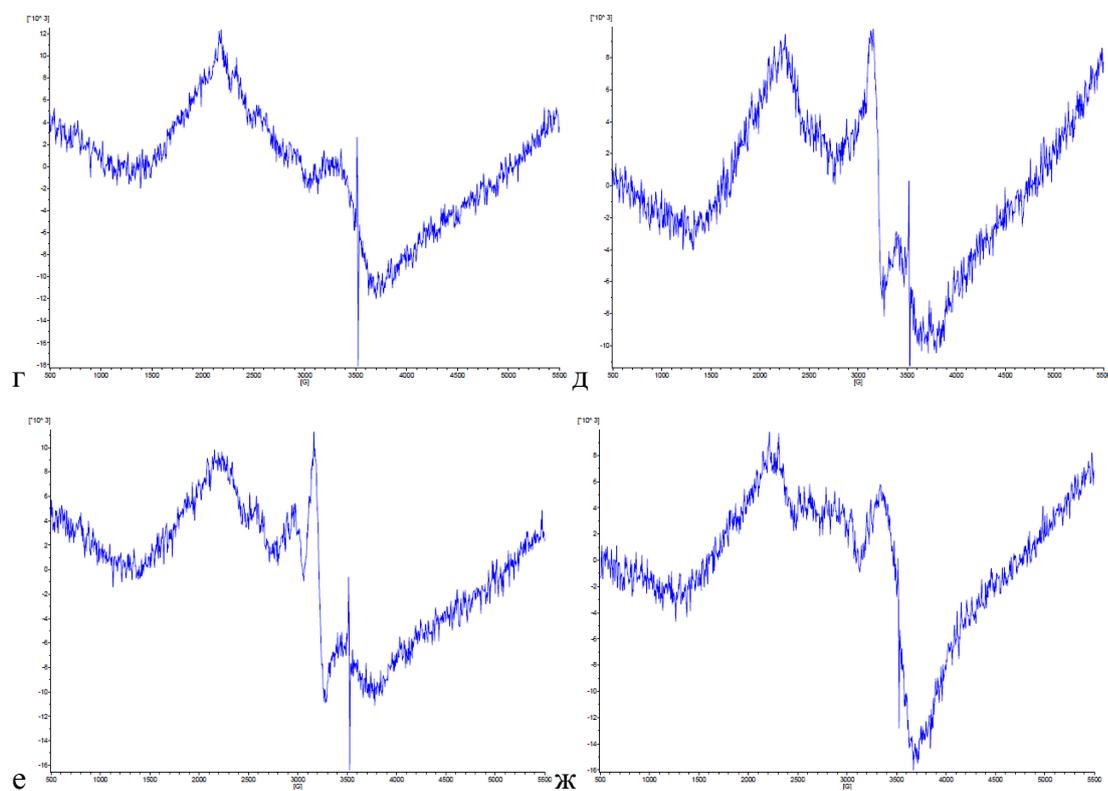


Рис. 1. Спектры ЭПР Западно-Абшеронской нефти и ее фракций: г) фр.(85-180°C), д) фр.(120-230°C), е) фр.(150-280°C), ж) фр.(140-320°C).

Литература

1. Ferdinand G., Stehling Kenneth, Bartz W. Letter to the editor Identification of Perinaften Radical in Petroleum Product. J.Chem.Phys. 1960. Vol. 35. P. 107.
2. Рустамов М.И., Мардухаев В.Р., Мамедов А.П. Термическая генерация свободных радикалов в высококипящих углеводородах нефти. Нефтехимия. 1987. Том 27. №4. С. 559-562.

РАЗРАБОТКА СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ ШУНГИТОВЫХ ПОРОД ДЛЯ ОЧИСТКИ НЕФТЕЗАГРЯЗНЕННЫХ ПОЧВ

Онгарбаев Е.К.^{1,2}, Байгулбаева М.М.^{1,2}

DEVELOPMENT OF SORBENTS BASED ON SHUNGITE ROCKS FOR CLEANING OIL-CONTAMINATED SOILS

¹Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы

e-mail: ErDOS.Ongarbaev@kaznu.kz

²РГП «Институт проблем горения», Алматы

Разливы нефти, возникающие при добыче, сборе, транспорте, хранении и подготовке нефти, ремонтных работах на скважинах являются актуальной экологической проблемой. Нефть относится к одной из наиболее опасных групп веществ, загрязняющих окружающую среду. При попадании нефти на поверхность почвы она отрицательно влияет на ее состав, а также на обитающие в ней организмы и растения.

На сегодняшний день известно множество способов очистки почв от нефти и нефтепродуктов. Большинство из них являются дорогостоящими, сложными в исполнении, требуют дефицитных реагентов. В связи с этим особый интерес представляют недорогие, эффективные методы очистки почв, к которым относятся сорбционные. В последнее время широкое применение в промышленности находят природные сорбенты. Широкое распространение в природе, низкая стоимость и простая технология их применения наряду с достаточно высокими сорбционными свойствами делает перспективным использование этих минералов и природного сырья в различных отраслях промышленности [1].

Природный минерал - шунгит является хорошим сорбционным материалом, что позволяет использовать его для очистки воды от нефти, солей тяжелых металлов [2]. Основу данного минерала составляет шунгитовый углерод, являющийся фуллереноподобным, а также алюмосиликаты, оксиды щелочных металлов и следовые количества рассеянных металлов. Благодаря своим физико-химическим свойствам шунгитовые породы имеют практическую ценность при очистке воды и почв от нефтяных загрязнений.

Целью работы является разработка сорбентов на основе шунгитовых пород для очистки загрязненных нефтью почв.

Объектами исследования в работе служили образцы шунгита месторождения Коксу марки «Таурит ТС» сланцевого происхождения фракции 1 мм. Месторождение Коксу шунгитовых пород в Алматинской области Республики Казахстан имеет

оценочные запасы - более 620 млн. т. Шунгитовый материал марки «Таурит», производящий горнорудной компанией «Коксу» – это своего рода природный полимер кластерного типа, имеющий в своей структуре как органическую, так и минеральную части, не похожий на уже известные углеродсодержащие ископаемые минералы.

Для повышения сорбционных характеристик образцы шунгита в смеси с рисовой шелухой подвергались процессу карбонизации. Соотношение шунгита (Ш) и рисовой шелухи (РШ) составило 1:1,7; 1:4; 6:1. Процесс карбонизации проводился при температуре 600°C в инертной атмосфере в среде аргона в течение 1 часа.

Были исследованы физико-химические характеристики продуктов карбонизации: удельная поверхность, удельный объем и размер пор. Указанные показатели *определены автоматическим анализатором* ЗН-2000PS1. Измерение удельной поверхности проводилось одноточечным и многоточечным методом БЭТ, а также методом Ленгмюра по низкотемпературной адсорбции жидкого азота. Прибор позволяет определить размер пор от 0.35 до 500 нм, при этом проводится анализ микропор размером 0.35-2 нм, мезопористый анализ от 2 до 50 нм и макропористый анализ пор размером от 50 до 500 нм.

В табл. 1 представлены физико-химические характеристики образцов шунгита до и после карбонизации. Как видно из табличных данных, удельная поверхность исходного шунгита низкая и составляет 20.4-21.8 м²/г. После карбонизации с рисовой шелухой наблюдается увеличение удельной поверхности шунгитовых образцов. Карбонизация привела к увеличению удельной поверхности при соотношении шунгита и рисовой шелухи 6:1 в 3 раза до 54.21 м²/г, при соотношении 1:1.7 – до 148.25 м²/г, при соотношении 1:4 – до 133.41 м²/г. Такое же увеличение удельной поверхности наблюдается после измерения одноточечным методом БЭТ и методом Ленгмюра.

Удельный объем пор образцов после карбонизации также повышается, у исходных образцов шунгита его значение составило 0.0107 см³/г, после карбонизации увеличилось до 0.0774 см³/г в случае соотношения шунгита и рисовой шелухи 1:1.7.

Карбонизованные образцы шунгитовых пород характеризуются незначительно заниженными значениями размера пор, у исходного шунгита размер пор составляет 0.8107 нм, размер пор карбонизованных пород равен 0.7378-0.7882 нм, что на 0.02-0.07 нм меньше, чем образцы в исходном состоянии.

Таким образом, после карбонизации шунгита вместе с рисовой шелухой наблюдается улучшение физико-химических характеристик шунгитовых образцов, она

привела к значительному увеличению удельной поверхности и удельного объема пор образцов.

Таблица 1. Физико-химические характеристики образцов шунгита до и после карбонизации

Образец карбонизованного продукта при соотношении Ш:РШ	Удельная поверхность по БЭТ, м ² /г многоточечный / одноточечный	Удельная поверхность по Лэнгмюру, м ² /г	Удельный объем пор, см ³ /г	Размер пор, нм
Шунгит исходный	21.81/20.40	35.19	0.0107	0.8107
6:1	54.21/62.71	83.00	0.0277	0.7882
1:1.7	148.25/183.28	226.81	0.0774	0.7378
1:4	133.41/162.55	204.39	0.0695	0.7554

Особенностью образцов шунгита является низкая структурность и высокая функциональность поверхности. Особенность структуры шунгита также состоит в том, что активный углерод с кремнеземом образуют взаимопроникающую сетку с общей высокоразвитой поверхностью.

Далее полученные образцы были испытаны для определения сорбционных свойств по отношению к нефти в составе почвы. Были приготовлены модельные образцы нефтезагрязненных почв. В почву массой 50 г была внесена нефть месторождения Каражанбас массой 5 г, что составляет нефтезагрязненность почвы 10%. Выбор нефти данного месторождения обусловлен тем, что нефть является тяжелой и высоковязкой. Далее в модельные образцы нефтезагрязненных почв были внесены образцы сорбентов массой 2 г. Затем после определенного времени (от 5 до 10 суток) были определены сорбционные емкости сорбентов в статических условиях.

