# Химия и технология топлив и масел



Научно-технический журнал Издается с 1956 года Выходит один раз в два месяца	Применение гидрогенизационных процессов для получения белых масел из тяжелой нефти Ашальчинского месторождения <i>Фацзунь Чжао, Юнцзинь Лю, Юнбинь Ву,</i> <i>Синь Чжао, Лунжи Тань.</i> Исследование каталитического акватермолиза тяжелой нефти в присутствии донора водорода	16
Свидетельство о регистрации	Стандартизация	22
№ 01441. Выдано 4 августа 1992 г. Министерством печати	А.Т. Ахмадуллина, Г. М. Ахмадуллин, С. Л. Агаджанин. Нормирование и снижение содержания серы в бензинах и газах	22
и информации Российской Федерации	ТЕХНОЛОГИЯ И А Халафора А Л. Бисойнова	24
Издается в США фирмой «Springer Science + Business Media, Inc.»	Ф. М. Поладова, А. Д. Гусейнова, Ф. М. Поладов, С. Г. Юнусов. Исследование процесса каталитического облагораживания бензиновой фракции коксования	24
	ИССЛЕДОВАНИЯ	
Главный редактор <b>А. И. Владимиров</b>	В. А. Любименко, Н. Н. Петрухина, Б. П. Туманян, И. М. Колесников. Термодинамические параметры реакций превращения некоторых компонентов тяжелых нефтей при паротепловом воздействии	27
Зам. главного редактора Б. П. Туманян	Д.В.Дудкин, М.Г.Кульков, Е.Н.Шестакова, А.А.Якубенок, А.А.Новиков. Переработка нефтяных остатков в условиях механохимического воздействия	34
Редакционная коллегия И.Б.Грудников	Ю. В. Поконова. Получение адсорбентов из нитрованных асфальтитов	38
Л. Е. Злотников Ю. Л. Ищук И. П. Карлин В. Л. Лашхи А. Лукса	<i>Салих С. Аль-Джуаид.</i> Ингибирование коррозии углеродистой стали в растворах соляной кислоты с помощью эфиров полиоксиэтиленсорбитана и жирных кислот	41
Е. Д. Радченко В. А. Рябов Е. П. Серегин	Н. А. Аль-Мобарак. Исследование пассивации олова в растворе дигидрофосфата натрия методом циклической вольтамперометрии	45

Чанмин Чжан, Аднан Алхаджи, Омер Р. Косеоглу,

Усовершенствованный метод эксклюзионной хроматографии

МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Чангэнь Хуан, Ли Янь, Жунхуа Ду.

для анализа тяжелых остатков

Издается в Российском государственном университете нефти и газа им. И. М. Губкина

Включен в перечень изданий Высшей аттестационной комиссии Министерства образования и науки РФ

© «Химия и технология топлив и масел»

### Содержание

АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ Альтернативное сырье

Ю. М. Михайлов, А. В. Алешин, Л. В. Жемчугова,

Синтез Фишера-Тропша в присутствии композиционных материалов,

М. В. Куликова, А. А. Панин, С. А. Сагитов, В. И. Куркин, А. Ю. Крылова, С. Н. Хаджиев.

содержащих наночастицы железа и кобальта

Г. П. Каюкова, С. М. Петров, Г. В. Романов.

3

9

52

# Chemistry and Technology of Fuels and

# 4(572) 20

# **Contents**

### **CURRENT PROBLEMS**

and Oils	Alternative Feedstock	
	Yu. M. Mikhailov, A. V. Aleshin, L. V. Zhemchugova, M. V. Kulikova, A. A. Panin, S. A. Sagitov, V. I. Kurkin, A. Yu. Krylova, and S. N. Khadzhiev.	3
(572) <b>2012</b>	Fischer-Tropsch Synthesis in Presence of Composite Materials Containing Iron and Cobalt Nanoparticles	
	G. P. Kayukova, S. M. Petrov, and G. V. Romanov. Hydrogenation Processes for Producing White Oils from Ashal'cha Heavy Oil	9
Редактор	Fajun Zhao, Yongjian Liu, Yongbin Wu,	16
Н. Н. Петрухина	Xin Zhao, and Longri Tan. Experimental Study and Analysis of Mechanism of Viscosity Reduction by Catalytic Aquathermolysis	
Ответственный секретарь	with Hydrogen Donor	
О.В.Любименко	Standardization	
Графика и верстка	A. G. Akhmadullina, R. M. Akhmadullin, and S. I. Agadzhanyan.	22
В. В. Земсков	in Gasolines and Gases	
	TECHNOLOGY	0.4
	I. A. Khalatova, A. D. Guselnova, F. M. Poladov, and S. G. Yunusov.	24
	Catalytic Upgrading of Coking Gasoline Fraction	
Адрес редакции:	DESEADON	
119991,	V. A. Lyubimenko, N. N. Petrukhina,	27
ГСП-1, Москва, В-296, Ленинский просп., 65	B. P. Tumanyan, and I. M. Kolesnikov.	
РГУ нефти и газа	of Some Heavy Oil Components under the Action	
им. И. М. Губкина, редакция «XTTM»	of Steam and Heat	
	D. V. Dudkin, M. G. Kul'kov, F. N. Shestakova	34
	A. A. Yakubenok, and A. A. Novikov.	
	of Mechanochemical Action	
Телефон/факс: (499) 135–8875		
e-mail: httm@list.ru	Yu. V. Pokonova. Producing Adsorbents from Nitrated Asphaltites	38
	Salih Salem Al-Juaid.	41
	Inhibition of Carbon Steel Corrosion in Hydrochloric Acid Solutions	
Формат 60 x 84 1/8.	Using Tween Compounds	
Бумага мелованная и офсетная. Печать офсетная.	N. A. Al-Mobarak.	45
Усл. печ. л. 7. Тираж 1000 экз.	of Tin in $Na_2H_2PO_4$	
	METHODS OF ANALYSIS	
	Changming Zhang, Adnan Alhajji, Omer R. Koseoglu, Zhanggen Huang, Li Yang, and Ronghua Du	52
	Modified Size Exchange Chromatography	
	for Heavy Resid Analysis	

Отпечатано ООО «Стринг» E-mail: String\_25@mail.ru Ю. М. Михайлов, А. В. Алешин, Л. В. Жемчугова, М. В. Куликова, А. А. Панин, С. А. Сагитов, В. И. Куркин, А. Ю. Крылова, С. Н. Хаджиев Институт проблем химической физики РАН, Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН

# Синтез Фишера-Тропша в присутствии композиционных материалов, содержащих наночастицы железа и кобальта

Исследованы особенности синтеза Фишера—Тропша в неподвижном слое катализатора и в трехфазной системе в присутствии композиционных материалов, содержащих частицы железа и кобальта размером 30–60 нм. Установлено, что при обоих способах осуществления процесса выход и селективность образования жидких углеводородов увеличиваются с содержанием железа в композиционном материале. При этом в неподвижном слое катализаторы проявляют большую активность, а в трехфазной системе большую селективность. В неподвижном слое наиболее активного катализатора, содержащего 44,4% железа и 33,3% кобальта, выход углеводородов С<sub>5+</sub> составил 103 г/м<sup>3</sup>.

Ключевые слова: синтез Фишера-Тропша, наногетерогенные катализаторы, композиционные материалы.

С интез Фишера-Тропша – вторая стадия большей части процессов переработки альтернативного сырья (угля, природного или попутного газа, торфа и т. д.) в синтетическую нефть и компоненты моторных топлив. Нестабильность цен на нефть, наблюдаемая в последние годы, заметно усиливает интерес к этому процессу.

Традиционные катализаторы синтеза Фишера—Тропша представляют собой массивный металл VIII группы (в основном железо) или металл (железо или кобальт), распределенный по поверхности высокопористого носителя [1]. Каталитическая активность, стабильность и селективность катализаторов во многом определяются формой и размером частиц активного компонента [2].

В последние годы значительно возрос интерес к использованию наноразмерных материалов в качестве катализаторов различных процессов, в частности, синтеза Фишера—Тропша [3]. Например, были исследованы железные катализаторы, полученные методом вакуумного распыления с

последующим диспергированием ультразвуком в среде гексадекана с целью получения коллоидного раствора [4]. Средний размер частиц металлического железа в этом случае составлял ~20 нм. Синтез Фишера-Тропша проводили в трехфазной системе при температуре 220°С, давлении 3 МПа, мольном отношении Н<sub>2</sub>: СО, равном 1:2. Нагрузка по синтез-газу — 9 л синтез-газа на 1 г катализатора в час. Было установлено, что суммарный выход углеводородов в присутствии непромотированного ультрадисперсного железного катализатора — 0,0259 моль углерода на 1 г катализатора в час — почти вдвое превышает аналогичный показатель при использовании традиционного катализатора состава Fe : Cu :  $K_2CO_3 = 100:0,3:0,6$ (0,0142 моль углерода на 1 г катализатора в час), приготовленного осаждением, хотя площадь их поверхности близка.

Известно, что разложение некоторых соединений с высокой энергией связи в полимерных системах может протекать в режиме беспламенного фронтального горения [5-7]. Особенностью таких процессов является неполное химическое превращение соединения при относительно низких температурах (250-600°С). Образующиеся при этом продукты конденсации можно использовать для создания широкого спектра высокопористых материалов различного назначения. В частности, таким способом можно получить композиционные материалы, содержащие наноразмерные частицы *d*-переходных металлов [8]. Способ характеризуется тем, что формирование высокопористой полимерной матрицы и наполнение ее наночастицами металлов протекает в одну стадию в самораспространяющейся зоне низкотемпературного горения. Изменяя состав исходной смеси, можно изменять в широких пределах физико-химические свойства получаемого композиционного материала, его структуру и морфологию.

Цель данной работы — исследование особенностей протекания синтеза Фишера–Тропша в присутствии пористых композиционных материалов, содержащих наноразмерные частицы железа и кобальта (КМСН).

КМСН получали методом низкотемпературного горения смеси, состоящей из циклотриметилентринитрамина (энергетический компонент), олигоизоцианурата 1,6-гексаметилендиизоцианата, содержащего 40% мас. NCOгрупп (связующее), а также формиата железа и карбоната кобальта (прекурсоры).

Насыпная плотность КМСН составляла ~600 кг/м<sup>3</sup>. По результатам химического анализа содержание железа и кобальта в КМСН составляло соответственно 2–44,4 и 6,6–52,4% мас.

Удельную поверхность КМСН определяли методом Брунауэра-Эмметта-Теллера (БЭТ) по адсорбции азота на сорбционном анализаторе поверхности QUADRASORB SI (США). Степень восстановления металлов катализатора определяли волюмометрическим методом по выделению водорода при воздействии на КМСН разбавленной серной кислотой. Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре ДРОН-2М с использованием CuK<sub>2</sub> излучения. Физико-химические свойства КМСН представлены в табл. 1.

Синтез Фишера–Тропша проводили на проточных каталитических установках с неподвижным слоем катализатора и суспендированным в жидкости катализатором. Для синтеза в неподвижном слое использовали гранулы размером 2–4 мм. Размер частиц катализатора, применяе-

Таблица 1

мого в суспензионном реакторе, составлял 100–150 мкм.

Синтез в неподвижном слое катализатора проводили в проточном реакторе при давлении 3 МПа, объемной скорости подачи синтез-газа 1000 ч<sup>-1</sup> в интервале температур 240–310°С. Использовали синтез-газ с мольным отношением CO :  $H_2$ , равным 1:1. Температуру повышали ступенчато — на 20° каждые 12 ч. В конце каждой изотермической стадии отбирали пробы газа и жидкости.

Для синтеза в суспендированном слое катализатора использовали проточный по газу реактор автоклавного типа, снабженный мешалкой. В качестве жидкой фазы применяли расплавленный нефтяной парафин марки П-2. Синтез проводили при давлении 2 МПа, нагрузке по синтез-газу 5-6 л на 1 г катализатора в час в интервале температур 200-300°С. Использовали синтез-газ с мольным отношением СО : Н<sub>2</sub>, равным 1:1. Температуру повышали ступенчато — на 20° каждые 12 ч. В конце каждой изотермической стадии отбирали пробы газа и жилкости.

Исходный синтез-газ и газообразные продукты синтеза анализировали методом газовой адсорбционной хроматографии на хроматографе «Кристаллюкс-4000». Условия анализа: детектор — катарометр, газ-носитель — гелий. Использовали две хроматографические колонки. Для разделения СО и N<sub>2</sub> применяли колонку (3 м × 3 мм), заполненную молекулярными ситами CaA; температурный режим — изотермический ( $80^{\circ}$ C). Для разделения CO<sub>2</sub> и углеводородов C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> применяли колонку (3 м × 3 мм), заполненную Науе Sep R; температурный режим программированный (повышение температуры от 80 до 200°C со скоростью 8 град./мин).

Жидкие углеводородные продукты синтеза анализировали методом газожидкостной хроматографии на хроматографе «Кристаллюкс-4000», используя колонку 6 м × 3 мм, заполненную 5% SE-30, на хроматоне NAW. Условия анализа: детектор пламенно-ионизационный, газноситель — азот, температурный режим — программированный: повышение температуры с 50 до 260°С со скоростью 5 град./ мин, с 260 до 270°С со скоростью 5 град./мин, изотермическая выдержка при 270°С в течение 10 мин.

Во всех анализах управление хроматографом и расчет хроматограмм осуществляли с помощью программы NetChromWin.

Использованные в настоящей работе высокопористые композиционные материалы представляли собой черные порошки или мелкие гранулы, содержащие продукты частичной карбонизации полимера и до 70% частиц железа и кобальта, почти на 50% состоящих из металлов (см. табл. 1).

Композиционные материалы имели микропористую структуру, что подтверждено результатами электронной микроскопии (**рис. 1**). Как видно из рис. 1, *б*, размер частиц металлов в КМСН составляет 30—60 нм. Эти частицы сгруппированы в сложные, объемные ассоциаты, распределенные внутри углеродной матрицы.