В табл. 2 представлены результаты сорбции сорбентами нефти месторождения Каражанбас из модельных образцов нефтезагрязненных почв. Результаты сорбции нефти месторождения Каражанбас из модельных образцов почв показали, что на данный момент сорбенты показывают максимальные значения сорбционной емкости после 10 суток испытаний. В случае использования исходного шунгита сорбционная емкость оказалась низкой и составила 0.25-0.3 г/г. Карбонизация шунгита с рисовой шелухой привела к улучшению сорбционной емкости. Продукт карбонизации смеси шунгита и рисовой шелухи в соотношении 1:1.7 в качестве сорбента показал максимальную сорбционную емкость, равной 1.86 г/г. Сорбция высоковязкой нефти в статических

условиях, тем более из модельных образцов почв, проходит очень медленно, поэтому проводятся дальнейшие испытания.

Таблица 2. Результаты сорбции нефти месторождения Каражанбас из модельных образцов почв с нефтезагрязненностью 10% сорбентами на основе шунгитовых пород

Сорбент / марка шунгита	Время сорбции, сут	Сорбционная емкость, г/г
Шунгит исходный	5	0.25
	10	0.30
Продукт карбонизации смеси Ш и РШ при соотношении 6:1	5	0.85
	10	0.89
Продукт карбонизации смеси Ш и РШ при соотношении 1:1,7	5	0.93
	10	1.86
Продукт карбонизации смеси Ш и РШ при соотношении 1:4	5	0.94
	10	1.33

Таким образом, результаты испытаний показали, что в случае нефтезагрязненности почвы 10%, сорбенты на основе шунгитов после карбонизации обладают более высокими значениями сорбционной емкости. Эти данные согласуются со значениями удельной поверхности и удельным объемом пор образцов, которые увеличиваются после проведения процесса карбонизации.

Работа выполнена при финансовой поддержке Комитета науки МОН РК по грантовому проекту AP08856559 «Разработка сорбентов на основе шунгитовых пород для очистки нефтезагрязненных почв».

Литература

1. Bandura L., Wozzuk A., Kolodynska D., Franus W. Application of Mineral Sorbents for Removal of Petroleum Substances. Minerals. 2017. Vol. 7. P. 37-45.
2. Mosin O., Ignatov I. Shungite. Structure and properties of the mineral. Nanoindustry. 2013. No. 3. P. 32-38.

КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ. ИХ РОЛЬ В ПРОЦЕССАХ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ

Глаголева О.Ф., Пискунов И.В.

COLLOIDAL-CHEMICAL PROPERTIES OF CRUDE OIL. THEIR ROLE IN REFINING PROCESSES

РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина

E-mail: piskunov.ivan.v@gmail.com

Коллоидная химия нефтяных систем является одним из приоритетных направлений развития современной коллоидной химии. По мере накопления экспериментальных данных совершенствовались методики интерпретации результатов в соответствии с принципами физико-химической механики дисперсных систем, подразумевающей взаимосвязь свойств и дисперсности, которая, в свою очередь, зависит от размеров частиц разного агрегатного состояния и их взаимодействия с дисперсионной средой. Сложность таких объектов определяется тем, что реальные нефтяные системы являются в большинстве случаев многофазными и полидисперсными [0].

Рассматривая нефть с позиции физико-химической механики, можно находить оптимальные способы воздействия на ее дисперсное состояние на этапах добычи, транспортировки и переработки, а также при использовании полученных нефтепродуктов. В многочисленных работах показаны примеры различного влияния на нефтяную систему с целью достижения экстремального изменения её свойств, обусловленных соответствующим перестроением внутренней структуры. Это такие параметры, как устойчивость (однородность, стабильность), реологические, тепловые и другие свойства.

Типичными способами воздействия на систему являются смешение, введение добавок, присадок, различных поверхностно-активных веществ, которые изменяют баланс сил межмолекулярных взаимодействий. Можно использовать также физическое воздействие (изменение температуры, давления и т.д.) и другие меры – магнитное, электрическое поле, ультразвук, волновые воздействия и др.

Одна из важнейших проблем при транспортировании и переработке нефти – это совместимость различных сортов нефти, а также других компонентов при формировании сырьевых смесей. Аналогичная проблема возникает и при производстве товарных нефтепродуктов. Создание однородных, устойчивых к расслоению композиций в этом случае является приоритетной задачей. В ряде других процессов необходимо наоборот добиваться расслоения системы на фазы. Например, при обессоливании и

обезвоживании нефти, а также в процессах производства масел – экстракции, кристаллизации и т.д. В каждом конкретном случае необходимо определенным образом регулировать устойчивость системы – либо ее повышать, создавая однородную систему, либо наоборот снижать для расслоения.

В некоторых НПЗ, особенно приморских, переработка смеси разных сортов нефти является нормой. В качестве добавок к основному сырью могут вовлекаться дешёвые сорта так называемых «случайных нефтей», ловушечные продукты, сернистые газовые конденсаты и другие компоненты [0]. Некоторые смеси нефтей образуют стабильные водонефтяные эмульсии, что нарушает работу ЭЛОУ и даже может приводить к снижению производительности и повышенной коррозии в блоке ректификации.

Применительно к водонефтяным эмульсиям необходимо всеми способами добиваться неустойчивого состояния, расслоения эмульсии на фазы вода-нефть с плоской поверхностью раздела. Большие возможности в этом случае открываются при использовании различных поверхностно-активных веществ (деэмульгаторов), которые уже в малых концентрациях значительно изменяют коллоидно-химические свойства нефтяной дисперсной системы. Сочетание с другими факторами процесса обеспечивает синергетический эффект.

Компаундирование обезвоженных нефтей рекомендуется проводить в оптимальном соотношении, что способствует их совместимости и достижению активного состояния, при котором обеспечиваются наилучшие результаты при перекачке и переработке. Известно, что при смешении свойства нефтяной системы изменяются не аддитивно, а экстремально в соответствии с изменением свободной энергии Гиббса [0]. Оптимальное соотношение компонентов при смешении позволяет повысить отбор дистиллятов при перегонке за счёт перераспределения углеводородов между фазами.

Что касается товарных продуктов, то их часто готовят смешением различных компонентов, а также введением присадок и добавок. При этом эффективность действия присадок определяется условиями их смешения с базовым компонентом (температурой, способом перемешивания и т.д.). При подборе присадок к топливам и маслам необходимо учитывать их совместимость, приемистость, антагонизм и синергизм при их взаимодействии.

Решение проблем агрегативной устойчивости при смешении нефтей и нефтепродуктов позволяет получать товарные продукты однородные и стабильные при

хранении и эксплуатации. Особенно важно это для остаточных топлив, с высоким содержанием асфальтенов. Известно, что именно асфальтены, будучи самыми высокомолекулярными соединениями нефти, имеют повышенную склонность к образованию надмолекулярных структур, выпадающих в осадок, особенно в парафинистой среде. Асфальтены в нефтяных остатках в зависимости от состава и свойств дисперсионной среды могут находиться либо в коллоидно-диспергированном состоянии, либо в виде расслоившейся рыхлой твёрдой фазы.

Для оценки кинетической устойчивости к расслоению на фазы таких систем можно использовать фактор устойчивости по асфальтенам (Φ_a), который определяется через соотношение концентраций асфальтенов в верхнем (C_v) и нижнем (C_n) слое образца, подвергнутого центрифугированию [0]: $\Phi_a = C_v / C_n$.

В ряде случаев фактор устойчивости нефтяной системы используется для анализа суспензий, содержащих твердые частицы, например катализаторную пыль (шлам каталитического крекинга), частицы карбоидов в смоле пиролиза, заводские шламы и др., т.е. системы, требующие разделения.

Важно подчеркнуть, что с помощью различных методов оценки можно не только констатировать степень устойчивости системы к расслоению на фазы, но и изучать возможности регулирования этого состояния с помощью различных воздействий, а именно, изменения соотношения компонентов в смеси, использования добавок, присадок, разбавления или концентрирования компонента, а также теплового, ультразвукового, волнового, электромагнитного, механического воздействия.

Такие нефтепродукты, как топочные мазуты обычно представляют собой смесь нескольких компонентов прямогонного и/или вторичного происхождения. Эти компоненты могут существенно различаться по химическому составу и по содержанию смол, асфальтенов, мальтенов. Оптимальное соотношение компонентов позволяет обеспечить устойчивость к выпадению асфальтенов в осадок при хранении и применении.

Стабильное и однородное асфальтеносодержащее сырьё при нагреве не вызывает проблем с оборудованием – трубчатыми печами, теплообменниками.

Для определения стабильности тяжелых судовых и котельных топлив у нас в стране и за рубежом могут использоваться разные методики (единой признанной методики нет). Например, применительно к остаточным топливам разработаны методы, основанные на старении топлив (повышение температуры), перемешивании, добавлении

флокулянтов (n-парафиновых углеводородов). В практике исследования стабильности нефти используется качественный показатель – коэффициент флокуляции [0].

Коэффициент флокуляции ($K_{фл}$) рассчитывается через соотношение объема исследуемой пробы нефти (V_n) к сумме объемов исследуемой пробы с минимальным количеством осадителя ($V_{ос}$), приводящим к флокуляции асфальтенов и появлению гетерогенного пятна на фильтровальной бумаге:

$$K_{фл} = \frac{V_n}{V_n + V_{ос}}$$

Низкие значения коэффициента флокуляции указывают на высокую устойчивость нефтяной системы. Метод аналогичен ГОСТ Р 50837.7 «Определение стабильности и совместимости остаточных топлив по пятну». Известно, что в парафинистой среде асфальтены образуют флокулы – хлопьевидные структуры, выпадающие в осадок. Добавление флокулянтов приводит к нарушению равновесного состояния асфальтенов, их укрупнению и флокуляции. Определение «прямогонности» включает комплекс методов, которые позволяют по ряду показателей определять стабильность (прямогонность) остаточного топлива. К таким методам относят метод пятна, определение ксилольного и толуольного эквивалента, а также общего осадка (НФТ).