Обычно перед проведением синтеза Фишера-Тропша катализаторы активируют. Этот процесс чаще всего сводится к восстановлению исходного оксида

Howen	Содержа	ние, % мас.	Удельная	Степень	
образца	железа	кобальта	поверхность, м <sup>2</sup> /г	восстанов- ления, %	Фазовый состав
1	44,4	33,3	52,6	47	$Fe + CoFe_2O_4 + FeO$
2	31,8	45,2	44,2	45	$Fe + CoFe_2O_4 + Co$
3	19,6	52,6	31,6	46	Co + Fe
4*	2,0	6,6	-	55	$Fe + CoFe_2O_4 + Fe_3O_4$
* Образец сибунит.	представл	яет собой ко	рочку композиі	ционного мате	ериала, нанесенную на



a — сканирующего электронного микроскопа (масштаб 9 мкм);  $\delta$  — просвечивающего электронного микроскопа (масштаб 100 нм)

или соли активного компонента (железа, кобальта) до металла. Поскольку КМСН уже содержат частицы восстановленных металлов (степень восстановления металла в КМСН составляет 45–47%), перед осуществлением синтеза Фишера-Тропша катализаторы не восстанавливали. Следует отметить, что в отличие от восстановленных кобальтовых и железных катализаторов, склонных к самовозгоранию на воздухе, КМСН не являются пирофорными.

На начальных этапах исследования проводили опыты по выявлению оптимальной температуры синтеза, при которой образуется наибольшее количество целевых продуктов (жидких углеводородов  $C_{5+}$ ). Температурный интервал 200–300°С был выбран с учетом того, что при температуре ниже 200°С жидкие углеводороды не образовывались, а выше 300°С заметно усиливалась реакция метанирования, вследствие чего дальнейшее повышение температуры оказалось нецелесообразным.

На **рис. 2** на примере образца *3* КМСН показаны типичные температурные зависимости конверсии оксида углерода, полученные при проведении синтеза в неподвижном слое катализатора и трехфазной системе. В обоих случаях при повышении темпе-

ратуры конверсия оксида углерода увеличивается. Видно, что в трехфазной системе катализатор начинает работать при более низкой температуре (240°С), т. е. проявляет более высокую активность. Однако ни на одном из исследованных образцов КМСН в условиях суспензионного реактора не удалось достичь конверсии оксида углерода выше 50%. Те же катализаторы в условиях фиксированного слоя позволяли достичь гораздо более высокой конверсии, хотя и при более высокой температуре. Вероятно, наблюдаемый эффект связан с дезактивацией в суспензионном реакторе КМСН вследствие его частичного окисления образующейся при синтезе водой, отвод которой из вязкой суспензии затруднен.

Продуктами синтеза Фишера-Тропша являлись газообразные углеводороды С<sub>1</sub>-С<sub>4</sub>, жидкие и твердые углеводороды С<sub>5+</sub>, кислородсодержащие соединения, концентрирующиеся в водном слое, а также диоксид углерода. Влияние состава КМСН и условий синтеза на конверсию оксида углерода (К<sub>со</sub>), выход жидких продуктов и селективность в отношении их образования ( $S_{_{жид}}$ ) показано в **табл. 2**. Повышение конверсии оксида углерода для всех исследованных КМСН, работавших в стационарном слое, приводило к снижению суммарной селективности в отношении жидких продуктов. Во всем интервале конверсий оксида углерода селективность катализаторов по жидким продуктам снижалась с уменьшением содержания железа в катализаторе. Исключение составлял образец 4, в котором содержание железа минимально (2%). Более высокая селективность этого катализатора, возможно, объясняется распределением наноразмерных частиц металла по поверхности углеродного носителя (сибунита) и, вследствие этого, их большей доступностью для реагирующих веществ.



Рис. 3. Влияние температуры на конверсию оксида углерода в присутствии образца 3: *I* — в неподвижном слое; *2* — в трехфазной системе

Таблица 2

	Стационарный слой		Трехфазная система									
K <sub>co</sub> , %	выход жидких продуктов, г/м <sup>3</sup>	$S_{_{ m жид}},\%$	K <sub>CO</sub> , %	выход жидких продуктов, г/м <sup>3</sup>	$S_{_{ m жид}},\%$							
	Образец КМСН (см. табл. 1)											
			1									
15	23	70	10	21	76							
24	48	67	24	39	74							
53	92	57	37	50	64							
89	112	50	49	47	35							
98	117	49	_	-	-							
			2									
9	10	68	7	9	70							
21	36	65	12	15	70							
31	51	60	17	21	69							
42	64	57	27	32	65							
61	87	52	38	40	53							
91	98	47	47	35	35							
			3									
10	8	65	5	6	63							
14	15	63	12	11	62							
24	32	58	33	33	55							
54	68	52	42	35	42							
76	84	49	48	24	27							
			4									
8	17	77	6	5	87							
12	20	74	10	7	87							
20	45	70	35	13	65							
29	59	67	38	15	24							
34	61	66	_	_	_							

Следует отметить, что уменьшение селективности катализатора не компенсировало увеличения конверсии оксида углерода с температурой. В результате при работе всех КМСН в стационарном слое наблюдали увеличение выхода жидких углеводородов С<sub>5+</sub> с глубиной превращения оксида углерода (см. табл. 2). При этом повышение содержания железа в КМСН приводило к увеличению выхода жидких углеводородов. Исключение составлял лишь образец 4, в присутствии которого выход углеводородов C<sub>5+</sub> был близок к этому показателю в присутствии образца 1 с наибольшим содержанием железа.

Так же как и при осуществлении синтеза в неподвижном слое, в трехфазной системе селективность катализаторов КМСН по жидким продуктам при увеличении конверсии оксида углерода снижалась (см. табл. 2). Однако в этом случае наблюдаемые изменения были гораздо заметнее. При конверсиях около 50% селективность катализаторов не превышала 40%, что, вероятно, связано с более быстрой дезактивацией центров роста углеводородной цепи в условиях затрудненного отвода воды из зоны реакции. При этом особенно резко снижалась селективность образца 4, отличающегося большей доступностью активных центров для всех участников реакции, в том числе и для воды — каталитического яда.

В результате резкого снижения селективности в суспензионном реакторе зависимости выхода жидких продуктов от конверсии оксида углерода для катализаторов КМСН проходят через максимум. Также как и при работе в неподвижном слое, максимальный выход жидких продуктов был достигнут в присутствии катализатора с наибольшим содержанием железа. Образец 4 вследствие быстрого отравления не обеспечил высокий выход жидких продуктов.

На рис. 3 приведены данные, позволяющие сравнить влияние содержания железа и кобальта в КМСН на выход жидких продуктов синтеза и селективность в отношении их образования при работе катализатора в условиях неподвижного слоя (a) при конверсии оксида углерода 65% и трехфазной системы (b) при конверсии оксида углерода



**Рис. 3.** Влияние содержания железа в КМСН на выход жидких продуктов (кривые 1) и селективность в отношении их образования (кривые 2) при осуществлении синтеза: *а* — в неподвижном слое при конверсии оксида углерода 65%; *б* — в трехфазной системе при конверсии оксида углерода 35%



35%. В обоих случаях выход и селективность увеличивались с содержанием железа в образце. Однако эти изменения различались по абсолютным значениям. В неподвижном слое увеличение селективности по С5+ было относительно небольшим (5%), однако выход жидких продуктов повысился на ~20 г/м<sup>3</sup>, чему способствовало общее увеличение конверсии оксида углерода. В суспензионном реакторе при увеличении содержания железа селективность по жидким продуктам возрастала на ~15%, однако выход жидких продуктов повышался всего на 15 г/м<sup>3</sup>, что связано с более низкой конверсией оксида углерода.

Как и следовало ожидать, зависимости выхода и селективности от содержания в КМСН кобальта противоположны зависимостям от содержания железа (**рис. 4**, *а и б*): увеличение содержания кобальта приводило к снижению выхода жидких продуктов и селективности в отношении их образования. Однако если в неподвижном слое наблюдали относительно небольшое уменьшение обоих показателей, то в трехфазной системе происходило резкое снижение селективности катализатора в отношении жидких продуктов.

Отношение содержаний железа и кобальта в КМСН влияло и на состав жидких продуктов, образующихся в присутствии этих каталитических систем (табл. 3). При осуществлении синтеза в неподвижном слое в основном образуются углеводороды бензиновой и дизельной фракций, содержание которых в продуктах близко (соответственно ~50 и ~40%). Состав катализатора не оказывал сильного влияния на отношение содержаний этих фракций. При этом значение ШФ-альфа, характеризующее вероятность роста углеводородной цепи линейных парафинов, со-

ставляло 0,78-0,79 и лишь для образца 4 снижалось до 0,71. Кислородсодержащие соединения, полученные при синтезе в неподвижном слое, были представлены одноатомными спиртами. Их концентрация в воде несколько увеличивалась с содержанием железа в катализаторе. При этом также наблюдалось увеличение содержания в смеси метанола и снижение содержания спиртов С<sub>3+</sub>. Во всем интервале отношений Fe : Со основным кислородсодержащим продуктом являлся этанол, доля которого в смеси спиртов мало зависела от отношения Fe : Со и составляла ~50%.

При осуществлении синтеза в трехфазном режиме отношение Fe : Со в КМСН оказывало несколько большее влияние на состав жидких продуктов синтеза. Увеличение содержания железа приводило к существенному снижению доли бензиновой фракции (почти в 5 раз) и увеличению почти на порядок доли восков. При этом значение ШФ-альфа увеличивалось с 0,71 до 0,94. Кислородсодержащие соединения, полученные в суспензионном реакторе, также были представлены одноатомными спиртами. Их концентрация в воде несколько снижалась при увеличении содержания железа в катализаторе. При этом наблюдалось увеличение содержания в смеси метанола и

1	Габлица З
. Г	~ ~

Образец КМСН	Состав у	<b>тав углеводородов С</b> <sub>5+</sub> , % мас.			Содержание оксигенатов	Соста	<b>ів окси</b> в, % ма	<b>гена-</b> ас.		
(см. табл. 1)	C5-C10	C <sub>11</sub> -C <sub>18</sub>	C <sub>19+</sub>	альфа	<b>в воде</b> , % мас.	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3+</sub>		
Неподвижный слой										
1	54	41	5	0,78	20	35	50	15		
2	51	43	6	0,79	18	28	50	22		
3	50	44	6	0,78	17	24	53	24		
4	65	32	3	0,71	13	23	46	31		
		í	Грехфазі	ная систем	ia					
1	15	14	70	0,94	7	29	43	29		
2	29	17	54	0,78	11	18	45	36		
3	65	25	10	0,73	13	15	46	38		
4	72	20	8	0,71	13	15	46	38		

снижение содержания спиртов  $C_{3+}$ . Так же как и при синтезе в стационарном слое, во всем интервале отношений Fe : Со основным кислородсодержащим продуктом являлся этанол, доля которого в смеси спиртов мало зависела от отношения Fe : Со и составляла ~50%.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что композиционные материалы, содержащие наноразмерные частицы железа и кобальта, проявляют активность в синтезе жидких углеводородов из синтез-газа в неподвижном слое и суспензионном реакторе. При этом в неподвижном слое активность образцов выше: конверсия оксида углерода достигает почти 100%, тогда как в суспензионном реакторе этот показатель не превышает 36%. Однако в суспензионном реакторе жидкие углеводороды образуются с большей селективностью, чем в неподвижном слое. Более низкую активность исследованных образцов КМСН в условиях трехфазной системы можно объяснить отравлением катализатора вследствие затрудненного отвода реакционной воды. Установлен синергизм действия железа и кобальта в составе катализаторов на основе КМСН: образец, содержащий 44,4% железа и 33,3% кобальта, при работе в неподвижном слое проявил максимальную активность: выход углеводородов  $C_{5+}$  составил 103 г/м<sup>3</sup>.

Fischer-Tropsch synthesis in a static catalyst bed and in a three-phase system in the presence of composite materials containing iron and cobalt particles in the nano-size range 30-60 nm is investigated. It is shown that in both process implementation methods the yield and selectivity of liquid hydrocarbon formation increase with iron content in the composite material. In this case, the catalysts exhibit higher activity in the static bed and greater selectivity in the three-phase system. In the static bed of the most active catalyst containing 44.4% iron and 33.3% cobalt, the yield of  $C_{st}$  hydrocarbons was  $103 \text{ g/m}^3$ .

Key words: Fischer-Tropsch synthesis, nanoheterogeneous catalysts, composite materials.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Сливинский Е. В., Клигер Г. А., Кузьмин А. Е. и др.* Российский химический журнал. 2003. Т. 17. № 6. С. 12.
- 2. Bezemer G. L., Bitter J. H., Kuipers H. et al. Am. Chem. Soc. 2006. V. 128. P. 3956.
- 3. Хаджиев С. Н., Крылова А. Ю. Нефтехимия. 2011. Т. 51. № 2. С. 84–96.
- 4. Itoh H., Hosaka H., Ono T. et al. Appl. Catal. General A. 1988. V. 40. P. 53.
- 5. *Михайлов Ю. М., Леонова В. Н.* Доклады Академии наук. 2002. Т. 386. № 1. С. 61–64.
- 6. *Михайлов Ю. М., Алешин В. В., Леонова В. Н.* Физика горения и взрыва. 2007. Т. 47. № 3. С. 98–102.
- 7. *Михайлов Ю. М., Леонова В. Н., Григорьева В. А. и др.* Наука производству. 2001. № 8. С. 34–35.
- 8. Aleshin V., Leonova V., Mikhailov Yu. et al. In: Proc. of European Polymer Congress, Moscow, 2005. P. 322.

### -Вниманию специалистов!

#### В. Е. Емельянов

#### ПРОИЗВОДСТВО АВТОМОБИЛЬНЫХ БЕНЗИНОВ

В книге изложены требования к качеству вырабатываемых и перспективных автомобильных бензинов.

Приведено краткое описание современных технологических процессов переработки нефти с целью получения бензиновых компонентов. Рассмотрено производство различных оксигенатов — высокооктановых кислородсодержащих соединений, применяемых в составе автобензинов.

Подробно охарактеризованы физические, химические и эксплуатационные свойства различных бензиновых компонентов, а также присадок и добавок для улучшения эксплуатационных свойств.