Введение в нефтяной остаток оптимального количества ароматических компонентов позволяет диспергировать асфальтены в дисперсионной среде, повысить однородность нефтяной системы, предотвратить коксоотложение в трубах нагревательной аппаратуры и тем самым увеличить время непрерывной работы печи и установки в целом.

Использование ультразвука определенной частоты, магнитного поля, электроимпульсного и других воздействий на сырьё также может способствовать диспергированию структурных единиц в нефтяных дисперсных системах. Например, повлиять на выход и структуру кокса, а также снизить его адгезию к поверхности реактора для облегчения гидрорезки и выгрузки из реактора.

Показатель устойчивости важен и для других нефтяных дисперсных систем. В некоторых процессах переработки нефти (коксование, очистка газов от сероводорода и др.) в аппаратах образуется пена, переброс которой вызывает опасные нарушения в работе установки. Критерием оценки устойчивости пены является время её существования, а также высота слоя пены. Различные способы воздействия (например, температурный фактор, введение специальных добавок) позволяют разрушать плёнку

вокруг пузырька газа, снижать устойчивость пены (пеногашение) и время ее существования, что способствует увеличению длительности работы установки.

Применительно к связнодисперсным нефтяным системам, таких как битумы, пеки и др., с высокой концентрацией дисперсной фазы (смолисто-асфальтовых веществ), большой интерес представляет изучение эффектов, возникающих при смешении различных компонентов и введении модифицирующих добавок. Широко распространена модификация битумов полимерными добавками (например, на основе блоксополимеров стирол-бутадиен-стирола – СБС), позволяющая расширить температурный интервал их применимости. Характер и эффективность действия полимера зависят от структуры образующейся композиции. При этом следует отметить, что полимермодифицированные битумные вяжущие термодинамически и кинетически неустойчивы во времени, и при длительном хранении в жидком виде склонны к расслаиванию на полимерную и битумную фазу. Введение специальных сшивающих добавок (на основе серы и др.) позволяет повысить устойчивость продукта.

Установленная в ряде работ корреляция фазовых переходов и свойств нефтяных дисперсных систем при низких (близких к температурам застывания) и высоких температурах (при перегонке, при термических и термokatалитических процессах) позволяет эффективно воздействовать на состояние сырья и соответственно на результаты его переработки, на выход и качество продуктов. На примере перегонки нефтяного сырья было показано, что такая корреляция обусловлена направленным воздействием на энергию межмолекулярного взаимодействия, которую предложено оценивать по энтальпии парообразования, а также по свободной энергии сорбции [0].

Таким образом, проблема устойчивости к расслоению на фазы сырьевых смесей технологических процессов, а также получаемых продуктовых компаундов и отходов производства является одной из важнейших проблем в нефтепереработке. Разработка и совершенствование методов оценки коллоидно-химических свойств нефтяных систем, умение управлять этими свойствами путём оптимального воздействия на систему даёт возможность интенсифицировать процессы, улучшать качество получаемых продуктов и тем самым достигать определённого экономического эффекта.

Литература

1. Сюняев З.И., Сафиева Р.З., Сюняев Р.З. Нефтяные дисперсные системы. – М.: Химия, 1990. 226 с.

2. Хурамшин Р.Т., Нелюбина Е.С., Макарова И.К., Нелюбин А.В. Промышленный опыт эксплуатации блоков ЭЛОУ и перспективы научных исследований в области подготовки нефти к переработке. Мир нефтепродуктов. 2018. №5. С.14-17.
3. Капустин В.М. Технология переработки нефти. В 4-х частях. Часть первая. Первичная переработка нефти. Под ред. О.Ф. Глаголевой. – М.: КолосС. 2012. С.179-192.
4. Глаголева О.Ф. Определение и регулирование устойчивости нефтяных дисперсных систем. Нефтепереработка и нефтехимия. 2012. №6. С.16-19.
5. Позднышев Г.Н. Стабилизация и разрушение нефтяных эмульсий. – М.: Недра, 1982. 223 с.
6. Глаголева О.Ф., Капустин В.М. Физико-химические аспекты технологии первичной переработки нефти (обзор). Нефтехимия. 2018. Том 58. № 1. С. 1-8.

МОТОРНОЕ МАСЛО ДЛЯ БЫСТРОХОДНЫХ АВТОТРАКТОРНЫХ И СТАЦИОНАРНЫХ ДИЗЕЛЕЙ

Рамазанова Ю.Б., Гусейнова А.А., Юсифзаде Г.Г., Магеррамова З.К., Алиева Р.Г.

MOTOR OIL FOR FAST TRACTORS AND STATIONAR DIESELS

Институт Химии Присадок им. акад. А.М.Кулиева НАН Азербайджана, Баку

E-mail: pishnamazzadeh@mail.ru

Модернизация в сфере дизелестроения ужесточила требования к качеству используемых в них смазочных масел. Создание новых смазочных композиций, отвечающих требованиям современной техники, напрямую зависит от входящих в их состав правильно подобранных присадок.

В составе современных моторных масел в качестве одного из основных компонентов значительное место отводится [1,6,7] моюще-диспергирующим присадкам. Известны зарубежные и российские моюще-диспергирующие сульфонатные, алкилфенолятные, алкилсалицилатные, сукцинимидные присадки, такие как Lubrizol, Hitec 611,-614, LZ 6500, OLOA 219, ADX 400, LZ 894, SAP-220, ЦИАТИМ- 339, Комплексал-100, С-5А, СД-73, Днепрол, ЭПОЛ и тд.

Следует отметить, что в Институте Химии Присадок НАН Азербайджана синтезировано более 100 наименований алкилфенолятных присадок серии АКІ, на основании которых разработаны новые аналоги известных моторных масел [2-5] различного назначения.

При разработке аналога товарного моторного масла М-10В₂ была использована многофункциональная присадка АКІ-210В, улучшающая одновременно моюще-диспергирующие, антиокислительные и противокоррозионные свойства смазочного масла.

Присадка АКІ-210В (щ.ч. 130-150 мг КОН/г) является кальциевой солью продукта конденсации метилен-*бис*-алкилфенола с формальдегидом, диэтаноломином и борной кислотой.

В состав разработанной композиции также входят: вязкостная присадка полиметакрилатного типа Viscoplex-2-600, присадка полиметакрилатного типа депрессатор Viscoplex-5-309, антипенная присадка полиметилсилоксан ПМС-200А, а в качестве минерального масла взято Бакинское дистиллятное масло М-8.

В результате лабораторных испытаний были выявлены физико-химические и эксплуатационные свойства разработанного моторного масла, соответствующие требованиям ГОСТ 8581. Полученные результаты приведены в табл. 1.

Таблица 1. Основные показатели нового моторного масла М-10В₂.

Показатели	Моторное масло М-10В ₂ ГОСТ 8581	Новая композиция	Метод определения
1.Кинематическая вязкость при 100 ⁰ С, мм ² /с	11.0±0.5	11.3	ГОСТ 33 ASTM D 445
2.Индекс вязкости, не менее	85	90	ГОСТ 25371 ASTM D 2270
3.Щелочное масло, мгКОН/г, не менее	3.5	5.8	ГОСТ 11362 ASTM 4739
4.Зола сульфатная,% (мас.доля), не более	1.3	0.66	ГОСТ 12417 ASTM D 95
5.Массовая доля механических примесей,%, не более	0.015	0.012	ГОСТ6370 ASTM 2273
6.Температура вспышки в открытом тигле, ⁰ С, не ниже	205	240	ГОСТ 4333 ASTM D 92
7.Температура застывания, ⁰ С, не выше	Минус 15	Минус 20	ГОСТ 20287 ASTM D 97
8.Коррозионность, на пластинках из свинца, г/м ² , не более	10.0	Отсутствие	ГОСТ 20502 вариант 2
9.Моющие свойства по ПЗВ, баллы	1.0	0	ГОСТ 5726
10.Плотность при 20 ⁰ С, кг/м ³ , не более	905	895	ГОСТ 3900 ASTM 4052
11.Стабильность по индукционному периоду осадкообразования, (ИПО), 30 часов	Выдерживает	Выдерживает 40 часов	ГОСТ 11063
12.Цвет, ед. ЦНТ, не более, (с разбавлением 15:85)	4.5	3.5	ГОСТ20284 ASTM 1500
13.Степень чистоты, мг/100г масла, не более	500	450	ГОСТ 12275
14. Моющий потенциал, % ,250 ⁰ С	-	85	ГОСТ 10734

Были также проведены эксплуатационные испытания на установке ИКМ-40А по ГОСТ 20457, определяющие антиокислительные свойства моторного масла (табл. 2). Испытания проводились в течение 40 часов при скорости вращения коленчатого вала 1500 об./мин, при температурах: в цилиндре – 180⁰С, в головной части - 250⁰С, в картере – 85⁰С. Антиокислительные свойства масла оцениваются по изменению кинематической вязкости масла (%) до и после испытания.

Кинематическая вязкость при 50⁰С мм²/с:

До испытания – 82.47%; После испытания – 120.6%

Изменение кинематической вязкости – 46.2%.