Рассмотрены вопросы контроля качества, транспортирования, хранения и применения автобензинов.

Монография предназначена для инженерно-технических работников предприятий нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности, работников автотранспортных предприятий, а также бизнесменов, экономистов и менеджеров этих отраслей.

#### М.: Издательство «Техника», 2008. — 192 с.

*Г. П. Каюкова, С. М. Петров, Г. В. Романов* ИОФХ им. А. Е. Арбузова КазНЦ РАН (г. Казань)

# Применение гидрогенизационных процессов для получения белых масел из тяжелой нефти Ашальчинского месторождения

Показана возможность получения высококачественных технических белых масел из тяжелой высокосернистой нефти Ашальчинского месторождения гидрогенизационными процессами с использованием промышленных алюмокобальтмолибденового и алюмоплатинового катализаторов. Выявлено, что наиболее устойчивые к гидрогенолизу сераорганические соединения содержатся в масляной фракции 354—376°С, что необходимо учитывать при производстве белых масел. Установлено, что концентраты парафино-нафтеновых углеводородов по ряду характеристик соответствуют белым маслам, пригодным для парфюмерной и медицинской промышленности.

> Ключевые слова: тяжелая нефть, природные битумы, выбор сырья, содержание серы, индекс вязкости, температура застывания, получение белых масел, гидрогенизационные процессы, закономерности состава и свойств.

о всем мире наблюдается тенденция развития собственных технологий производства высококачественных смазочных масел. Бурное развитие в 1990-х гг. производства смазочных масел в стремящихся к независимости странах Восточной Азии позволило им выйти на мировой рынок в качестве значимых производителей нефтепродуктов. Так, например, правительство Южной Кореи поощряло и финансировало развитие собственного производства, в то время как половина внутреннего спроса на базовые масла удовлетворялась за счет импорта.

Дефицит высококачественных масел наблюдается и в России [1-8], и тем более в Татарстане, где отсутствуют производственные мощности по переработке нефтяного сырья. Эта проблема усугубляется еще и тем, что по мере истощения запасов нефти в песчаных пластах девона и нижнего карбона все больше будут вовлекаться в разработку высоковязкие нефти карбонатных коллекторов и пермских нефтебитумных комплексов, рассматриваемые как альтернативные источники углеводородного сырья.

В республике Татарстан сосредоточены более 6 млрд т ресурсов и запасов высоковязких нефтей и природных битумов, разработка которых может существенно увеличить объем производства нефтепродуктов и расширить их ассортимент. Анализ техникоэкономической деятельности битумодобывающих комплексов, проведенный в региональных научно-технологических центрах ВНИИнефть и РНТЦ (г. Бугульма), показал [4], что для рационального использования природных битумов необходимо поэтапное освоение и ввод в опытно-промышленную эксплуатацию отдельных комплексов первичной переработки сырья на месте добычи с получением деасфальтизата и асфальто-смолистых концентратов (АСК). В дальнейшем эти продукты должны перерабатываться по комплексной схеме с получением дизельного топлива, дорожного, строительного и специального битумов, лаков и мастик, высокоиндексных смазочных масел, сульфонов и сульфоксидов, полярных компонентов. В работе [4] приведены некоторые свойства деасфальтизата после выделения АСК легким бензином и петролейным эфиром в зависимости от объемного отношения растворитель: природный битум Ашальчинского месторождения.

Технологические характеристики природных битумов, как сырья для нефтехимической промышленности, определяются их составом, свойствами и химической природой [2, 6]. Данный вид сырья является некондиционным, так как оно крайне неоднородное по физическим и химическим характеристикам. Поэтому, в зависимости от химической природы и особенностей состава битумов конкретных месторождений, необходимо выбирать соответствующий комплекс технологических процессов, обеспечивающий максимальное использование ценных качеств сырья и высокий выход товарных продуктов. Переработка тяжелого углеводородного сырья усложняется, главным образом, из-за высокой концентрации в нем смолисто-асфальтеновых

веществ, гетероатомных соединений, в том числе соединений никеля и ванадия, а также отсутствия легких фракций [2, 4, 5]. Некоторые фирмы, в частности, Shevron, перерабатывают тяжелые нефти путем компаундирования их с легкими нефтями, тем самым повышая содержание светлых фракций и снижая содержание серы в перерабатываемом сырье. Этот вариант не всегда приемлем, так как, например, в Татарстане добываются, главным образом, сернистые (до 1,8% мас. серы) и высокосернистые (свыше 1,8% мас. серы) нефти.

Проведенные нами исследования [2, 8-11] показали, что природные процессы: биодеградация, вторичное осернение и физическая потеря легких фракций обусловили специфический состав и ряд ценных свойств пермских образований. Так, в остатке >350°С битумов Татарстана содержится 20-25% масляных фракций. Базовые компоненты масел характеризуются очень пологой вязкостно-температурной кривой и по этому показателю превосходят многие нефти, являющиеся традиционным сырьем для произволства масел.

Незначительное содержание парафиновых углеводородов в тяжелых нефтях и природных битумах основных разрабатываемых нефтебитумных месторождений Татарстана (Ашальчинского и Мордово-Кармальского) исключает дорогостоящую стадию депарафинизации из поточной схемы производства масел. Это наглядно отражают характеристики (табл. 1) трех разновозрастных (девон, пермь) нефтей Татарстана и полученных из них базовых масел. Так, нефти резко различаются по составу, физико-химическим свойствам и химическим типам [12].

Наиболее легкой (плотность 849,7 кг/м<sup>3</sup>) является парафинистая маловязкая малосернистая (1,64% мас. серы) нефть типа А<sup>1</sup> Матросовского месторождения (скв. 186), отобранная с глубин 1988-1990 м песчаников воробьевского горизонта среднего девона. Нефть Азнакаевской площади Ромашкинского месторождения (скв. 28353) типа А<sup>2</sup>, добытая с глубины 1251 м карбонатных отложений фаменского яруса верхнего девона, высокосернистая (3.46% мас. серы). По сравнению с матросовской нефтью, ее плотность намного выше — 927,8 кг/м<sup>3</sup> вследствие более низкого содержания масел и более высокого — смол и асфальтенов. Наиболее тяжелой (977,9 кг/м3) и сернистой (4,13% мас.) является нефть типа Б<sup>2</sup> Ашальчинского месторождения (скв. 75) из отложений пермского возраста.

Различный состав нефтей, главным образом, содержание твердых парафинов, которое изменяется от 7% (легкая нефть) до 0,7% (тяжелая пермская нефть), сказывается на температуре их застывания. Температура застывания нефти Матросовского месторождения равна +7°С, нефти Азнакаевского месторождения составляет -25°С, тяжелой пермской нефти: -6°С.

Особый интерес представляют изменения состава и свойств базовых масел нефтей разных химических типов после удаления из масел *н*-парафинов.

Схема определения потенциального содержания базовых масел в нефти и исследования их характеристик, в частности, индекса вязкости и температуры застывания, включала следующие стадии:

• атмосферно-вакуумную разгонку на фракцию н.к.–240°С и остаток >240°С;

• деасфальтизацию остатка >240°С 10-кратным объемом петролейного эфира с температурой выкипания 40–70°С;

• экстракцию масел из деасфальтизата на силикагеле АСК в аппарате непрерывного действия горячим петролейным эфиром вышеуказанного фракционного состава с последующим выделением двух групп смол — бензольных и спирто-бензольных;

• жидкостно-адсорбционное разделение экстрагированных масел на парафино-нафтеновые (ПН) углеводороды с показателем преломления  $n_D^{20}$  до 1,48, лег-кие ароматические (МЦА) с  $n_D^{20}$  1,48–1,53 и средние ароматические (БЦА) с  $n_D^{20}$  1,53–1,55.

Смешением ПН углеводородов с МЦА получали остаточные базовые масла.

Исследовали фракции масел, полученные экстракцией из деасфальтизата в течение 48 ч. Для выявления возможности получения качественных масел из высоковязкой нефти Ашальчинского месторождения предварительно исследовали выход и свойства масел при различной продолжительности их экстракции из деасфальтизата. Сопоставление показало, что с увеличением продолжительности экстракции масел от 12 до 48 ч, плотность масел увеличивается с 890 до 916,8 кг/м<sup>3</sup>, показатель преломления с 1,4911 до 1,5031, а температура застывания снижается с -24 до −28°C.

Как видно из хроматограмм масел, полученных из матросовской нефти (рис. 1), депарафинизация масел вымораживанием в толуоле [13] не приводит к полному удалению н-парафинов, удаляются в основном тяжелые *н*-парафины С<sub>25+</sub>, а *н*-парафины С<sub>10</sub>-С<sub>24</sub> остаются в нефти. То же самое наблюдается и в случае высокосернистой карбоной нефти типа А<sup>2</sup>Азнакаевского месторождения. Повторная депарафинизация масел путем образования комплекса с карбамидом [14] позволяет удалить из масел оставшиеся н-парафины, что приводит к резкому снижению температуры застывания масел с -8 до -36°С.

#### Таблица 1

Показатели	Матросовское месторож- дение (скв. 186), тип А <sup>1</sup>	Азнакаевское месторожде- ние (скв. 28353), тип А <sup>2</sup>	Ашальчинское месторож- дение (скв. 75), тип Б <sup>2</sup>
	Характеристика нефте	ей	
Плотность при 20°С, кг/м <sup>3</sup>	849,7	927,8	977,9
<b>Вязкость</b> при 20°С, мм <sup>2</sup> /с	26,4	97,6	_
Температура застывания, °С	7	-25	-6
Компонентный состав, % мас.			
углеводороды	80,5	65,0	62,2
смолы	17,9	29,7	29,9
бензольные	13,1	19,7	18,6
спирто-бензольные	4,8	10,0	11,3
асфальтены	1,6	5,3	7,9
Содержание, % мас.			
общей серы	1,64	3,46	4,13
твердых парафинов	7,0	4,5	0,7
<b>Выход базового масла</b> , % мас., из остатка >240°C	56,4	40,8	33,0
после депарафинизации вымораживанием	43,9	33,0	32,5
в толуоле			
после карбамидной депарафинизации	38,6	31,2	_
Характер	истика базовых масел из ост	патков >240°С	
Плотность при 20°С, кг/м <sup>3</sup>	845,3	866,4	876,6
после депарафинизации вымораживанием в толуоле	852,4	894,1	884,4
после карбамидной депарафинизации	869,7	911,3	_
Вязкость, мм <sup>2</sup> /с*	14,5/39,0	8,71/2,77	20,72/4,26
после депарафинизации вымораживанием в толуоле	7,98/2,34	11,9/2,96	30,8/5,06
после карбамидной депарафинизации	13,86/3,54	31,01/5,47	_
Индекс вязкости	185	168	114
после депарафинизации вымораживанием в толуоле	108	99	86
после карбамидной депарафинизации	146	113	_
Температура застывания, °С	13	12	-36
после депарафинизации вымораживанием в толуоле	-8	-12	-37
после карбамидной депарафинизации	-36	-34	_
Содержание общей серы, % мас.	0,76	2,45	0,98
после депарафинизации вымораживанием	0,65	2,32	1,04
в толуоле			
после карбамидной депарафинизации	0,88	2,56	_
* В числителе — при 40°С, в знаменателе — при 1	.00°C.		

В результате такой обработки масла, полученные из парафинистых нефтей, характеризуются отсутствием *н*-парафинов и наличием разветвленных парафинов, в основном изопреноидного строения. По индексу вязкости и температуре застывания эти масла аналогичны маслу, полученному из тяжелой нефти типа Б<sup>2</sup> Ашальчинского месторождения. Это убедительно подтверждает тот факт, что природные битумы являются сырьем, самой природой предназначенным для производства высокоиндексных низкозастывающих масел. По содержанию серы масло из тяжелой пермской нефти, конечно, уступает маслу из матросовской девонской нефти, но оно значительно превосходит масло из азнакаевской сернистой нефти. Для получения последнего с низкой температурой застывания требуется удаление парафинов, а в случае природных битумов эта, достаточно дорогая стадия, может быть исключена.

Однако существенный недостаток полученных масел — высокое, как и в сырье, содержание соединений серы требует разработки новых технологий, направленных на улучшение потребительских характеристик масел с использованием каталитических, в том числе гидрогенизационных процессов [15–19].

С целью выявления возможности получения белых масел с использованием катализаторов гидрообессеривания масляных фракций работы проводили по двум направлениям. Во-первых, на примере фракции 290–360°С



карбоновой нефти, полученной от ОАО «Нижнекамскнефтехим», изучали возможность повышения эффективности обессеривания на алюмокобальтмолибденовом и алюмоникельмолибденовом катализаторах при их модифицировании фторидом бериллия, а также путем введения в реакционную смесь кислородсодержащих органических добавок, снижающих коксообразование на катализаторе (**табл. 2**). Во-вторых, изучали состав и свойства экстрагированного масла, полученного из остатка >240°С тяжелой ашальчинской нефти (см. табл. 1), на различных стадиях его гидрообессеривания на алюмокобальтмолибденовом катализаторе и гидрирования на алюмоплатиновом катализаторе (**табл. 3**). Процесс проводили при температуре 340–350°С и давлении 27 МПа.

Результаты показали, что при гидроочистке фракции 290-360°С карбоной нефти введение в алюмокобальтмолибденовый и алюмоникельмолибденовый катализаторы фторида бериллия не приводит к повышению их эффективности (см. табл. 2). В то же время введение в реакционную зону кислородсодержащих органических соединений в количествах от 3 до 5% мас. (на продукт) снижает коксообразование на алюмокобальтмолибденовом катализаторе, тем самым повышая его эффективность без предварительного промотирования. Содержание серы в условиях эксперимента снизилось с 1,66% мас. в исходной фракции до 0,28% мас. в продукте гидроочистки. При гидроочистке снижается содержание БЦА и увеличивается содержание МЦА.

Как следует из данных табл. 3, алюмокобальтмолибденовый катализатор достаточно эффективен и в процессе гидроочистки экстрагированных и базовых масел, полученных из тяжелой пермской нефти Ашальчинского месторождения. Деструктивные процессы, протекающие при гидроочистке на алюмокобальтмолибденовом катализаторе, приводят к изменению свойств и группового состава исходных масел. Снижаются показатель преломления. плотность и вязкость исследованных масел, что связано с уменьшение содержания в них БЦА и увеличением

содержания МЦА и ПН углеводородов. На I стадии гидроочистки заметно увеличивается индекс вязкости масла и повышается его температура застывания. На II стадии гидроочистки индекс вязкости и температура застывания существенно не изменяются. Полученное после двух стадий гидроочистки масло имеет слегка желтоватый цвет, индекс вязкости 88 и, в отличие от масел из карбоновой нефти, характеризуется достаточно низкой температурой застывания (-16°С). Важно, что после II ступени гидроочистки содержание серы в экстрагированном масле из тяжелой нефти снизилось с 1,15 до 0,26% мас., т. е. более чем в 3 раза. Это свидетельствует о том, что применение промышленного алюмокобальтмолибденового катализатора для гидроочистки масел весьма предпочтительно, так как этот катализатор не вызывает существенных изменений состава масел при заметном снижении содержания серы. Применение на последующих стадиях гидрирования алюмоплатинового катализатора (см. табл. 3) позволило снизить содержание серы в конечном продукте до 0.035% мас. и получить высококачественное белое техническое масло с индексом вязкости 121 и температурой застывания –22°С.

Полученное с применением гидрогенизационных процессов масло из тяжелой ашальчинской нефти по ряду характеристик соответствует требованиям ГОСТ 4225-76 на парфюмерное масло. Оно имеет плотность не более 880 кг/м<sup>3</sup>, вязкость при 50°С в требуемых пределах (16,5-23 мм<sup>2</sup>/с), прозрачно при 5°С, что обусловлено отсутствием в нем высокомолекулярных н-парафинов. Как следует из табл. 3, по этим же параметрам требованиям ГОСТ на парфюмерное масло соответствует и базовое масло до и после I стадии его гидроочистки. Кроме того,

Объект исследования	Co	став, % м	лас.	Показатель преломления	Показатель Плотность преломления при 20°С,		<b>Вязкость</b> , мм <sup>2</sup> /с, при температу- ре, °С		Содержание серы,	Температура застывания,
	ПН	МЦА	БЦА	при 20 С	KI/M <sup>3</sup>	40	100		% Mac.	C
Исходная фракция 290–360°С	62,0	16,8	21,2	1,4853	872,0	7,89	2,23	75	1.66	9
Продукт гидрирова- ния на катализаторе										
Al–Co–Mo	69,9	13,9	16,2	1,4815	859,5	6,94	2,14	97	0,72	6
Al-Co-Mo+BeF <sub>2</sub>	63,2	17,2	19,6	1,4820	860,1	6,86	2,12	102	0,72	9
Al–Ni–Mo	65,5	17,8	16,7	1,4809	863,1	7,16	2,14	85	0,69	9
Al-Ni-Mo+BeF <sub>2</sub>	64,9	15,4	19,7	1,4805	862,0	7,22	2,06	81	0,89	9
Al–Co–Mo + 5% изопропилового спирта	60,6	20,9	18,5	1,4792	857,9	6,80	2,10	105	0,28	6

Таблица 2

парафино-нафтеновые концентраты базовых и экстрагированных масел до и после гидроочистки, по сути, представляют собой белые масла, которые только по содержанию серы не соответствуют требованиям на парфюмерные и медицинские масла.

В табл. 4 приведены данные о содержании серы и других характеристиках 23-градусных фракций базового масла, полученного из остатка >240°С ашальчинской нефти, до и после I стадии гидроочистки на алюмокобальтмолибденовом катализаторе. Сера во всех фракциях распределяется крайне неравномерно (**рис. 2**). Соединения серы, в зависимости от температуры кипения фракций, характеризуются различной устойчивостью в процессах гидроочистки на алюмокобальтмолибденовом катализаторе.

Согласно данным [19], реакционная способность соединений серы различна. Она уменьшается в ряду: сульфиды > тиофены > бензотиофены > дибензотиофены. Основной тип соединений серы, выкипающих в пределах 330–380°С — алкилдибензотиофены, которые трудно подвергаются гидрогенолизу, что имеет место и в нашем случае. Наиболее высокое содержание серы после гидроочистки сохраняется во фракции 332–354°С (0,24% мас.) и в остатке >376°С

#### Таблица З

	д на ис- асло,	Груп	<b>повой со</b> % мас.	став,	гель ения °С	ູດ <b>ມ</b>	Вязи при те	кость, ма мперату	м²/с, уре, °C	кс ти	<b>ание</b> мас.	гура 1я, °С
Объект исследования	ара 20° при 20° продукта н Выход Виход Виз Ви Вихо Визод Виз Ви Виз Ви Вихо Виз Ви Вихо Ви Ви Ви Ви В		<b>Плотно</b> при 20° кг/м	40	50	100	Инден вязкос	Содержа серы, %	Температ застывани			
Экстрагированное масло из остатка >240°С												
Сырье (экстрагированное масло)	100	52,6	17,9	29,5	1,5031	907,8	45,32	28,84	6,31	81	1,15	-28
Продукт гидроочистки на катализаторе Al–Co–Mo												
I стадии	84	62,9	29,7	7,4	1,4870	881,7	27,78	18,84	5,49	135	0,68	-23
II стадии	78	71,2	19,8	9,0	1,4840	876,5	25,78	_	4,63	88	0,26	-16
Продукт гидрирования												
на катализаторе Al–Pt												
I стадии	74	71,9	19,8	8,3	1,4837	876,3	25,0	—	4,68	106	0,18	-18
II стадии	70	73,4	19,9	6,7	1,4800	876,0	21,66	15,95	4,45	121	0,035	-22
			Базовое	масло и	з остатка	a >240°C						
Сырье (базовое масло)	70,5	74,6	25,4	0	1,4861	876,6	20,72	17,20	4,26	114	0,98	-20,5
ПН углеводороды из базо- вого масла	51,8	100	0	0	1,4772	869,6	28,38	19,94	15,02	182	_	-29
Продукт I стадии гидро- очистки на катализаторе Al–Co–Mo	92,6	67,9	32,1	0	1,4853	877,0	26,59	16,02	4,87	108	0,37	-25
ПН углеводороды из продукта I стадии гидроочистки	62,9	100	0	0	1,4733	861,9	25,43	18,00	4,81	111	_	-20

4'2012 «Химия и технология топлив и масел»

Таблица 4											
Температу-	Выход ф	Выход фракции на Содержание серы, % мас. Характеристика фракций продукта I стадии гидроочис								истки	
ра кипения фракции, °C	сырье гидро-	продукт гидро-	в сырье гидро-	в продук- те гидро-	показатель преломления	<b>плотность</b> при 20°С,	вязк при те	ость, мм	<sup>2</sup> /c, pe, °C	индекс вязко-	температу- ра застыва-
Базовое		Очистки	1 16	0 37	при 20 С 1 4853	877.0	26.59	16.02	4 87	108	ния, С —25
масло 240°С-к.к.			1,10	0,07	1,1000	077,0	20,09	10,02	.,.,	100	
240-263	6,43	4,39	0,27	0	1,4602	833,7	2,70	2,30	1,28	101	-92
263-286	8,13	10,31	1,04	0	1,4645	843,0	3,31	2,80	1,49	98	-88
286-309	8,14	8,84	1,49	0,18	1,4718	854,0	5,00	4,43	1,93	77	-76
309-332	8,46	7,74	1,53	0,14	1,4765	864,0	7,36	6,38	2,13	73	-50
332-354	7,29	8,41	1,57	0,24	1,4820	872,5	13,30	8,96	3,00	66	-42
354-376	8,80	8,85	2,33	0,08	1,4867	883,5	21,36	14,71	4,04	70	-28
Остаток >376°С	51,26	50,39	1,74	1,65	1,5184	902,6	223,88	112,59	15,70	60	3







(1,65% мас.). Поэтому увеличение конца кипения выше 360°C будет сильно влиять на реакционную способность сырья при гидрообессеривании. Значительно меньше проблем будет возникать при гидрообессеривании дистиллятных фракций. Содержание серы во фракциях, выкипающих в пределах 240–286°С, при гидроочистке практически снижается до 0%.

Особый интерес представляют закономерности изменения индекса вязкости и температуры застывания фракций по мере увеличения температуры выкипания 23-градусных фракций базового масла (**рис. 3**). Температуры застывания фракций, выкипающих в пределах 240–354°С, очень низкие: от -92 до -42°С. Повышение температуры застывания масляных фракций с увеличением температуры их выкипания сопровождается снижением индекса вязкости.

Выявленные закономерности изменения содержания серы, индекса вязкости и температуры застывания 23-градусных фракций базового масла по мере увеличения температуры их выкипания могут быть использованы при выборе сырья для производства белых масел требуемого качества, а также при проработке технологических аспектов процессов гидрообессеривания и гидрирования масел.

Таким образом, результаты исследований свидетельствуют о перспективности получения белых технических и парфюмерных масел из высокосернистых нефтей и битумов Татарстана.

It is shown that high-quality technical-grade white oils can be obtained from heavy high-sulfur Ashal'cha field oil by hydrogenation processes using commercial aluminum-cobalt-molybdenum and aluminum-platinum catalysts. It is found that the 354–376°C fraction of the oil contains organosulfuric compounds that are most resistant to hydrogenolysis, which must be taken into account in producing the white oils. It is established that in some characteristics concentrates of paraffinic-naphthenic hydrocarbons match white oils suitable for perfumery and pharmaceutical industry.

**Key words**: heavy oil, native asphalts, selection of feedstock, sulfur content, viscosity index, pour point, white oil production, hydrogenation processes, relationships between composition and properties.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Муслимов Р. Х. В кн.: Материалы V Конгресса нефтепромышленников России. Казань: Геоинформцентр, 2004. С. 6–8.
- 2. Каюкова Г. П., Романов Г. В., Муслимов Р. Х. и др. Химия и геохимия пермских битумов Татарстана. М.: Наука, 1999. 304 с. 3. Ракутин Ю. В., Янгуразова З. А., Волков Ю. В. и др. — В кн.: Проблемы комплексного освоения трудноизвлекаемых запасов нефти
- и природных битумов (добыча и переработка): сб. трудов Международной конференции, 4–8 октября 1994 г., Казань. Казань: ТГЖИ, 1994. Т. IV. С. 1064–1069.
- 4. *Поконова Ю. В.* Нефтяные битумы. СПб.: Синтез, 2005. 154 с.
- 5. *Caбupos A.* http://rus.ruvr.ru/2010/05/20/8157340.html.
- 6. Каюкова Г. П., Киямова А. М., Романов Г. В. и др. Нефтяное хозяйство. 2008. № 1. С. 22–27.
- 7. Ахметов С. А. Технология глубокой переработки нефти и газа. Уфа: Гилем, 2002. 672 с.
- 8. Шелихов В. В. ХТТМ. 1990. № 2. С. 2–3.
- 9. Каюкова Г. П., Курбский Г. П., Габитова Р. К. и др. Нефтехимия. 1991. Т. 31. № 1. С. 3–10.
- 10. Петрова Л. М., Каюкова Г. П., Лифанова Е. В. и др. ХТТМ. 1995. № 5. С. 33–35.
- 11. *Каюкова Г. П., Петров С. М., Романов Г. В.* В кн.: Материалы ежегодной научно-практической конференции «Инновации РАН», 1–4 июня 2010 г., Казань. Казань: Слово, 2010. С. 29–31.
- 12. *Петров А. А.* Углеводороды нефти. М.: Наука, 1984. 264 с.
- 13. *Богомолов А. И., Темянко М. Б., Хотынцева Л. И*. Современные методы исследования нефтей / Под ред. А. И. Богомолова. Л.: Недра, 1984. — 431 с.
- 14. Ландау М. З., Задко И. И., Злотников В. З. и др. ХТТМ. 1991. № 1. С. 11–14.
- 15. Самедова Ф. И., Касумова В. М., Алиева В. М. и др. Там же. 1990. № 2. С. 11–13.
- 16. Павлов И. В., Поняев П. А., Казулина Е. В. и др. Там же. 2008. № 2. С. 27–28.
- 17. Шарипов А. Х., Нигматуллин И. Р., Нигматуллин В. Р. Там же. 2009. № 2. С.14–19.
- 18. Левина Л. А., Зеленцов Ю. Н. Елшина А. И. и др. Там же. 2005. № 4. С. 44–45.
- 19. *Аморелли А., Амос И. Д., Хелеиг С. П. и др.* Нефть, газ и нефтехимия за рубежом. 1993. № 1. С. 83–88.

# Вниманию специалистов!

#### ПЕРЕРАБОТКА НЕФТИ: ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ

#### Под ред. проф. Н. Г. Дигурова и проф. Б. П. Туманяна

В учебном пособии рассмотрены основные теоретические и технологические аспекты переработки нефти. Отражены базовые аспекты теории нефтяных дисперсных систем. Особое внимание обращено на прикладную кинетику и моделирование химических реакторов, а также на анализ и синтез химико-технологических систем. Приведены примеры расчетов технологического оборудования.

Учебное пособие ориентировано на студентов, магистрантов и аспирантов, обучающихся в направлении технологии переработки нефти и газа. Может быть полезно широкому кругу инженерно-технических и научных работников, специализирующихся в области нефтепереработки и нефтехимии..

#### М.: Издательство «Техника», 2012. — 496 с.



#### А. М. Данилов

ВВЕДЕНИЕ В ХИММОТОЛОГИЮ

Книга посвящена применению топлив, масел, специальных жидкостей. Приведен обширный справочный материал по их физико-химическим и эксплуатационным свойствам. Изложены принципы создания и эксплуатации двигателей.

Книга адресована широкому кругу читателей.

М.: Издательство «Техника», 2003. — 464 с.