Таблица 2. Результаты испытания нового моторного масла М-10В₂ на установке ИКМ-40А

Показатель	Моторное масло М-10В ₂ для быстроходных автотракторных и стационарных дизелей	Новое М-10В ₂ разработанное масло
Оценивание антиокислительной стабильности масла на установке ИКМ-40А по ГОСТ 20457 Увеличение кинематической вязкости при 50 ⁰ С, %	Не более 100 %	46.2%

Таким образом, разработанное новое моторное масло марки М-10В₂, обладая высокими моюще-диспергирующими, антиокислительными свойствами, высоким индексом вязкости, высокими щелочностью и температурой вспышки, и низкой температурой застывания, по своим основным эксплуатационным свойствам полностью отвечает всем требованиям, предъявляемым к моторным маслам (ГОСТ 8581) , используемым в быстроходных автотракторных и стационарных дизелях.

Литература

1. Кулиев А.М. Химия и технология присадок к маслам и топливам. Ленинград. «Химия» Ленинградское отделение. 1985. с.311.
2. Криченко Г.Н., Глазунова, В.И., Десяткин А.А., Ибрагимов А.Г., Джамилов У.М. Синтез новых полифункциональных присадок к смазочным маслам. Журнал прикладной химии. 2009. Том 82. №1. С.94-98.
3. Патент І 2015 0075 (Азербайджанская Республика).
4. Патент І 2005 0136 (Азербайджанская Республика).
5. Мамедова А.Х., Фарзалиев В.М., Кязим-заде А.К., Нагиева Э.А. Синтез и исследование бор-азотсодержащих модификаций алкилфенольных присадок. Нефтепереработка и нефтехимия. 2016. №5. С.36-40.
6. Моисеева Л.С. Присадки многофункционального назначения - алкилфеноляты: совершенствование способов получения. Технология машиностроения. 2012. №10. С.37-47.
7. Селезнева И.Е., Девин А.Я., Трофимова Г.Л., Иванова О.В., Будановская Г.А. Новая сверхщелочная алкилфенольная присадка к моторным маслам. Химия и технология топлив и масел. 2009. №4. С.10-12.

**АНАЛИЗ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ СЕРНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ БЕНЗИНА
КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА ЦИЛИНСКОГО НПЗ ПОСЛЕ
ГИДРООЧИСТКИ**

Тян Гэн, Чернышева Е.А.

**ANALYSIS OF TYPE AND DISTRIBUTION PATTERNS OF SULFUR
COMPOUNDS IN FLUID CATALYTIC GASOLINE JILIN REFINERY AFTER
HYDROTREATMENT**

РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина

E-mail: 1712592218@qq.com

В последние годы, в связи с возрастающим загрязнением окружающей среды продуктами сгорания топлив, во всем мире развернулась кампания за производство экологически чистого топлива, содержащего минимальное количество сернистых, ароматических и олефиновых соединений.

В связи с ужесточением экологических требований к товарным бензинам в Китае, производство экологически чистых бензинов является главной задачей для нефтеперерабатывающих заводов. Бензин каталитического крекинга является основным компонентом товарного бензина в Китае. Бензин каталитического крекинга содержит большое количество сернистых соединений. Вклад сернистых соединений от бензина каталитического крекинга в общем бензиновом пуле достигает 70% и выше, поэтому для производства экологически чистых товарных бензинов необходимо снижать содержание сернистых соединений в бензине каталитического крекинга.

Для наиболее полного и подробного исследования сернистых соединений в бензине каталитического крекинга, гидроочищенный бензин был разделен на 7 фракций по температурам кипения с интервалом отбора в 20°C на дистилляционном аппарате АРНС-2 по методу ASTM D86: НК-60°C, 60-80°C, 80-100°C, 100-120°C, 120-140°C, 140-160°C и 160-КК°C. Затем для каждой фракции было определено количество сернистых соединений и их качественный состав. Определение осуществлялось в анализаторе по методу ASTM D2622.

Показано, что именно бензиновые фракции каталитического крекинга вносят основной вклад по сернистым соединениям в товарный компаундированный бензин. Выявлено, что более 80% сернистых соединений гидроочищенного бензина каталитического крекинга составляют тиофеновые и бензтиофеновые соединения. Максимальное количество сернистых соединений наблюдается во фракции 120-140□, минимальное количество сернистых соединений наблюдается во фракции 60-80□. Общее содержание серы в бензине каталитического крекинга после гидроочистки составляет 35 ppm, что не соответствует требованиям стандартов к качеству товарных

бензинов (10 ppm). Для производства товарного бензина в соответствии с ГОСТ-6 (Китай) следует проводить дополнительную гидроочистку бензина каталитического крекинга или смешивать бензиновую фракцию каталитического крекинга с другими высокооктановыми компонентами, содержащими меньшее количество сернистых соединений. К таким компонентам следует отнести алкилат, бензин каталитического риформинга, высокооктановые добавки. Однако, количество производимых в Китае риформатов и алкилатов недостаточно для получения высокооктанового низкосернистого товарного бензина на основе бензина каталитического крекинга.

Таким образом, на основании проделанной работы можно сделать вывод о необходимости разделения гидроочищенного бензина каталитического крекинга Цилинского НПЗ на фракции или компоненты и использования в процессе приготовления товарного бензинового пула фракции бензина с содержанием серы менее 10 ppm, то есть направлять в товарный парк для получения высокооктанового малосернистого бензина, все легкие бензиновые фракции каталитического крекинга, выкипающие преимущественно в интервале НК-100 °С и лишь некоторое, балансовое, количество фракций, выкипающих в интервале температур 100-КК°С.

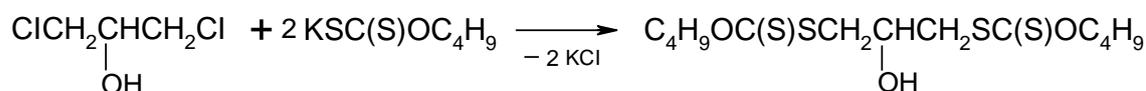
**СИНТЕЗ ГИДРОКСИПРОПИЛЕНТРИТИОКАРБОНАТ В КАЧЕСТВЕ
ПРИСАДКИ К СИНТЕТИЧЕСКИМ МАСЛАМ**

**Мустафаев Н.П., Эфендиева Х.К., Фарзалиев В.М., Сафарова М.Р., Акчурина Т.Х.
SYNTHESIS OF HYDROXYPROPYLENETRITIOCARBONATE AS AN ADDITIVE TO
SYNTHETIC OILS**

*Институт химии присадок им. акад. А.М.Кулиева Национальной Академии наук
Азербайджана, г. Баку*

E-mail: xuraman.efendiyeva@mail.ru, aki05@mail.ru

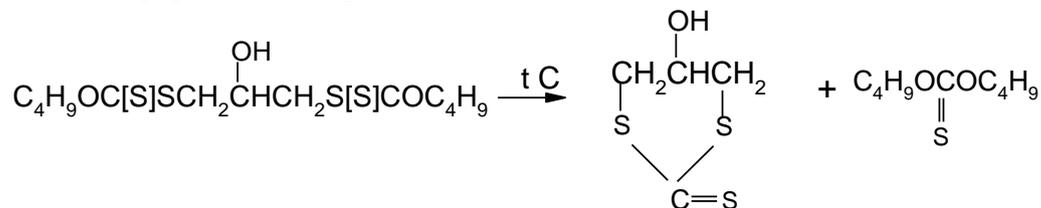
Одним из перспективных направлений в области нефтехимии является разработка новых эффективных присадок к смазочным маслам. Многочисленными исследованиями установлено, что органические соединения, содержащие серу, азот, обладают свойствами улучшать противоизносные, противозадирные, антикоррозионные и др. качества масел [1,2]. В этом аспекте немаловажное значение приобретают различные эфиры ди- и тритиоугольных кислот в качестве присадок к смазочным маслам [3,4]. В продолжение ранее проведенных нами работ в области синтеза и исследования производных тиоугольных кислот взаимодействием 1,3-дихлоризопропанола [5] с бутилксантогенатом калия по известному методу Вельде [6], при низких температурах синтезировано 2-гидроксипропиленбисбутилксантогенат.



Реакция протекает при 30-35⁰С в растворе ацетона 7 часов.

В ИК спектре полученного нами соединения присутствуют интенсивные полосы валентных колебаний при 1214, 1123-1048 см⁻¹, характеризующие наличие группы – OC(S)S, а также гидроксильной группы слабой полосой в области 3478 см⁻¹.

Далее по методу К. Калвенора при повышении температуры [7] из-за внутренних превращений молекулы получен тритиокарбонат с циклической структурой, а также диалкиловый эфир монотиокарбоновой кислоты по схеме:



$$d_4^{20} = 1.3057; \quad n_D^{20} = 1.6387; \quad \text{MR}_D \text{ найд.} = 45.80, \quad \text{MR}_D \text{ выч.} = 45.81.$$

Найдено, %: С 29.40; Н 4.32; S 57.04. С₁₆Н₂₈О₄С₄. Вычислено, %: С 28.89; Н 3.63; S 57.84.

Реакция протекает при 45-50⁰С в растворе ацетона 10 часов.

Строение синтезированного соединения подтверждено данными ИК-спектроскопии, а состав элементным анализом (8).

В ИК- спектре полученного гидроксипропилентритиокарбоната присутствуют интенсивные полосы валентных колебаний в областях 1087-1069 см⁻¹ и 825-790 см⁻¹, характеризующие наличие группы – SC(S)S, в области 3423 см⁻¹ имеется интенсивная полоса поглощения гидроксильной группы.

Трибологические свойства гидроксипропилентритиокарбоната исследовано по ГОСТ 9490-75 на четырехшариковой машине трения (ЧШМ) в синтетической масле на основе пентаэритрита. При испытании на ЧШМ использовали шарики ШХ-15 диаметром 12.7 мм. Оценочными показателями служили нагрузка сваривания (P_c), характеризующая предельную работоспособность смазочного материала в условиях испытания, критическая нагрузка (P_k), а также показатель индекса задира (I_z). Диаметр пятна износа (D_w) оценивали при постоянной нагрузке 392 Н, при длительности испытаний 1ч.