Фацзунь Чжао, Юнцзинь Лю, Юнбинь Ву, Синь Чжао, Лунжи Тань<br/>Northeast Petroleum University (Daqing, Heilongjiang, China),<br/>Post-Doctoral Scientific Research Station of Daqing Oilfield of PetroChina<br/>(Daqing, Heilongjiang, China),<br/>Research Institute of Petroleum Exploration and Development<br/>(PetroChina, Beijing, China),<br/>Research Institute of Exploration and Development (PetroChina Daqing<br/>Oilfield Company, Daqing, Heilongjiang, China)

# Исследование каталитического акватермолиза тяжелой нефти в присутствии донора водорода

Исследовано влияние каталитического акватермолиза в присутствии донора водорода — муравыной кислоты — на вязкость сверхтяжелой нефти месторождения Ляохе. Содержание в нефти парафинонафтеновых и ароматических углеводородов, а также отношение H:C после акватермолиза в присутствии донора водорода увеличивается, а содержание серы, смол и асфальтенов — существенно снижается. Методом термогравиметрии показано, что при акватермолизе в присутствии муравьиной кислоты значительная часть асфальтенов тяжелой нефти превращается в парафины. Синергетический эффект катализатора и донора водорода обеспечивает повышение скорости реакции акватермолиза.

Ключевые слова: тяжелая нефть, катализатор, донор водорода, снижение вязкости, акватермолиз.

ксплуатация месторождений тяжелых нефтей имеет важное значение для экономики Китая. Исследование эффективных способов извлечения подобных нефтей привлекает внимание ученых всего мира [1]. Необходим поиск энергетически эффективных малозатратных методов добычи тяжелых нефтей, которая осложняется их высокой вязкостью и низкой подвижностью.

Известны следующие методы извлечения тяжелых нефтей: пароцикловая обработка скважин, нагнетание в пласт пара, бурение горизонтальных скважин, разработка одновременно нескольких горизонтов, парогравитационный дренаж, методы «холодной» добычи, электромагнитный прогрев пласта, микробиологические способы повышения нефтеотдачи, внутрипластовое каталитическое облагораживание, экстракция парами растворителя, заводнение диоксидом углерода и др. В настоящее время наиболее широко используются методы пароцикловой обработки скважин и нагнетания в пласт пара. Оба метода эффективны для добычи обычных тяжелых нефтей, но почти неприменимы для извлечения сверхтяжелых нефтей.

Каталитический акватермолиз в присутствии донора водорода является новым методом извлечения тяжелых нефтей и заключается в химическом превращении нефти под действием воды и тепла при нагнетании пара. Проведение процесса в среде донора водорода позволяет не только снизить вязкость тяжелой нефти, но и блокировать свободные радикалы высокомолекулярных углеводородов и, соответственно, уменьшить долю реакций уплотнения. Донор водорода ингибирует реакции полимеризации и образования кокса, способствует разрыву связей С-Ѕ в молекулах гетероатомных соединений, т. е. способствует протеканию реакций гидрообессеривания. В результате снижаются вязкость нефти и содержание в ней асфальтенов [2-12].

В работе [13] исследована возможность извлечения тяжелой нефти с использованием водорода. Показано, что подвижность облагороженной нефти продолжительное время остается постоянной. Однако технология непосредственного нагнетания в пласт водорода вместе с паром очень сложна. Кроме того, наземное оборудование для нагнетания водорода требует значительных капитальных затрат, а воспламеняемость водорода обусловливает опасность промышленной реализации этого процесса.

В качестве донора водорода часто используется тетралин. В процессе термического крекинга тетралин отдает атом водорода, расположенный в α-положении по отношению к бензольному кольцу. Активный водород взаимодействует с радикалами углеводородов, образующимися при термическом крекинге тяжелой нефти, ингибируя тем самым реакции уплотнения. Помимо тетралина, могут использоваться другие доноры водорода: дигид-

роантрацен, циклогексилфенол. Некоторые сложности использования тетралина в качестве донора водорода отмечены в работах [14-17]. Кроме того, высокая стоимость тетралина сдерживает его применение в промышленных масштабах. В этой связи, основной задачей исследования технологии каталитического акватермолиза является поиск недорогого и недефицитного донора водорода.

Цель данной работы — исследование процесса акватермолиза и механизма снижения вязкости сверхтяжелой нефти месторождения Ляохе под действием пара высокой температуры, катализатора и донора водорода, а также выявление влияния донора водорода на процесс акватермолиза.

Катализатор готовили следующим образом. Навеску органической кислоты и раствора щелочи помещали в трехгорлую колбу с мешалкой. Реакцию проводили при температуре 60-65°C в течение 2-3 ч. К продуктам омыления при температуре 90-95°С постепенно добавляли раствор сульфата никеля в течение 1-1,5 ч при перемешивании. После добавления сульфата никеля реакцию проводили в течение 2 ч. Водную и органическую фазы разделяли в делительной воронке. Органическую фазу — катализатор — промывали водой 2-3 раза, перегоняли и обезвоживали. Показатель преломления катализатора, определенный с помощью рефрактометра WAY-2S Abbe, составляет  $n_D^{25} = 1,4737$ . Катализатор представляет собой зеленую прозрачную вязкую жидкость, нерастворимую в воде, но растворимую в органических растворителях - этаноле, диэтиловом эфире, бензоле и др.

Эксперименты по акватермолизу проводили в автоклаве емкостью 300 мл. Температуру и давление в автоклаве регистрировали каждые 10 мин. Перед

нагреванием автоклав продували азотом при давлении 4-10 МПа для вытеснения кислорода, который может повлиять на протекающие реакции. После проведения реакции автоклав охлаждали до комнатной температуры, воду, нефть и асфальтены разделяли вакуумной дистилляцией.

Групповой состав нефти определяли согласно стандарту SY/T5119-1995 с использованием в качестве адсорбентов силикагеля и оксида алюминия. Содержание углерода и водорода определяли в соответствии со стандартом GB/T19143-2003. Вязкость нефти измеряли вискозиметром НААКЕ VT550. Степень снижения вязкости Δμ вычисляли по формуле:

# $\Delta \mu = 100(\mu_0 - \mu)/\mu_0,$

где  $\mu_0$ ,  $\mu$  — вязкость нефти соответственно до и после акватермолиза

Для анализа нефти и содержащихся в ней асфальтенов использовали ИК-спектрометр с преобразованием Фурье. Термическую стабильность асфальтенов до и после акватермолиза исследовали с помошью дериватографа Diamond TG/DTA.

Выбор донора водорода. В патенте [10] описан донор водорода, представляющий собой смесь муравьиной кислоты и формиата. Образующийся при разложении муравьиной кислоты водород способствует повышению пластового давления и, соответственно, нефтеотлачи.

В настоящей работе в качестве доноров водорода исследовали тетралин, дигидроантрацен, муравьиную кислоту и метилформиат. В автоклав загружали смесь, содержащую 30% мас. воды, 0,1% катализатора, 7% мас. донора водорода, остальное — тяжелая нефть. Акватермолиз проводили при температуре 240°С в течение 24 ч. Результаты определения вязкости при 80°С исходной нефти и продукта акватермолиза приведены в табл. 1. Доноры водорода по эффективности снижения вязкости тяжелой нефти можно расположить в ряду: муравьиная кислота > метилформиат > тетралин > дигидроантрацен.

Среди исследованных доноров водорода наибольшей способностью отдавать водород отличаются муравьиная кислота и метилформиат, что обусловлено специфической структурой этих соединений. Карбоксильная группа муравьиной кислоты непосредственно связана с атомом водорода, а молекула метилформиата содержит одновременно карбонильную и эфирную группы. Муравьиная кислота проявляет свойства карбоновых кислот и некоторые свойства альдегидов.

В молекуле тетралина атомы водорода нафтенового кольца очень активны благодаря влиянию сопряженного ароматического кольца. Эти атомы водорода легко взаимодействуют с углеводородными радикалами, тетралин при этом превращается в нафталин. В молекуле дигидроантрацена влияние сопряженного ароматического кольца проявляется слабее. чем в молекуле тетралина, поэтому способность дигидроантрацена отдавать атом водорода ниже, чем тетралина. В последующих экспериментах в качестве донора водорода использовали муравьиную кислоту.

Таблица	1
---------	---

Таолица 1								
Донор водорода	Вязкость продукта акватермолиза, Па·с							
Тетралин	3,189							
Муравьиная кислота	2,823							
Дигидроантрацен	3,323							
Метилформиат	3,145							
Примечание. Вязкость исходной нефти — 11 Па·с.								



Влияние концентрации донора водорода на степень снижения вязкости нефти. Условия проведения экспериментов не отличались от предыдущего опыта, за исключением варьирования содержания муравьиной кислоты. Влияние содержания донора водорода в реакционной среде на степень снижения вязкости тяжелой нефти показано на рис. 1. Очевидно, проведение акватермолиза в присутствии донора водорода обеспечивает значительное снижение вязкости нефти. Степень снижения вязкости возрастает с содержанием донора водорода в реакционной массе до 7% мас., после чего вязкость нефти почти не уменьшается.

Изменение группового состава тяжелой нефти в процессе акватермолиза. Результаты определения группового состава тяжелой нефти до и после каталитического акватермолиза в присутствии донора водорода в разных концентрациях приведены в табл. 2. Видно, что в процессе каталитического акватермолиза в присутствии донора водорода содержание в нефти парафинонафтеновых и ароматических углеводородов повышается, а смол и асфальтенов — снижается. При концентрации донора водорода в реакционной среде, равной 7% мас., содержание парафинонафтеновых и ароматических углеводородов увеличивается соответственно на 6,9 и 4,9%, а содержание смол и асфальтенов снижается соответственно на 7,9 и 3,9% по сравнению с исходной нефтью. Содержание парафинонафтеновых и ароматических углеводородов по сравнению с акватермолизом в отсутствие донора водорода увеличивается на 1,8 и 1% соответственно, содержание смол и асфальтенов - уменьшается соответственно на 1,8 и 1%. Даже в отсутствие донора водорода содержание смол и асфальтенов значительно снижается. От молекул смол и асфальтенов отрываются длинные алкильные цепи, при этом образуются низкомолекулярные углеводороды. Происходит также разрыв алкильных мостиков между ароматическими кольцами или ароматическими и нафтеновыми кольцами, в результате чего содержание смол и асфальтенов снижается, а содержание ароматических углеводородов повышается. Одновременно, часть нафтенов превращается в ароматические углеводороды. Перечисленные реакции обусловливают снижение вязкости тяжелой нефти.

Результаты анализа элементного состава тяжелой нефти до и после каталитического акватермолиза в присутствии донора водорода приведены в **табл. 3**. Видно, что в процессе акватермолиза содержание в нефти углерода и серы снижается, а содержание водорода и отношение H:С увеличиваются. Акватермолиз в присутствии донора водорода обеспечивает большее снижение содержания серы и увеличение отношения H:С, чем акватермолиз без донора водорода.

Влияние акватермолиза на структуру молекул тяжелой нефти. ИК-спектры нефти после каталитического акватермолиза представлены на рис. 2. Полосы поглощения в области 1456 и 1377 см<sup>-1</sup> обусловлены наличием ассиметричных связей С-СН<sub>2</sub> и симметричных связей -СН<sub>2</sub>-. Полосы поглощения при 867; 813 и 746 см<sup>-1</sup> характеризуют вибрационные колебания водорода в ароматических кольцах. Полосы поглощения в области 720 и 730 см<sup>-1</sup> относятся к упругим колебаниям алкильных цепей  $(CH_2)_n$  при  $n \ge 3$ . Из рис. 2 видно также, что полоса поглощения в

#### Таблица 2

	Содержание в продукте акватермолиза, % мас.					
водорода, % мас.	парафино- нафтеновых	ароматических	смол	асфальтенов		
Без донора водорода	27,4	30,3	36,5	5,8		
1	27,8	30,7	35,9	5,6		
3	28,3	30,9	35,5	5,3		
5	28,6	31	35,2	5,2		
7	29,2	31,3	34,7	4,8		
9	29,4	31,4	34,4	4,8		
П р и м е ч а н и е . Состав исходной нефти, % мас.: парафино-нафтеновые — 22,3; апоматические — 26.4: смолы — 42.6: асфальтены — 8.7						

#### Таблица З

05	Элементный состав, % мас.					Отношение
Ооразец	С	Н	S	0	N	H:C
Исходная нефть	86,08	11,16	0,42	1,71	0,63	1,55
Нефть после акватермолиза						
без донора водорода	85,3	13,24	0,06	0,80	0,60	1,86
в присутствии донора водорода	84,94	13,64	0,04	0,78	0,6	1,92





области 1630 см<sup>-1</sup>, характерная для сопряженных связей C=C, исчезает после проведения акватермолиза в присутствии донора водорода, т. е. происходит насыщение двойных связей.

Для продуктов акватермолиза в присутствии донора водорода характерно наличие полосы поглошения в области 1607 см<sup>-1</sup>. ответственной за валентные колебания связей С=С в бензольном кольце. Следовательно, в процессе акватермолиза полициклические ароматические углеводороды превращаются в моноциклические. Таким образом, в процессе акватермолиза в присутствии донора водорода протекают реакции деалкилирования, гидрокрекинга полициклических ароматических углеводородов, сопровождающиеся снижением вязкости.

Влияние акватермолиза на структуру асфальтенов тяжелой нефти. Асфальтены экстрагировали из нефти до и после каталитического акватермолиза в присутствии донора водорода. Образцы асфальтенов анализировали методом ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье (рис. 3). Видно, что после акватермолиза увеличивается интенсивность полос поглощения в области 2921 и 2851 см<sup>-1</sup>, ответственных за валентные колебания связи С-Н в молекулах насыщенных углеводородов. Протекание реакций гидрокрекинга приводит к гидрированию ненасыщенных углеводородов и образованию низкомолекулярных парафинов из высокомолекулярных. Интенсивность полосы поглошения, характерной для валентных колебаний углеводородов с сопряженными двойными связями, невелика, что свидетельствует о снижении содержания в процессе акватермолиза ненасыщенных сопряженных структур.

Полоса поглощения в области 1122 см<sup>-1</sup>, характерная для связи С–О–С в ароматических эфирах, в спектре асфальтенов нефти после акватермолиза отсутствует, что можно объяснить деструкцией связей С–О. Увеличение интенсивности полос поглощения в области 863; 811 и 745 см<sup>-1</sup>, характерных для связи С–Н в ароматических кольцах, свидетельствует о протекании реакций гидрокрекинга полициклических ароматических углеводородов с образованием моноциклических.