Результаты испытаний синтезированного соединения приведены в таблице. Для сравнения даны показатели известных противозадирной присадки – трикрезилфосфата (9) а также показатели смазочных свойств синтезированного ранее S-(N-асетилкарбамоил) метил-О-бутилксантогената (10).

Таблица 1. Результаты сравнительных испытаний гидроксипропилентритиокарбоната и функциональных аналогов в синтетическом масле.

№	Испытуемые образцы	Концентрация образцов в масле, %	Трибологические свойства по ГОСТ 9490-75		
			Индекс задира I_z	Нагрузка заедания P_k , Н	Нагрузка сваривания P_c , Н
1.	Синтетического масла на основе пентаэритрита	–	30	539	1235
2.	Трикрезилфосфат	1.5	–	588	–
		5.0	37	696	1558
3.	S-(N-асетилкарбамоил) метил-О бутилксантогенат	1.5	52	1098	1960
4.	Гидроксипропилентритиокарбонат	1.5	54	1234	1960

Как видно из данных таблицы гидроксипропилентритиокарбонат значительно улучшают противозадирные свойства синтетического масла.

Сравнение полученных результатов показывает, что гидроксипропилен-третиокарбонат по противозадирным свойствам более эффективна, чем известная присадка трикрезилфосфат. Значения индекса задира (I_z), критической нагрузки ($P_{к,Н}$), и нагрузки сваривания ($P_{с,Н}$) для гидроксипропилен-третиокарбоната в концентрации 1.5% в синтетическом масле составляют 54, 1234 Н и 1960 Н соответственно, тогда как эти показатели для 5%-ного трикрезилфосфат равны 37, 696 Н и 1558 Н. Также, по индексу задира (I_z), критической нагрузки ($P_{к,Н}$) синтезированного нами соединения превосходят соответствующие значения S-(N-ацетилкарбамоил) метил-О-бутилксантогената. Исследования показали, что полученной нами циклический третиокарбонат благодаря наличию гидроксильной и третиокарбонатной групп, обладает высокой адсорбционной способностью, что приводит к образованию более прочного граничного покрытия на поверхностях трения металла, которое отражается на его высоких смазывающих свойствах.

Литература

1. Кулиев А.М. Химия и технология присадок к маслам и топливам. Л.: Химия. 1985. С. 102-107.
2. Мустафаев Н.П., Кулиева М.А., Кулибекова Т.Н. ХТТМ. 2001. № 2. С. 41.
3. Мустафаев Н.П., Эфендиева Х.К., Новоторжина Н.Н, М.А.Алиева, И.П.Исмаилов. Нефтепереработка и нефтехимия. 2014. № 12. С. 41-43.
4. Мустафаев Н.П., Эфендиева Х.К., Мустафаев К.Н., Джавадова Е.М., Акчурина Т.Х., Мирзоева М.А. Нефтепереработка и нефтехимия. 2019. № 6. С. 36-38.
5. Авт.свид. SU № 1225836, Б.И. №15. 1986.
6. Welde H. *Jornal Ppraktische Chemie*. 1877. Bd.15. 43.
7. Фокин А.Б., Коломиец А.Ф. Химия тиранов.М., 1978. С. 54.
8. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул / Пер. с англ. под ред. Ю.А. Пентина. М.: ИЛ, 2000. 592 с.
9. Авт.свид. СССР № 525670, Б.И. №31. 1976.
10. Патент Азерб.Респуб I 2003 0106.

СИНТЕЗ 5-ХЛОР-1,3-ОКСАТИОЛАН-2-ТИОНОВ

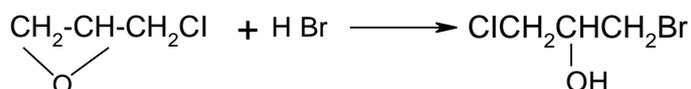
Эфендиева Х.К., Фарзалиев В.М., Мусаева М.Э., Гамидова Ш.Я.
SYNTHESIS OF 5-CHLORINE-1,3-OXATHIOLANE-2-THIONES

*Институт химии присадок им. акад. А.М.Кулиева Национальной Академии Наук
 Азербайджана, г. Баку*

E-mail: aki05@mail.ru, xuraman.efendiyeva@mail.ru

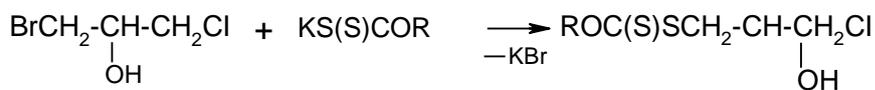
В данном сообщении изложен синтез 5-хлор-1,3-оксатиолан-2-тион, предлагаемый в качестве полупродуктов при синтезе новых биологически активных и лекарственных веществ, многофункциональных добавок к смазочным материалам.

Сначала по известному методу гидробромирования эпихлоргидрина 46%-ной бромистоводородной кислотой при мольном соотношении 1:2 синтезирован 1-бром-3-хлор-2-пропанол, содержащий в составе молекулы галогены различной химической активности и гидроксильную группу.



$$n_D^{20} = 1.5156; \quad d_4^{20} = 1.7564 \quad \text{MR}_D \text{ най.} - 29.30; \quad \text{MR}_D \text{ най.} - 30.21.$$

Далее по ранее нами разработанному [1] способу взаимодействием 1-бром-3-хлор-2-пропанола с алкилксантогенатами щелочных металлов при мольном соотношении 1:1 синтезированы 3-хлор-2-гидроксипропиловые эфиры алкилксантогеновых кислот. В связи с тем, что атом брома по сравнению с атомом хлора, более активно вступает в реакцию нуклеофильного замещения, в результате которой получается 3-хлор-2-гидроксипропиловый эфир алкилксантогеновой кислоты.



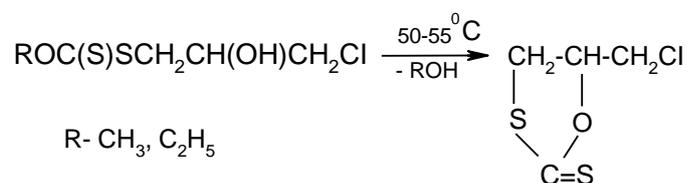
где R= CH₃, C₂H₅.

Реакция протекает при 19-20⁰С в растворе ацетона в течение 3 часов по схеме.

В ИК-спектрах 3-хлор-2-гидроксипропилового эфира бутилксантогеновых кислот полоса поглощения хлорпроизводных находится в области 757 см⁻¹, а для -OC(S)S-фрагмента обнаружены характерные интенсивные полосы поглощения в области 1123-1050 см⁻¹ и 706 см⁻¹. В области 3423 см⁻¹ имеется широкая полоса с плечами, которая обусловлена поглощением гидроксильных групп [2].

Результаты исследования показали, что наличие алкилксантогената и гидроксильной группы при соседних атомах углерода в молекуле 3-хлор-2-

гидроксипропил алкилксантогената при тепловом воздействии внутримолекулярной циклизации с отщеплением алкилового спирта приводит к образованию 5-хлор-1,3-оксатиолан-2-тиона по ниже приведенной схеме:



В ПМР-спектре 5-хлор-1,3-оксатиолан-2-тиона сигналы протонов метиленовых групп проявляются в виде дублета при 3.57 м.д. и 3.63 м.д. соответственно. Метиленовые протоны связанный с атомами хлора проявляются в виде дублета при 3.76 м.д.

Синтезированной 5-хлор-1,3-оксатиолан-2-тион представляют собой жидкости светло желтого цвета, хорошо растворимые в органических растворителях.

Литература

1. Мустафаев К.Н., Эфендиева Х.К., Фарзалиев В.М., Мустафаев Н.П. Патент Азерб. Респуб. 2017 0195, П.С. 2019, № 6.
2. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: ИЛ, 1963.

СПЕКТРАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА МАСЛЯНОЙ НЕФТИ БАЛАХАНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ АПШЕРОНСКОГО РАЙОНА АЗЕРБАЙДЖАНА

Джафарова Р.А., Ёлчуева У.Дж., Гаджиева Г.А.

SPECTRAL STUDY OF THE CHEMICAL COMPOSITION OF OIL OIL OF THE BALAKHAN DEPOSIT IN APSHERON DISTRICT OF AZERBAIJAN

Институт Нефтехимических Процессов им. Ю.Г.Мамедалиева Национальной

Академии Наук Азербайджана, Баку

E-mail: u.jeyhunzade@gmail.com

Состав нефти состоит из большого количества растворенных органических соединений, включая сотни отдельных веществ, и содержит информацию о структуре и составе исходных биологических молекул. В будущем изучение химического состава будет позволять использование скваженной нефти в качестве легко добываемого и недорогого сырья в промышленных (нефтехимии, нефтепереработке, машиностроении, фармацевтике и тд.) областях.

Объектом исследования является масляная Балаханская нефть (МБН) Апшеронского района Азербайджана, которая обладает следующими физико-химическими свойствами: плотность (200⁰С) 887.8 кг/м³; температуры замерзания и воспламенения - 520⁰С и +340⁰С, соответственно; кислотность 5.21 мг КОН/100г; кинематическая вязкость (400⁰С) 17854 мм²/сек; общее количество серы 0.1321%; кокс. 1.23%; зольность 0.04%. По результатам элементного анализа С- 84.2%; Н- 11.2%; О- 1.8%; N-0.75% и S-0.133%. Согласно исследованиям ЭПР, эта нефть также содержит достаточно радикалов асфальтенов (5•10¹⁶ оборотов/г). Было обнаружено, что МБН содержит парафин-нафтеновые (66%), ароматические (37.13%) углеводороды и 8.87% смолы.

МБН, как и другие нефтепродукты, представляет собой сложную дисперсную систему, в которой существует электрон-фононное взаимодействие между составляющими его ароматическими молекулами (молекулами бензола и ПАУ). По мере увеличения плотности нефтяных растворов электронные спектры молекул в системе перекрываются, что делает невозможным регистрацию максимумов УФ-поглощения отдельных молекул ароматических углеводородов (АУ). По этой причине исследование АУ методами УФ- и фотолюминесценции проводилось после разделения нефти по углеводородам ароматической группы (I-IV гр.АК) по показателям преломления при адсорбции и было найдено моно-, би- и трициклические АУ и их алкилзамещенные аналоги. Согласно расчетам, в I-IV гр.АУ содержание бензола составляет, соответственно, 11.3; 13.1; 10.4 и 10.2 мас.%; нафталина 8.3; 10.5; 11.9 и 13.8 мас.%; антрацена – 4.6; 9.3 и 8.2 мас.% и фенантрена 3.5; 8.2; 8.1 и 6.1 мас.%.

Исследование химического состава маслянистой балаханской нефти методом хромато-масс-спектрометрии, указывает, что в ее состав входят циклоалканы и их гомологи (циклогексан, циклопентан, циклопентадекан, циклотетрадекан, циклоундекан; 2-метил-транс-декалин и др.); алканы (2,6-диметилоктадекан; 2,6,10-триметилдодекан; н-цетан, н-гексадекан; 2,6,10-триметилпентадекан; 2,6,10,14-тетраметилгексадекан и др.) и ненасыщенные циклические алкеновые соединения, например 4- (4-этилциклогексил) -1-пентилциклогексен и 1-метил-1-циклододецен. Би- и трициклические ароматические углеводороды представлены нафталином, фенантроном, антраценом и их гомологами).

Би- и трициклические ароматические углеводороды представлены нафталином, фенантроном, антраценом и их гомологами. Среди би- и трициклических полициклических углеводородов, главным образом, обладает структуры с метильными заместителями. Почти все бициклические нафталины декагидрозамещенные. В МБН, а также, идентифицированы бициклические углеводороды гептана, нонана и декана, которые имеют высокий биологической активностью. В этой нефти спиро-соединение декана идентифицированы в цис- и транс форме.

Большой интерес представляет также фарнезен (сесквитерпен), пристан (терпеноидный алкан фитан (дитерпен), цитронеллол, родинал. Последний обладает антимикробной активностью. Цитронеллол используют для составления цветочных и парфюмерных композиций, пищевых эссенций, как сырье для получения душистых веществ. Обнаруженный метан - это попутный нефтяной газ, является исходным веществом для получения ацетилена, метилового спирта и многих других химических продуктов. Идентифицированной метанол - первый представитель гомологического ряда одноатомных спиртов; в качестве растворителя применяется в газовой промышленности для борьбы с образованием гидратов.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА 2[1(3)-МЕТИЛЦИКЛОГЕКСИЛ]-4-МЕТИЛФЕНОЛОВ

Расулов Ч.К., Агамалиев З.З.

Институт нефтехимических процессов им. акад. Ю.Г. Мамедалиева НАН

Азербайджана, г. Баку

E-mail: zaur_agamaliyev@hotmail.com

Алкилфенольные химические соединения широко применяется в различных отраслях промышленности: полимерной, резинотехнической и пищевой. Поскольку большинство фенольных соединений нетоксичны, они находят применение в производстве медицинского оборудования, пищевых упаковок, а также в качестве лигандов каталитических прекурсоров в процессе олигомеризации олефинов [1-3].

Основным путем синтеза фенольных соединений является алкилирование ароматических соединений олефинами, спиртами, циклоолефинами в присутствии катализаторов: минеральных или органических кислот, катионообменных смол, галогенидов металлов, алюмосиликатов и других соединений кислого характера. Недостатками существующих катализаторов являются: некоторые из них гомогенные, образования сточных вод, большой расход катализатора и тд.

Представленная работа посвящена исследованию реакции циклоалкилирования *n*-крезола 1- и 3-метилциклогексенами в присутствии цеолита-У, пропитанного ортофосфорной кислотой на непрерывно действующей установке, и испытания их в качестве лиганда каталитических прекурсоров в процессе олигомеризации этилена.

В качестве исходного сырья используются *n*-крезол, 1- и 3-метилциклогексены.

n-крезол использовали реактивный, который перед опытами перегоняли.

1-Метилциклогексен (1-МЦГ), полученный взаимодействием изопрена с этиленом по реакции Дильса-Альдера, имел $T_{\text{кип.}} - 111-112^{\circ}\text{C}$; $n_{\text{D}}^{20} - 1.4500$; $\rho_4^{20} - 0.8200$; м.м. – 96, 3-метилциклогексен (3-МЦГ), полученный диеновым синтезом пиперилена с этиленом, имел $T_{\text{кип.}} - 103-104^{\circ}\text{C}$; $n_{\text{D}}^{20} - 1.4530$; $\rho_4^{20} - 0.8142$; м.м. – 96.

Реакцию циклоалкилирования осуществляли на непрерывно действующей установке по производительностью 0.2 кг/ч.

Для достижения высоких выходов и селективности 2(1-метилциклогексил)-4-метилфенола было изучено влияние температуры, мольного соотношения сырья и объемной скорости на состав продуктов, полученных реакцией циклоалкилирования. Для достижения высокого выхода и селективности 2(1-метилциклогексил)-4-метилфенола условия реакции варьировали: температура 80-140°C, мольное соотношение *p*-крезола к 1-МЦГ от 1:2 до 2:1, объемная скорость 0.2-1.0 ч⁻¹.

На рис. 1 показаны результаты реакций циклоалкилирования *p*-крезола в присутствии фосфорсодержащего Y-цеолитного катализатора 1-метилциклогексеном на непрерывно действующей установке.

Из рис. 1 видно, что при температуре 120°C выход целевого продукта составляет 67.3% (на взятый крезол), селективность 96.1% по целевому продукту. При повышении температуры реакции циклоалкилирования до 80, 100°C, выход и селективность целевого продукта находятся в интервале 47.8-56.5% и 82.3-87.2%, соответственно. Низкий выход и селективность объясняются образованием циклоалкилфениловых эфиров при низких температурах. Повышение температуры реакции циклоалкилирования выше 120°C не дает положительных результатов.

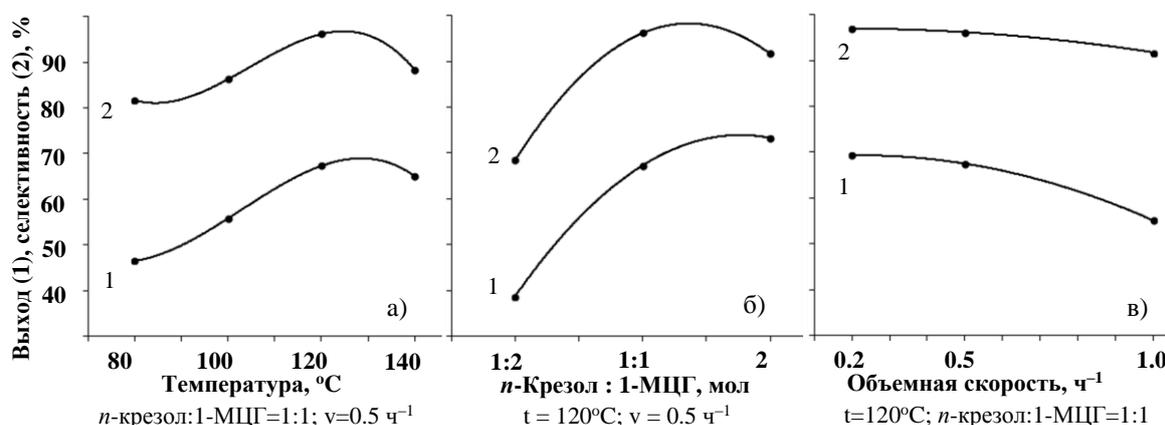


Рис. 1. Зависимость выхода (1) 2(1-метилциклогексил)-4-метилфенола и селективности (2) от температуры (а), соотношения *n*-крезола к 1-МЦГ (б) и объемной скорости (в).

Из рис.1 видно, что для достижения высокого выхода 2(1-метилциклогексил)-4-метилфенола – 67.3% и селективности – 96.1% целесообразно использовать соотношение *n*-крезол:1-метилциклогексен равным 1:1. Невозможно достичь высокого результата за счет увеличения или уменьшения того или иного компонента в сырьевой смеси, подаваемой в реактор.

Одним из факторов, влияющих на состав продуктов реакции циклоалкилирования, является время контакта исходных компонентов с катализатором. Из рис. 1 видно, что выход и селективность целевого продукта можно считать эффективными при объемной скорости исходной сырьевой смеси 0.5 ч⁻¹.

Таким образом, установлено, что для достижения высокого выхода и селективности в ходе реакции циклоалкилирования *n*-крезола 1-метилциклогексеном в

присутствии катализатора цеолит-У, пропитанного ортофосфатом, условия реакции должны быть следующими: температура реакции - 120°C, мольное соотношение *n*-крезол:1-метилциклогексен - 1:1, объемная скорость – 0.5 ч⁻¹. В этих условиях выход 2(1-метилциклогексил)-4-метилфенола на взятый *n*-крезол составляет 67.3%, а селективность 96.1% по целевому продукту.

Спектры ИК и ¹H, ¹³C ЯМР 2(1-метилциклогексил)-4-метилфенола приведены ниже.