Все перечисленные полосы поглощения свидетельствуют об изменении структуры молекул асфальтенов в процессе акватермолиза. Асфальтены вступают в реакции отрыва боковых цепей, ароматизации нафтеновых колец с последующей конденсацией ароматических фрагментов. В то же время, в результате отрыва от молекул асфальтенов боковых цепей образуются отрицательно заряженные фрагменты асфальтенов, что существенно ослабляет взаимодействие между частицами асфальтенов и внутри этих частиц. Частицы асфальтенов становятся более рыхлыми и вытянутыми вдоль всех осей координат.

Термогравиметрический анализ асфальтенов. Продукт каталитического акватермолиза в присутствии донора водорода обезвоживали, асфальтены экстрагировали и анализировали методом термогравиметрии (**рис. 4**). На кривых ТG асфальтенов до и после акватермолиза значительной потери массы до температуры 260°С не наблюдается. Однако кривые TG асфальтенов нефти после акватермолиза немного смещаются в область большей температуры. При температуре выше 550°С мас-



Рис. 3. ИК-спектры асфальтенов тяжелой нефти до (а) и после (б) акватермолиза



са образца перестает изменяться. Потеря массы асфальтенов нефти после акватермолиза превышает потерю массы исходных асфальтенов. На кривых DTA обнаруживается широкий эндотермический пик при низкой температуре и узкий эндотермический пик при высокой температуре. Эти пики характеризуют две температурные области превращений. В процессе акватермолиза в присутствии донора водорода термическая стабильность асфальтенов снижается.

Механизм снижения вязкости тяжелой нефти в процессе каталитического акватермолиза в присутствии донора водорода. При акватермолизе протекает большое число сложным образом взаимосвязанных химических реакций. Реакции протекают в широком интервале температур, поскольку химические связи имеют разную энергию разрыва. В работе [15] сообщается, что в основном акватермолизу подвергаются серосодержащие соединения:

 $\begin{aligned} \text{RCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \\ \text{RCH}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2 + \text{H}_2\text{S} + \text{CH}_4. \end{aligned}$ 

Реакции разложения серосодержащих соединений не могут завершиться в одну стадию, т. е. протекает ряд реакций, включающий низкотемпературное окисление, реакцию конверсии СО. Важная особенность акватермолиза состоит в образовании оксида углерода в результате декарбоксилирования [16]. В работе [4] отмечено, что реакция конверсии СО в присутствии катализатора может протекать при относительно низкой температуре. При температуре акватермолиза (200-325°С), согласно данным о равновесии этой реакции, образуется большое количество водорода и диоксида углерода:

 $CO + H_2O \xrightarrow{Kat.} CO_2 + H_2.$ 

В патенте [17] экспериментально доказана возможность протекания этой реакции при температуре 200–300°С. Проведение реакции на никелевом катализаторе ускоряет образование водорода. Водород, в свою очередь, способствует протеканию реакций гидрообессеривания.

В отсутствие донора водорода образующиеся при крекинге радикалы вступают в реакции конденсации, в результате чего вязкость нефти возрастает.

В процессе акватермолиза протекает реакция разложения муравьиной кислоты:

$$H \xrightarrow{i} C \xrightarrow{O} H_2O + CO$$

В отсутствие катализатора требуется большое количество энергии для разрыва связей, реакция протекает медленно. При добавлении к муравьиной кислоте протонов немедленно начинает выделяться оксид углерода. Реакция протекает по схеме:

$$\begin{split} & \text{HCOOH} + \text{H}^{+} \rightarrow \text{HCOOH}_{2}^{+}; \\ & \text{HCOOH}_{2}^{+} \rightarrow \text{HCO}^{+} + \text{H}_{2}\text{O}; \\ & \text{HCO}^{+} \rightarrow \text{CO} + \text{H}^{+}. \end{split}$$

В результате декарбоксилирования муравьиной кислоты при температуре выше 160°С выделяются диоксид углерода и водород. Выделение оксидов углерода, по аналогии с закачкой их в пласт, способствует повышению нефтеотдачи. Выделяющийся при разложении муравьиной кислоты оксид углерода смещает равновесие реакции конверсии СО в сторону образования диоксида углерода и водорода. В результате выделяется больше водорода, который обеспечивает облагораживание тяжелой нефти.

Тем не менее, количества водорода, образующегося в реакции водяного газа, недостаточно для облагораживания тяжелой нефти и снижения ее вязкости. Поэтому в присутствии донора водорода вязкость снижается эффективнее. Протоны, отделяющиеся от донора водорода, играют важную роль в процессе акватермолиза. Протоны соединяются с отрицательно заряженными частицами асфальтенов, в результате чего их взаимодействие ослабляется, концентрация свободных радикалов в реакционной системе снижается и, следовательно, протекание реакций коксообразования затрудняется.

В целом, проведение акватермолиза в присутствии муравьиной кислоты способствует значительному снижению вязкости тяжелой нефти. Муравьиная кислота

в процессе акватермолиза под действием высоких температуры и давления образует радикалы, участвующие в реакциях переноса водорода. Донор водорода также играет роль растворителя свободных радикалов высокомолекулярных углеводородов. Скорость протекания реакций уплотнения пропорциональна квадрату концентрации свободных радикалов. Донор водорода уменьшает вероятность протекания реакций соединения радикалов, т. е. ингибирует реакции уплотнения ароматических макромолекул и образования кокса. Кроме того, донор водорода способствует протеканию реакций гидрообессеривания, обеспечивающих снижение содержания смол и асфальтенов и уменьшение вязкости нефти.

Работа выполнена при поддержке Национального фонда естественных наук Китая (проект № 2146002) и в рамках основных национальных проектов в области нефти и газа (проект № 2008ZX05012-001).

The influence of catalytic aquathermolysis of heavy oil with hydrogen donor, namely formic acid, on the viscosity of Liaohe extra-heavy oil is studied. Upon aquathermolysis in the presence of hydrogen donor the paraffinic-naphthenic and aromatic hydrocarbons as well as the C:H ratio of the oil increases, whereas the sulfur, resin, and asphaltene content decreases dramatically. It is shown by thermogravimetric method that upon aquathermolysis in the presence of formic acid a substantial part of the asphaltenes of the heavy oil turns into paraffins. The synergy effect of the catalyst and hydrogen donor is ensured by accelerating aquathermolysis reaction.

Key words: heavy oil, catalyst, hydrogen donor, viscosity reduction, aquathermolysis.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Fan Z. X., Zhao F. L., Wang J. X. et al. Journal of Fuel Chemistry and Technology. 2006. V. 34. N 3. P. 315–318.
- 2. Zhao F. J., Liu Y. J., Zhao T. H. et al. Oilfield Chemistry. 2006. V. 2. N 4. P. 379–384.
- 3. Zhao F. J., Liu Y. J., Zhao G. et al. Chemical Industry and Engineering Progress. 2008. V. 27. N 9. P. 1453-1459.
- 4. Bricker J. C., Nagel C. C., Bhattacharyya C. C. et al. Journal of the American Chemical Society. 1985. V. 107. N 2. P. 377–384.
- 5. Fish R. H., Komlenic J. J. Analytical Chemistry. 1984. V. 56. P. 511.
- 6. Chen Y. L., Wang Y. Q., Wu C. et al. Energy & Fuels. 2008. V. 22. N 3. P. 1501-1508.
- 7. Chen Y. L., Wang Y. Q., Lu J. Y. et al. Fuel. 2009. V. 88. N 8. P. 1426-1434.
- 8. Fan H. F., Liu Y. J., Zhao X. F. et al. Journal of Fuel Chemistry and Technology. 2001. V. 29. P. 430–433.
- 9. *Ovalles C., Vallejos C., Vasquez T. et al.* In: SPE International Thermal Operations and Heavy Oil Symposium, Margarita Island, March 2001. SPE69692.
- 10. Pat. 5105887 (U.S.).
- 11. Ovalles C., Vallejos C., Vasquez T. et al. Petroleum Science and Technology. 2003. V. 21. N 1 and 2. P. 255–274.
- 12. Clark P. D., Hyne J. B., Tyrer J. D. Fuel. 1984. V. 63. N 1. P. 125-128.
- 13. *Hoffman E. J.* Energy Sources. 1989. V. 11. N 4. P. 263–272.
- 14. Chen E. Y., Liu Y. J., Wen S. B. Journal of Daqing Petroleum Institute. 2005. V. 6. N 29. P. 38–39.
- 15. Clark P. D., Hyne J. B. AOSTRA J. Res. 1990. V. 29. N 6. P. 29-39.
- 16. Hyne J. B. Synopsis Report N 50. Aquathermolysis. AOSTRA Contracts N 11103103B/C, 1986.

17. Pat. 4487264 (U.S.).

*А. Г. Ахмадуллина, Р. М. Ахмадуллин, С. И. Агаджанян* Казанский государственный технологический университет

# Нормирование и снижение содержания серы в бензинах и газах

Показано, что действующие нормативно-технические документы на сжиженные газы сырье для получения высокооктановых добавок к бензину — не позволяют контролировать содержание в газах общей серы. С учетом новых требований к топливам по содержанию серы, сделан вывод о необходимости срочного пересмотра нормативно-технических документов на сжиженные углеводородные газы по перечню контролируемых показателей и по нормам на содержание сероводорода, меркаптановой и общей серы.

> Ключевые слова: сжиженные газы, демеркаптанизация, метил-*трет*-бутиловый эфир, автомобильный бензин, содержание серы, гетерогенный катализатор сероочистки.

жесточение требований к содержанию серы в бензине обусловливает повышенные требования к содержанию серы в высокооктановых добавках: метил-трет-бутиловом эфире (МТБЭ), алкилате и полимербензине. Сырьем для синтеза этих добавок является бутан-бутиленовая фракция (ББФ), получаемая на установках каталитического крекинга. Содержание меркаптановой серы в ББФ, полученной при крекинге гидроочищенного вакуумного газойля, составляет 0,01-0,02% мас., а негидроочищенного газойля — 0,03-0,07% мас.

Согласно действующим ТУ 0272-027-00151638-99 для ББФ контролируется показатель «массовая доля сероводорода и меркаптановой серы», определяемый потенциометрическим методом по ГОСТ 22985-90. Для ББФ марки А этот показатель не должен превышать 0,015% мас., а в ББФ марок Б и В — 0,02% мас. Этот показатель и столь высокие нормы были введены в нормативнотехнические документы (НТД) в 1990-е гг. взамен показателя «содержание общей серы» на том основании, что более 95% серы в пропановых и бутановых фракциях находится в виде сероводорода и меркаптанов, а сероочистка

сжиженных газов на большей части НПЗ проводилась в то время с помощью малоэффективного нерегенерируемого щелочного раствора.

В настоящее время ситуация изменилась. Практически на всех НПЗ осуществляется глубокая демеркаптанизация сжиженных газов с помощью регенерируемого щелочного раствора, включающая две стадии:

• экстракцию меркаптанов щелочью

 $RSH + NaOH \rightarrow RSNa + H_2O;$ 

• регенерацию щелочи

 $\begin{array}{l} 2\text{RSNa} + 0.5\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \\ \rightarrow \text{RSSR} \uparrow + 2\text{NaOH}. \end{array}$ 

В процессе регенерации насыщенного меркаптидами щелочного раствора при окислении кислородом воздуха в присутствии фталоцианинового катализатора (гомогенного — Мерокс, ВНИИУС-12 и ДМД-2 или гетерогенного — Демер-ЛУВС) образуются органические дисульфиды, плохо растворимые в щелочи и хорошо растворимые в углеводородах. Щелочь после регенерации тщательно промывают бензином для полного удаления из нее дисульфидов, так как оставшиеся дисульфиды в экстракторе переходят из регенерированной щелочи в очищаемый продукт, повышая содержание в нем общей серы.

Гомогенный катализатор окисления меркаптидов растворен в щелочном растворе и циркулирует вместе с ним из регенератора в экстрактор и обратно. Присутствие катализатора и растворенного кислорода в циркулирующем щелочном растворе приводит к окислению меркаптидов в дисульфиды не только в регенераторе, но и в трубопроводах и экстракторе. Образующиеся вне регенератора дисульфиды приводят к повышению содержания общей серы в очищаемом продукте (ББФ) [1].

В связи с резким ужесточением норм на содержание серы в бензинах и добавках к нему, регенерацию содержащего меркаптиды щелочного раствора целесообразнее осуществлять в присутствии гетерогенного катализатора. Каталитически активные компоненты гетерогенного катализатора процесса Демер-ЛУВС [2] нерастворимы в щелочи и прочно закреплены на полимерном носителе. Это исключает их попадание в циркулирующий шелочной раствор. Как показано в работе [3], окисление меркаптидов в щелочном растворе в отсутствие катализатора практически не протекает.

Зафиксированный в ТУ 0272-027-00151638—99 потенциометрический метод определения содержания серы не позволяет обнаружить содержащиеся в ББФ дисульфиды, которые переходят из ББФ в МТБЭ или полимербензин, повышая содержание в них серы. Согласно ТУ 38.103704—90 и ТУ 2435-412-05742686—98 контроль содержания серы в МТБЭ не предусмотрен.

С аналогичными проблемами сталкиваются и при аналитическом контроле содержания серы в сжиженных газах, применяемых в качестве топлива для коммунально-бытового потребления и моторного топлива. Для демеркаптанизации этих газов также используется регенерируемый раствор щелочи, т. е. при неполной отмывке щелочи от дисульфидов последние могут попадать в газы. Однако согласно новому ГОСТ Р 52087-2003 (как и ранее действовавшему ГОСТ 20448-90) в «газах углеводородных сжиженных топливных» анализируется только суммарное содержание сероводорода и меркаптановой серы по ГОСТ 22985-90 либо хроматографическим методом по ГОСТ Р 50802-95.

Неконтролируемое загрязнение сжиженных газов дисульфидами может вызвать сложности при использовании данных газов в нефтехимии, на автотранспорте и в быту, связанные с «появлением» в топливе жидкого остатка в виде дисульфидного «масла» или с повышенными выбросами оксидов серы при сжигании газов.