В ИК-спектре 2(1-метилциклогексил)-4-метилфенола наблюдаются следующие полосы поглощения: 814, 878 см⁻¹ - 1,2,4-замещенного бензольного кольца; 1063, 1124, 1171 см⁻¹ – деформационные колебания группы О-Н в феноле; 1243, 1274 см⁻¹ -С-О связь в феноле; 3496 см⁻¹ – валентные колебания связи О-Н в группе ОН; 1500 см⁻¹ - бензольное кольцо; 1603 см⁻¹ -С=С-связь в бензоле; 1339, 1370, 1403, 1443 см⁻¹ - деформационные колебания групп СН₃ и СН₂; 2855, 2919, 2964, 2984 см⁻¹ - валентные колебания групп СН₃ и СН₂.

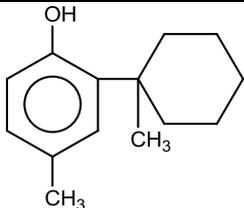
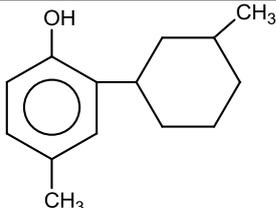
Результаты ¹H ЯМР-спектроскопического исследования 2(1-метилциклогексил)-4-метилфенола (CDCl₃, δ, м.д.): 1.38 (синглет, 3H, СН₃); 1.54-2.22 (мультиплет, 10H, 5СН₂); 2.33 (один, 3H, СН₃); 4.61 (один, 1H, ОН); 6.57-6.60 (д, 1H, аром.); 6.90-6.93 (д, 1H, аром.); 7.4 (синглет, 1H, аром.).

Результаты ¹³C ЯМР-спектра: (CDCl₃, δ, м.д.): 20.9 (СН₂, в цикле); 22.8 (2СН₂, цикл); 25.6 (СН₃, цикл); 26.6 (СН₃, в аром. кольце); 36.9 (2СН₂, цикл); 37.8 (С, цикл); 116.8 (СН, аром.); 127.0 (СН, аром.); 128.8 (СН, аром.); 129.6 (С, аром.); 135.2 (С, аром.); 152.0 (С-О, аром.).

Также была исследована реакция взаимодействия *n*-крезола 3-метилциклогексеном в присутствии катализатора цеолит-У, пропитанного ортофосфорной кислотой. При найденной оптимальной условии: температура реакции - 120°C, мольное соотношение *n*-крезол:3-метилциклогексен - 1:1, объемная скорость – 0.5 ч⁻¹ выход 2(3-метилциклогексил)-4-метилфенола составляет 64.7% от теории на взятый *n*-крезол, а селективность 94.5% по целевому продукту.

В табл. 1 даются физико-химические показатели 2[1(3)-метилциклогексил]-4-метилфенолов.

Таблица 1. Физико-химические свойства 2[1(3)-метилциклогексил]-4-метилфенолов

Структурная формула	Т _{кип.} , °С (1333 Па)	Т _{пл.} , °С	Молекулярная масса		Элементный состав, %			
			Вычисл.	Найден.	Вычисл.		Найден.	
					С	Н	С	Н
	167-170	45	204	204	82.4	9.8	82.0	9.6
	161-163	41	204	204	82.4	9.8	81.8	9.4

Нами проведены исследования по синтезу новых хелатобразующих фенолятных лигандов и изучению эффективности полученных на их основе комплексов циркония в реакции селективной олигомеризации этилена.

В результате проведенных исследований, установлено, что при использовании 2[1(3)-метилциклогексил]-4-метилфенолов в качестве лигандов каталитических прекурсоров в процессе олигомеризации этилена, выход целевого продукта составляет 88-91%, а при использовании известного катализатора выход – 70-75%.

Литература

1. Belyaev V.N., Shchukina O.V., Yashin A.Ya. et al. Amperometric method for the determination of relative antioxidant activity of isobornylphenol. Russian Chemical Bulletin. 2019. Vol. 68. №12. P. 2325-2330.
2. Zhan W., Jia D., Jin Y.L. et al. Synthesis and evaluation of amines/phenolics antioxidant for TMPTO base oil. Industrial Lubrication and Tribology. 2020. Vol. 72. No.1. P. 46-53.
3. Кулиев Б.В., Азизов А.Г., Ибрагимова М.Д., Алиева Р.В., Ханметов А.А. Металфенолятные катализаторы полимеризации и олигомеризации олефинов. Процессы нефтехимии и нефтепереработки. 2006. Том 24. №1. С. 71-96.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СООТНОШЕНИЯ Si/Al В Pt-СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ НА ОСНОВЕ УПОРЯДОЧЕННОГО АЛЮМОСИЛИКАТА ТИПА Al-MCM-41 И ПРИРОДНЫХ НАНОТРУБОК ГАЛЛУАЗИТА НА АКТИВНОСТЬ В ИЗОМЕРИЗАЦИИ КСИЛОЛОВ

**Демихова Н.Р., Артемова М.И., Иванов Е.В., Винокуров В.А. Глотов А.П.,
RESEARCH OF THE Si/Al RATIO IN Pt-CONTAINING CATALYSTS BASED ON
ORDERED ALUMINOSILICATE TYPE Al-MCM-41 AND NATURAL
HALLOYSITE NANOTUBES ON XYLENE ISOMERIZATION ACTIVITY.**

РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, факультет химической технологии и экологии, Москва, Россия

E-mail: natashademihova@gmail.com

Фракция, поступающая с установок риформинга, богата ароматическими соединениями состава C_8H_{10} (пара-, орто-, мета-ксилолы и этилбензол). Основная часть ксилолов идет на переработку с целью извлечения изомеров, в первую очередь пара- и орто-ксилолов. Катализаторы для процесса изомеризации нефтехимического ароматического сырья хорошо изучены [1–3]. Однако задача разработки и модификации катализаторов процесса изомеризации С-8 фракции, с целью достижения высокого выхода п-ксилола при одновременном снижении общих потерь ксилолов, а также возможностью переработки сырья с высоким содержанием этилбензола, остается актуальной.

В данной работе были синтезированы композитные функциональные материалы с отношением $Si/Al = 10$ и 40 на основе упорядоченного алюмосиликата типа Al-MCM-41 и природных нанотрубок галлуазита. Полученные материалы апробированы в качестве компонентов катализаторов изомеризации ароматических соединений. Галлуазит, относится к природным минералам группы каолина с химической формулой $Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot nH_2O$, $n=0,2$ и представляет собой природные многослойные нанотрубки с внешней отрицательно заряженной поверхностью, состоящей из оксида кремния и внутренней положительно заряженной поверхностью, сформированной оксидом алюминия. В работе были получены Pt-содержащие катализаторы состава Pt/Al-MCM-41:Галлуазит/ Al_2O_3 . В качестве источника алюминия использовали изопропоксид алюминия или природные нанотрубки галлуазита. Нанесение платины на формованный носитель осуществляли методом его пропитки раствором соли металла по влагоемкости (расчетное содержание Pt – 0.5 мас.%), в качестве источника платины использовали гексахлороплатиновую кислоту.

Для исследования текстурных/структурных характеристик, элементного состава и подтверждения наличия упорядоченной мезопористой структуры полученные

материалы были изучены комплексом физико-химических методов анализа, таких как: низкотемпературная адсорбция-десорбция азота, термопрограммируемая десорбция аммиака, термогравиметрический анализ, просвечивающая электронная микроскопия, растровая электронная микроскопия, рентгенофазовый анализ и элементный анализ.

Было установлено, что функциональные материалы в которых источником Al является галлуазит, обладают бОльшей удельной площадью поверхности (910 и 1056 м²/г), чем материалы, синтезированные с использованием изопророксида алюминия (764 и 792 м²/г). Доказано, что структурные и текстурные характеристики сохраняются после формовки носителя и нанесения активного металла.

Каталитические эксперименты проводили на лабораторной установке проточного типа со неподвижным слоем катализатора в интервале температур 320–400°С, объемной скорости подачи сырья 1-6 ч⁻¹ под давлением водорода 1МПа и соотношением Н₂:сырье=1200-3600 нл/л. В качестве сырья использовали мета-ксилол и этилбензол. Жидкие и газообразные продукты анализировали методом газо-жидкостной и газовой хроматографии с использованием оборудования ООО «Хромос Инжиниринг». Установлена зависимость выхода пара-изомера от конверсии мета-ксилола, а также определены маршруты превращения этилбензола. Изучена стабильность синтезируемых катализаторов в течение 50 часов непрерывной работы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-19-00711).

Литература

1. Corma A., Llopis F., Monton J. B. Stud. Surf. Sci. Catal. 1993. Vol.75. P. 1145.
2. Guisnet M., Gnep N.S., Morin S. Microporous Mesoporous Materials. 2000. Vol. 35–36. P. 47.
3. Глотов А.П., Ролдугина Е.А., Артемова М.И., Смирнова Е.М., Демихова Н.Р., Стыценко В.Д., Егазьянц С.В., Максимов А.Л., Винокуров В.А. ЖПХ. 2018. № 91. С. 1173.

ГИДРИРОВАНИЕ 1,1-ДИХЛОР-2-ИЗОПРОПЕНИЛ-2-МЕТИЛЦИКЛОПРОПАНА

Раскильдина¹ Г.З., Мусин² А.И., Борисова¹ Ю.Г.,Джумаев¹ Ш.Ш., Злотский¹ С.С.

HYDRATION OF 1,1-DICHLORO-2-ISOPROPENYL-2-METHYLCYCLOPROPANE

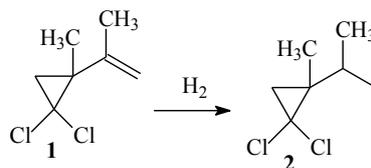
¹ Уфимский государственный нефтяной технический университет, г. Уфа² Уфимский государственный нефтяной технический университет, г. СтерлитамакE-mail: graskildina444@mail.ru

При дихлоркарбенировании промышленных диенов образуются винил-*гем*-дихлорциклопропаны, которые используются в синтезе реагентов, олиго- и полимеров [1, 2].

Ранее нами [3] была осуществлена термokatалитическая изомеризация монодихлоркарбенированных олефинов в соответствующие *гем*-дихлорциклопентены.

В рамках продолжения изучения реакций алкенил-*гем*-дихлорциклопропанов нами было предложено восстановление соединения **1** в присутствии катализатора Pd/C (схема 1), применяемого в промышленности при гидрировании ароматических соединений [4].

Схема 1



Использование при гидрировании 1,1-дихлор-2-изопропенил-2-метициклопропана **1** катализатора Pd/C позволило сократить время реакции в 1.5 раза, понизить температуру проведения процесса в 2 раза (до 25°C) и увеличить выход целевого соединения **2** до 95%, по сравнению с ранее известными аналогичными способами гидрирования подобных олефинов [5].

«Исследования выполнены при финансировании гранта Президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук и докторов наук по № МК-1689.2020.3.»

Литература

1. Amrutha P., Thankachan K.S., Sindhu K., Keerthi K., Gopinathan A. Org. Biomol. Chem. 2015. Vol. 13. P. 8780.

2. Раскильдина Г.З., Борисова Ю.Г., Яныбин В.М., Злотский С.С. Нефтехимия. 2017. Том 57. № 2. С. 220-225.
3. Раскильдина Г.З., Борисова Ю.Г., Злотский С.С. Доклады академии наук. 2019. Том 487. № 3. С. 266-269.
4. Даминев Р.Р., Каримов О.Х., Исламутдинова А.А. Башкирский химический журнал. 2019. Том 26. № 4. С. 9-12.
5. Брусенцова Е.А., Злотский С.С., Кутепов Б.И., Хазипова А.Н. Журнал прикладной химии. СПб. 2009. Том 82. Вып. 6. С. 972-975.

**ИНГИБИТОРЫ КОРРОЗИИ СОЗДАННЫЕ НАУЧНОЙ ШКОЛОЙ
АКАДЕМИКА АН РЕСПУБЛИКИ БАШКОРТОСТАН Д.Л. РАХМАНКУЛОВА**

**Михайлова Н.Н.¹, Мамлиева А.В.¹, Шавшукова С.Ю.¹, Богомазова А.А.²
CORROSION INHIBITORS CREATED BY THE SCIENTIFIC SCHOOL
OF ACADEMICIAN OF SCIENCES OF THE BASHKORTOSTAN REPUBLIC
D.L. RAKHMANKULOVA**

¹ ФГБОУ ВО *Уфимский государственный нефтяной технический университет, г. Уфа*
E-mail: ximik2008@mail.ru

² ФГБОУ ВО *Башкирский государственный университет Стерлитамакский филиал, г. Стерлитамак*

Разработка способов торможения коррозионных процессов и защиты металлоконструкций и оборудования от окислителей окружающей и технологических сред является актуальным направлением исследований.

В Уфимском нефтяном институте (УНИ) основоположником данного направления стал проф. Э.М. Гутман [1]. Результаты исследований, полученные Э.М. Гутманом с сотрудниками, нашли свое развитие и продолжение в научной школе академика АН Республики Башкортостан Д.Л. Рахманкулова [2,3]. Целью создания данной школы явилась необходимость в разработке ингибиторов коррозии нового поколения на основе различных гетероатомных соединений, сырьем для которых являлись побочные продукты и отходы нефтехимических предприятий Республики Башкортостан [4].

Одной из первых важных работ в направлении получения ингибиторов на основе производных циклических ацеталей стала работа А.И. Габитова [5]. Была разработана технология получения на опытно-промышленной установке 4-метил-4-фенил-1,3-диоксана, обладающего высоким защитным эффектом.

В работе [6] показано, что смесь пяти- и шестичленных циклических ацеталей с нонил-, децил-, аллил- и металилгруппами обладает способностью ингибировать сульфидное растрескивание и коррозионную усталость трубных сталей.

Перспективными соединениями, проявляющими ингибирующие свойства, оказались 3-метилбутандиол-1,3; 4-метилтетрагидропиран; 4-метил-5,6-дигидро-2Н-пиран и др., многие из которых вошли в состав ингибирующих композиций, защищенных патентами [7].

Одним из достаточно простых способов получения перспективных ингибиторов коррозии из доступного нефтехимического сырья являлся синтез 1,3-оксазинов. Разработан технологический регламент получения замещенных 1,3-оксазинов, промышленные испытания которых показали защитный эффект свыше 95% [8].

В научной школе Д.Л. Рахманкулова исследовались на ингибирующую способность разные классы органических соединений, такие как силаны [8], β -аминоалканола, производные бензимидазолов, бисдиэтиламинопроизводные, метиловые эфиры замещенных 1,4-диоксан-2-карбоновых кислот [9], синтетические жирные кислоты [10], кетосульфиды [11].

Перспективным направлением создания новых ингибиторов стала разработка композиций на основе комплексов, содержащих соли переходных металлов [12].

Проведенные в научной школе Д.Л. Рахманкулова и Д.Е. Бугая масштабные теоретические и экспериментальные исследования легли в основу ряда коллективных монографий [13, 14].

В настоящее время в связи с появлением новых требований к ингибиторам коррозии, необходимостью их индивидуального выбора и др., исследования в этой области продолжаются. Так, среди недавних исследований можно отметить работу, в которой на основе карбо- и гетероциклических соединений разработаны ингибиторы коррозии для водооборотных систем нефтехимических предприятий [15].

Таким образом, можно отметить, что научная школа Д.Л. Рахманкулова продолжает развиваться, привлекая к научной деятельности молодых ученых и специалистов, получая важные для науки и промышленности результаты.

Литература

1. Гутман Э.М. Механохимия металлов и защита от коррозии – 2-е изд., перераб. и доп. М.: Металлургия, 1981. 232 с.
2. Вильданов Ф.Ш., Злотский С.С., Латыпова Ф.Н. и др. Д.Л. Рахманкулов – выдающийся ученый и организатор науки и образования. М.: Интер, 2009. 488 с.
3. Вильданов Ф.Ш., Чанышев Р.Р., Латыпова Ф.Н., Злотский С.С. Химия ацеталей и их аналогов в работах научной школы Д.Л. Рахманкулова. Уфа: Гилем, Башк. энцикл., 2015. 272 с.
4. Мамлиева А.В., Михайлова Н.Н., Шавшукова С.Ю. Ингибиторы коррозии на основе циклических ацеталей и их производных // Нефтегазохимия, 2020. №1. С. 30-33.
5. Габитов А.И., Бугай Д.Е., Рольник Л.З., Кузнецов Л.К. Разработка высокоэффективных ингибиторов коррозии комплексного действия как одно из приоритетных направлений мирового научно-технического прогресса // Башкирский химический журнал, 2009. Том 16, № 2. С. 190-192.

6. Терегулова Г.Т. Синтез полифункциональных циклических ацеталей на основе 4-гидроксиметил- и 4-хлорметил-1,3-диоксоланов в условиях межфазного катализа: автореф. канд. хим. наук. Уфа: Изд-во УГНТУ, 1989. 21 с.
7. Патент РФ № 2083720. Ингибитор в сероводородсодержащих минерализованных средах / Бугай Д.Е., Лаптев А.Б., Голубев М.В., Латыпова Ф.Н., Голубев В.Ф., Рахманкулов Д.Л. Опубл. 10.07.1997.
8. Булатова О.Ф., Романов Н.А., Чалова О.Б., Рахманкулов Д.Л. Синтез замещенных 5-хлорметил-1,3-оксазолидинов // Журнал органической химии, 1994. Том 30. № 1. С. 55-58.
9. Хлебникова Т.Д., Мельницкий И.А., Покало Е.И., Кантор Е.А. Реакции восстановительного расщепления азотсодержащих гетероаналогов ацеталей. 2. Взаимодействие азотсодержащих аналогов ациклических ацеталей с триэтилсиланом // Башкирский химический журнал. 2000. Том 7. № 2. С. 23-27.
10. Бугай Д.Е., Каштанова Л.Е., Лаптев А.Б., Голубев М.В. и др. Разработка состава ингибитора коррозии на основе отходов производства СЖК // Башкирский химический журнал. 1998. Том 5. № 4. С. 58-61.
11. Бугай Д.Е., Голубев М.В., Лаптев А.Б., Ляпина Н.К. и др. О защитных свойствах некоторых аминов, кетосульфидов, ацеталей и их аналогов при ингибировании коррозии под напряжением строительной стали // Башкирский химический журнал. 1996. Том 3. № 4. С. 59-63.
12. Бугай Д. Е., Яханова Ю. Н., Лаптев А. Б. и др. Ингибирующая способность комплексов, включающих азотсодержащие соединения и соли переходных металлов // Башкирский химический журнал. 1998. Том 5. № 3. С. 51-53.
13. Рахманкулов Д.Л., Зенцов В.Н., Кузнецов М.В. Современная техника и технология защиты от коррозии. М.: Интер, 2005. 408 с.
14. Рахманкулов Д.Л., Кузнецов М.В., Гафаров Н.А. и др. Современные системы защиты от электрохимической коррозии подземных коммуникаций. Т. 2. Электрохимическая защита от коррозии в примерах и расчетах. Уфа: Реактив, 2003. 160 с.
15. Миракян С.М., Латыпов О.Р., Бугай Д.Е. и др. Торможение электрохимической коррозии некоторыми карбо- и гетероциклическими соединениями // Башкирский химический журнал. 2017. Том 24. № 1. С. 15-17.