Таким образом, действующие НТД на сжиженные газы не обеспечивают объективный контроль их качества. С учетом новых технологий очистки газов и повышенных требований к качеству бензинов необходимо срочно внести в НТД на сжиженные углеводородные газы изменения по перечню контролируемых показателей и по нормам на содержание сероводорода, меркаптановой и общей серы.

Так, в ТУ 0272-027-00151638– 99 необходимо норму по суммарному содержанию сероводорода и меркаптановой серы снизить до не более 5 млн<sup>-1</sup> и ввести показатель «Содержание общей серы» с нормой не более 10 млн<sup>-1</sup>. При содержании в ББФ 14–15% мас. изобутилена, участвующего в синтезе МТБЭ и полимербензина, концентрация дисульфидной серы в продуктах синтеза увеличится в 6–7 раз по сравнению с ее содержанием в ББФ и составит  $\sim$ 50 млн<sup>-1</sup>, что приемлемо для бензина класса 4. Отработанная ББФ, используемая для получения алкилата, после отделения от МТБЭ и отмывки от метанола не содержит дисульфиды.

Дисульфиды, попадающие в МТБЭ и полимербензин, коррозионно не агрессивны. При хранении бензина на воздухе дисульфиды могут замедлять его окисление в результате безрадикального разрушения образующихся пероксидных соединений [4], т. е. дисульфиды являются природными антиоксидантами [5]. В отличие от меркаптанов, дисульфиды улучшают противоизносные свойства топлив [6].

С учетом изложенного, очищать бензин от серы до норм класса 5, т. е. до 10 млн<sup>-1</sup> экономически нецелесообразно. Это сопряжено с неоправданно большими энергетическими и материальными затратами на сероочистку и с увеличением расходов на дорогостоящие синтетические антиокислительные и противоизносные присадки для бензинов класса 5.

It is shown that the currently operating normative-technical documents for liquefied gases — the feedstock for producing high-octane gasoline additive — do not allow control of total sulfur content in gases. In view of the new sulfur content requirements of fuels, it is essential to revise without delay the normative-technical documents for liquefied hydrocarbon gases in terms of list of controllable parameters and in terms of standards for hydrogen sulfide and mercaptan and total sulfur content.

Key words: liquefied gases, demercaptanization, methyl-tert-butyl ether, automobile gasoline, sulfur content, heterogeneous sulfur purification catalyst.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фомин В. А., Вильданов А. Ф., Мазгаров А. М. и др. — Нефтепереработка и нефтехимия. — 1987. — № 12. — С. 14–15.

- 2. Ахмадуллина А. Г., Кижаев Б. В., Нургалиева Г. М. и др. Там же. 1994. № 2. С. 39–41.
- 3. Ахмадуллина А. Г., Кижаев Б. В., Хрущева И. К. и др. Там же. 1993. № 2. С. 19–23.
- 4. *Ингольд К.* Успехи химии. 1964. Т. 3. Вып. 9.
- 5. Любименко В. А., Гришина И. Н., Гизатуллин Р. А. и др. ХТТМ. 2008. № 1. С. 34–35.
- 6. *Митусова Т. Н., Логинов С. А., Полина Е. В. и др.* Там же. 2002. № 3. С. 24.



И. А. Халафова, А. Д. Гусейнова, Ф. М. Поладов, С. Г. Юнусов Азербайджанская государственная нефтяная академия, Институт нефтехимических процессов НАН Азербайджана

# Исследование процесса каталитического облагораживания бензиновой фракции коксования

Исследовано облагораживание бензиновой фракции коксования в реакторе с псевдоожиженным слоем цеолитсодержащего катализатора, направленное на увеличение октанового числа. Показана целесообразность использования продуктов облагораживания смеси бензиновых фракций каталитического крекинга и коксования для получения бензина АИ-93, что позволит решить проблему расширения сырьевых ресурсов для производства высокооктанового неэтилированного бензина.

Ключевые слова: облагораживание бензина, бензиновая фракция коксования, цеолитсодержащий катализатор, псевдоожиженный слой, высокооктановый бензин, неэтилированный бензин.

Ля увеличения глубины переработки нефти используют, в частности, процесс коксования тяжелых нефтяных остатков [1, 2]. Одним из продуктов этого процесса является бензиновая фракция, которая после гидроочистки в смеси с прямогонным бензином направляется на установки риформинга, гидрирования или гидроизомеризации, после чего вовлекается в состав товарного бензина [3].

Бензиновая фракция коксования, характеристики которой представлены ниже, отличается высоким содержанием непредельных, парафиновых (49,2%, в том числе изопарафиновых 30–32%) и низким содержанием ароматических углеводородов, низким октановым числом, т. е. является идеальным сырьем процесса каталитического облагораживания в присутствии цеолитсодержащего катализатора.

725,7
66
°C
56
75
115

ароматические	5
нафтеновые	10
парафиновые	49
Солержание серы. % мас.	0

,2

,4

,2

.2

90%.....140 к.к. .....180 Групповой углеводородный





# Технология

В процессе каталитического облагораживания октановое число повышается благодаря изомеризации и одновременному диспропорционированию непредельных углеводородов в изопарафиновые и ароматические. Причем, чем выше содержание в сырье непредельных углеводородов, тем интенсивнее протекают эти процессы.

Исследования каталитического облагораживания бензиновой фракции коксования проводили в реакторе с псевдоожиженным слоем промышленного цеолитсодержащего катализатора при температуре 400–520°С, объемной скорости 0,5 и 1 ч<sup>-1</sup> [3, 4]. Характеристики катализатора приведены ниже.

Насыпная плотность, кг/м<sup>3</sup>.....761 Индекс активности, % мас.....46 Фракционный состав, мкм.....125 Удельная поверхность Содержание, % мас..... FeO<sub>3</sub>.....0,32 CaO ...... 0,9 Na<sub>2</sub>O.....0,35 редкоземельных элементов ..... 3,2 цеолита типа Ү.....18

Индекс механической прочности, Н/мм......90,4 Прочность на раздавливание, кг/м.....31

Результаты процесса каталитического облагораживания бензиновой фракции коксования при разных температурах и объемной скорости 0,5 и 1 ч<sup>-1</sup> приведены на **рис. 1** и **2** и в **табл. 1**.

Видно, что с повышением температуры от 400 до 520°С при постоянной объемной скорости подачи сырья выход газа увеличивается в 6–7 раз, кокса – в 2,7–2,8 раза, а содержание серы в бензине повышается в 3,7–5,2 раза.



Рис. 2. Зависимость октанового числа бензиновой фракции и степени превращения сырья в процессе каталитического облагораживания от температуры и объемной скорости ( $a - 0.5 \text{ v}^{-1}$ ;  $\delta - 1 \text{ v}^{-1}$ )

#### Таблица 1

Характеристики	Температура, °С						
бензиновой фракции	400	420	440	460	480	500	520
	Объел	иная скор	ость 0,5	$y^{-1}$			
Фракционный состав, °С							
н.к.	45	47	48	49	50	52	50
10%	67	68	68	70	72	72	72
50%	107	108	109	112	113	114	113
90%	150	150	150	150	150	150	150
К.К.	180	180	180	180	180	180	180
<b>Групповой углеводородный</b> состав, % мас.							
непредельные	4,6	4,9	5,3	5,0	4,6	5,0	3,1
ароматические	28,8	30,2	31,4	34,0	35,1	37,5	40,0
нафтеновые	18,2	17,6	16,2	15,1	14,7	14,0	13,2
парафиновые	48,4	47,3	47,1	45,9	45,6	43,5	43,7
Содержание серы, % мас.	0,011	0,013	0,016	0,024	0,044	0,045	0,058
	Объе	емная ско	рость 1	$u^{-1}$			
Фракционный состав, °С							
н.к.	45	46	47	47	48	48	48
10%	70	70	72	73	74	74	75
50%	106	107	108	109	111	113	113
90%	150	150	157	156	155	160	160
К.К.	180	180	180	180	180	180	180
Групповой углеводородный состав, % мас.							
непредельные	8,7	9,1	8,7	8,4	7,5	7,1	6,8
ароматические	24,7	25,3	27,1	30,2	31,7	34,0	35,7
нафтеновые	17,5	17,6	17,8	18,1	18,3	17,7	17,4
парафиновые	49,1	48,0	46,4	43,3	42,5	41,2	40,1
Содержание серы, % мас.	0,014	0,015	0,026	0,045	0,046	0,048	0,052

# Технология

#### Таблица 2

	Содержание в газе, % мас., полученном при объемной скорости и температуре					
Компоненты	0,5	${\rm Y}^{-1}$	1 ч <sup>-1</sup>			
	400°C	500°C	400°C	500°C		
Водород	0,6	1,8	0,5	1,5		
Метан	1,5	11,8	1,4	8,3		
Этан	3,3	6,4	2,8	6,0		
Этилен	2,4	5,5	1,9	5,1		
Пропан	33,7	24,9	30,6	22,1		
Пропилен	6,5	10,1	10,0	17,0		
Изобутан	34,3	25,0	36,1	26,0		
н-Бутан	12,8	11,3	14,1	11,4		
Сумма бутиленов	4,9	3,2	2,6	2,6		

Наиболее полное удаление соединений серы происходит при более низких температурах (400°С). Необходимо отметить, что в результате каталитического облагораживания при этой температуре содержание серы в бензиновой фракции снижается более чем в 10 раз. При уменьшении объемной скорости подачи сырья, т. е. при увеличении продолжительности контактирования сырья и катализатора содержание серы в бензине также снижается.

Продукты облагораживания рекомендуется использовать в качестве бензина марки А-76, либо в качестве добавки к бензинам марки А-72.

Состав газа процесса облагораживания при температурах 400 и 500°С и объемных скоростях 0,5 и 1 ч<sup>-1</sup> представлен в **табл. 2**. Видно, что газ отличается высоким содержанием изобутана (25-36,1%).

Для исследования возможности большего увеличения октанового числа бензиновой фракции коксования проводили совместное каталитическое облагораживание бензиновых фракций каталитического крекинга и коксования в отношении 80,5:19,5 при температуре 490°С, объемной скорости 1 ч<sup>-1</sup> в реакторе с псевдоожиженным слоем цеолитного катализатора. Результаты экспериментов представлены ниже.

Выход, % мас.
газа до C <sub>4</sub>
включительно17,0
в том числе
водорода 0,2
метана1,0
этана 1,2
этилена 1,6
пропана1,0

пропилена
остатка >195°С 4,0
кокса 3,0
Степень превращения
сырья24,0
Характеристики бензиновой
фракции
Фракционный состав, °С
н.к45
10%71
50%114
90%170
к.к
Групповой углеводородный
состав
непредельные
ароматические42,2
нафтеновые14,6
парафиновые33,5
Содержание серы, % мас0,01
Октановое число (по ММ)85

Таким образом, продукт совместного каталитического облагораживания бензиновых фракций каталитического крекинга и коксования, может использоваться для получения высокооктанового бензина АИ-93. Это решит проблему расширения сырьевых ресурсов для получения высокооктанового неэтилированного бензина благодаря использованию низкокачественного сырья.

Upgrading of coking gasoline fraction in a reactor with a fluidized bed of zeolite-containing catalyst with a view to enhancing octane number is studied. Use of products of upgrading of a mixture of catalytically cracked and coking gasoline fractions is shown to be expedient for producing AI-93 high-octane gasoline, which helps solve the problem of expanding raw material resources for production of high-octane unleaded gasoline.

Key words: upgrading of gasoline, coking gasoline fraction, zeolite-containing catalyst, fluidized bed, high-octane gasoline, unleaded gasoline.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Рустамов М. И., Мурадов Н. З., Гусейнова А.Д. В кн.: Тезисы 13-го Мирового нефтяного конгресса, Аргентина, 1991.
- 2. Рустамов М. И., Мирзоева Л. М., Ганбаров Р. Ю. и др. В кн.: Тезисы конференции по экологии, Баку, 1992.
- 3. *Гусейнова А. Д.* Докт. дисс. Баку, 1979.
- 4. *Гусейнова А. Д.* В кн.: Тезисы докладов республиканской конференции по моделированию, оптимизации химических процессов и физической химии, Баку, 1976.



**В. А. Любименко, Н. Н. Петрухина, Б. П. Туманян, И. М. Колесников** РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина

# Термодинамические параметры реакций превращения некоторых компонентов тяжелых нефтей при паротепловом воздействии

Рассмотрен механизм реакций превращения компонентов тяжелых нефтей — гетероатомных соединений и полициклических ароматических углеводородов в условиях паротеплового воздействия на пласт. На основе расчета термодинамических параметров реакций сделан вывод об их осуществимости и преимущественных направлениях превращения компонентов тяжелых нефтей при температуре паротеплового воздействия. Доказана принципиальная возможность протекания реакций гидрогенолиза, гидрирования и гидрокрекинга при наличии в системе доноров водорода — полициклических нафтеноароматических углеводородов и муравьиной кислоты.

> Ключевые слова: тяжелая нефть, природный битум, паротепловое воздействие, парогравитационный дренаж, энергия Гиббса, акватермолиз, гидролиз, донор водорода.

оссия обладает значитель-P ными прогнозными ресурсами природных битумов — по различным данным от 30 до 75 млрд т [1], причем извлекаемые запасы даже при очень низких коэффициентах извлечения превышают 1 млрд т [2]. Более 500 месторождений тяжелых нефтей сосредоточено в Волго-Уральской нефтегазоносной провинции [3]. Суммарные извлекаемые запасы тяжелых нефтей в этой провинции составляют свыше 660 млн т. Необходимо отметить, что большая часть (97%) этих нефтей являются высокосернистыми.

Невозможность разработки указанных месторождений традиционными методами обусловливает актуальность поиска новых экономически эффективных методов извлечения тяжелых нефтей и природных битумов. Широко изучено и применяется паротепловое воздействие (ПТВ) на пласт: циклическое, площадное, парогравитационный дренаж [4]. Закачиваемый в пласт водяной пар является не только эффективным теплоносителем и вытесняющим агентом, но также приводит к химическим превращениям нефтяного сырья. Это подтверждается сравнительными исследованиями физико-химических характеристик нативной нефти и добытой с применением ПТВ [5]: данные образцы различаются плотностью, фракционным и групповым составом, ИКС-характеристиками, содержанием гетероатомов.

При моделировании ПТВ в проточном реакторе [6] было показано, в частности, преобразование смолисто-асфальтеновых компонентов с увеличением содержания масел в преобразованном сырье. Моделирование гидротермальных превращений асфальтенов природного битума в среде водорода и водяного пара позволило обнаружить значительное увеличение радикального парамагнетизма [7]. Содержание в водной фазе продуктов реакции углеводородов и кислородсодержащих соединений, а также перераспределение групповых составляющих природного битума при гидротермальных превращениях позволяет предположить, что деструкция асфальтенов протекает по алкильным заместителям, содержащим связи углерод-гетероатом [6-8]. Это подтверждается несколько меньшими значениями энергий связей С-S и С-О в сульфидах и простых эфирах, чем связи С-С [9].

В работах [10, 11] по моделированию ПТВ обнаружено резкое возрастание объема выделяющихся диоксида углерода и сероводорода при температуре выше 200°С. Предполагается, что сероводород образуется при термическом разложении сераорганических соединений, взаимодействии серы с парафинами с образованием меркаптанов и деструкцией последних. Выявлено каталитическое действие водяного пара на генерацию диоксида углерода. О каталитическом влиянии воды на превращения органических соединений сообщается и в работе [12]. С увеличением температуры растворимость органических соединений в воде возрастает и, кроме того, при 250°С отрицательный логарифм ионного произведения воды равен 11 (при 20°С - 14). Поэтому с повышением температуры вода становится одновременно более сильной кислотой и более сильным основанием, катализируя реакции гидролиза некоторых гетероатомных соеди-

нений. Как показано в работе [13], вода при ПТВ может являться не только катализатором, но и реагентом. Анализ продуктов превращения тиофана и тиофена в условиях термолиза в среде водяного пара [13] показал относительно высокое содержание оксидов углерода в газе реакции, хотя, очевидно, исходные соединения серы кислород не содержат, т. е. вода является единственным источником кислорода в системе.

Обобщая вышеизложенное, можно предположить, что при ПТВ могут протекать реакции термического крекинга углеводородов и гетероатомных компонентов, высокотемпературного гидролиза (акватермолиза) гетероатомных соединений [14], уплотнения, переноса водорода — дегидрирования одних соединений при одновременном насыщении и гидрогенолизе других. Представляет интерес определение термодинамической возможности протекания указанных реакций превращения некоторых компонентов тяжелых нефтей при температурах, характерных для ПТВ. С этой целью методом РМ6 с использованием программного пакета МОРАС 2007 рассчитывали термодинамические параметры ( $\Delta_f H_T^\circ$  и  $S_T^\circ$ ) участников реакций, рассматриваемых в качестве модельных соединений тяжелых нефтей, и вычисляли изменение энергии Гиббса реакций по уравнению  $\Delta_r G_T^\circ = \Delta_r H_T^\circ - T \Delta_r S_T^\circ$ .

**Превращения сераорганических соединений**. Гидролиз связей углерод—гетероатом обусловлен частичным отрицательным зарядом на гетероатоме, т. е. его способностью присоединять протон, поэтому гидролиз усиливается в кислой среде. Можно предположить следующий механизм высокотемпературного гидролиза циклогексилфенилсульфида [15]:



или сокращенно

$$-S - + HOH + HOH + OH (1)$$

TIC

$$(2)$$

Для циклических сульфидов, в частности для тиофана, в работе [13] предложена следующая цепочка превращений:

$$S \xrightarrow{H^{+}} H^{+} \xrightarrow{H_{2}O} HSCH_{2}CH_{2}CH_{2}OH \longrightarrow H_{2}S + CH_{2}=CHCH_{2}CH_{2}OH$$

$$CH_{3}CH_{2}CH_{2}COH \xrightarrow{H_{2}OH} CH_{3}CH_{2}CH_{3} + CO$$

$$(3)$$

С целью проверки осуществимости цепочки превращений термодинамические параметры рассчитывали для первой стадии:

$$+ H_2O \longrightarrow HSCH_2CH_2CH_2OH$$
(4)

Так как образующийся при ПТВ сероводород является слабой кислотой, он способен протонировать гетероатомные соединения нефти и инициировать их гидролиз, т. е. возможны автокаталитические реакции под действием H<sub>2</sub>S [13].

Представленные выше исходные реагенты могут являться частью молекул смол и структур асфальтенов. Для модели молекулы смолистого вещества можно записать следующую реакцию акватермолиза по связи C–S:



Как видно, деструкция связей C–S может приводить к отрыву отдельных фрагментов от частиц смол и асфальтенов. Следует обратить внимание на тот факт, что цепочки, содержащие гетероатомы, связывают ароматические «пластины» в «пачки» асфальтенов [16]. При деструкции связей углерод—гетероатом, наряду с изменением группового и фракционного состава, может происходить преобразование структуры асфальтеновых частиц, обусловливающее, в свою очередь, изменение реологических характеристик сырья.

Очевидно, при температуре 200–350°С будут протекать и реакции термического крекинга серосодержащих соединений с образованием сероводорода, углеводородов, продуктов уплотнения:

$$C_6H_{13} - S - C_6H_{13} \rightarrow H_2S + 2C_6H_{12}.$$
 (6)

В некоторых работах, в частности [17, 18] предлагается использовать доноры водорода для интенсификации превращений компонентов тяжелых нефтей при ПТВ. Наиболее распространенным донором водорода является тетралин, способный к дегидрированию с выделением «активного» водорода:

$$\longrightarrow 2H_2 + () (7)$$

Разложение муравьиной кислоты также может служить источником водорода:

$$\text{HCOOH} \to \text{H}_2 + \text{CO}_2. \tag{8}$$

Однако по данным [19] в газовой фазе муравьиная кислота подвергается разложению по реакции:

$$\text{HCOOH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}.$$
 (9)

В жидкой же фазе формируются комплексы муравьиной кислоты с водой, разлагающиеся до водорода и диоксида углерода; вода катализирует эту реакцию, скорость разложения кислоты зависит от концентрации воды [19]. Еще одним источником водорода в системе может служить реакция взаимодействия водяного пара с оксидом углерода — продуктом декарбоксилирования кислородсодержащих органических соединений:

$$\mathrm{CO} + \mathrm{H}_2\mathrm{O} \to \mathrm{CO}_2 + \mathrm{H}_2. \tag{10}$$

Для установления термодинамической осуществимости протекания реакций (7)–(10), которые могут служить источниками водорода в продуктивном пласте, рассчитывали их  $\Delta_r G_T^{\circ}$  (**рис. 1**). Как видно, дегидрирование тетралина возможно при температуре выше 337°С, обе реакции разложения муравьиной кислоты, а также реакция (10) возможны при температуре ПТВ.

Можно записать реакцию гидрогенолиза тиофана в присутствии тетралина в качестве донора водорода:

$$+ \bigcirc \bigcirc + H_2 S + C_4 H_{10}$$
(11)



При распаде муравьиной кислоты на ионы H<sup>+</sup> и HCOO<sup>-</sup> последние будут взаимодействовать с сераорганическими соединениями по схеме [20]:



или в сокращенном виде

$$+ HCOOH \rightarrow CO_2 + + (12)$$

SH

Аналогичная реакция для тиофана:

 $+ 2\text{HCOOH} \rightarrow 2\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S} + \text{C}_4\text{H}_{10}.$ (13)

Результаты расчета энергии Гиббса реакций (1)-(6) и (11)-(13) при разных температурах представлены на рис. 2, а. Положительные значения  $\Delta_r G_r^{\circ}$  реакций (1) и (2) гидролиза циклогексилфенилсульфида свидетельствуют о протекании этих реакций с низким выходом продуктов; равновесие смещено в сторону исходных реагентов. Реакция (1) несколько более вероятна, чем реакция (2). В то же время, разложение циклогексилфенилсульфида до тиофенола и циклопентена (3) возможно при температуре выше 227°С. Гидролиз связи С-S в модельном смолистом соединении (5) термодинамически осуществим во всем интервале температур ПТВ, следовательно, возможно преобразование смол и асфальтенов с отрывом боковых фрагментов и образованием углеводородов и гетероатомных компонентов меньшей молекулярной массы. Рассчитанные значения  $\Delta_r G_T^*$  для первой стадии превращения тиофана (4) положительны, что свидетельствует о невозможности протекания этой реакции в условиях ПТВ. Из сопоставления реакций (1), (4) и (5) видно, что с усложнением структуры и увеличением молекулярной массы сераорганического соединения вероятность протекания

реакций гидролиза возрастает. Гидролиз с раскрытием цикла, напротив, крайне маловероятен.

Как показывают расчеты, термический распад дигексилсульфида (6) возможен при температуре не ниже 227°С. Интересно отметить, что реакции (12) и (13) гидролиза соединений серы в присутствии муравьиной кислоты могут протекать во всем исследуемом интервале температур, а реакция гидрогенолиза тиофана в присутствии тетралина (11) при температуре выше 120°С, т. е. также возможна при ПТВ.

Следует обратить внимание на то, что тетралин в данной работе рассматривается как один



Гис. 2. зависимость изменения энергии Гиббса реакций преобразования компонентов тяжелых нефтей при ПТВ от температуры: *a* сераорганических соединений; *б* — кислород- и азоторганических соединений; *в* — ПЦА (цифры на прямых соответствуют номерам реакций в тексте)

из полициклических нафтеноароматических углеводородов нефти, проявляющих донорно-водородные свойства. Таким образом, при ПТВ будет иметь место перенос водорода от этих углеводородов к другим компонентам, в частности гетероатомным, и гидрогенолиз последних.

**Превращения кислород- и азотсодержащих органических соединений**. В структуре смол и асфальтенов содержатся группы R–O–R', гидролиз которых, вероятно, будет происходить с образованием фенолов [20]:



Для модели молекулы смолистого вещества, рассмотренного выше, можно записать две реакции гидролиза, протекающие с разрывом только связи С–О алифатического эфира и связей С–О как алифатического, так и циклического эфира:



Аналогично реакциям (1) и (3) можно составить реакции гидролиза и распада фенилциклогексиламина [15]:



В присутствии муравьиной кислоты можно предположить образование анилина и циклогексана:

$$\underbrace{ -N - \underbrace{ }_{H}^{NH_{2}} + HCOOH \longrightarrow CO_{2} + \underbrace{ }_{H}^{NH_{2}} + \underbrace{ }_{H}^{NH_{2}}$$
 (19)

Результаты расчета изменения энергии Гиббса реакций (14)–(19) при разных температурах представлены на **рис. 2**, *б*. Видно, что рассмотренные реакции гидролиза кислородсодержащих соединений возможны во всем интервале температур ПТВ. Таким образом, реакции гидролиза связей С–О будут протекать с большей конверсией, чем реакции гидролиза связей С–S. Гидролиз фенилциклогексиламина по реакции (17) возможен лишь при 230°С и выше, а его разложение по реакции (18) — при температуре выше 130°С. Превращение азотсодержащих соединений в присутствии муравьиной кислоты, как и серосодержащих соединений, термодинамически возможно во всем исследованном интервале температур.

Превращения полициклических ароматических углеводородов (ПЦА). Расчет термодинамических характеристик реакций превращения ПЦА в условиях ПТВ представляет интерес с точки зрения определения наиболее вероятных путей их превращения: уплотнения, гидрирования, перераспределения водорода, разрыва связей С–С, соединяющих кольца. Последняя реакция позволяет судить о возможности отрыва ароматических фрагментов от смол и асфальтенов в результате деструкции связи С–С, а не углерод–гетероатом, как было показано ранее. Рассмотрим реакции превращения тринафтила.

Уплотнение:



Гидрогенолиз в присутствии доноров водорода:



Для фенантрена возможно предположить протекание реакции гидрогенолиза при наличии в системе доноров водорода:



Результаты расчета энергии Гиббса реакций (20)-(24) при разных температурах представлены на рис. 2, в. Вполне предсказуемо, что реакция уплотнения (20) с термодинамической точки зрения может протекать во всем исследованном интервале температур. Реакции гидрогенолиза ПЦА в присутствии муравьиной кислоты как донора водорода могут также протекать во всем интервале температур ПТВ. Однако то же самое нельзя сказать о полициклических нафтеноароматических донорах водорода. Так, реакция (21) перераспределения водорода от тетралина к тринафтилу возможна при температуре выше 227°С, а реакция (24) перераспределения водорода от тетралина к фенантрену — вовсе невозможна.

По результатам проведенных расчетов можно заключить, что при извлечении тяжелых нефтей и природных битумов паротепловым методом наиболее вероятны следующие химические превращения:

• гидролиз эфирных, сульфидных и аминовых «мостиков» с отрывом более низкомолекулярных фрагментов: парафиновых, ароматических, гетероатомных;

• термический крекинг гетероатомных компонентов и ПЦА, в том числе с образованием газов, более низкомолекулярных компонентов и продуктов уплотнения;

 перераспределение водорода от полициклических нафтеноароматических углеводородов к сераорганическим соединениям и ПЦА с образованием соответственно сероводорода и более низкомолекулярных продуктов;

• гидрогенолиз гетероатомных соединений и гидрокрекинг ПЦА с участием водорода, образующегося в реакции конверсии оксида углерода водяным паром.

В случае использования муравьиной кислоты в качестве донорно-водородной добавки возможны также гидролиз азот- и серосодержащих соединений, гидрокрекинг и гидрирование ПЦА.

The mechanism of the reactions of conversion of heavy oil components, viz., heteroatomic compounds and polycyclic aromatic hydrocarbons, under conditions of steam and thermal action on the oil reservoir is studied. Based on the calculation of the thermodynamic parameters of the reactions, conclusions are drawn regarding the feasibility of the reactions and the primary directions of conversion of heavy oil components at the steam and thermal action temperature. The possibility, in principle, of occurrence of hydrogenolysis, hydrogenation, and hydrocracking in the presence of such hydrogen donors as polycyclic naphthenic-aromatic hydrocarbons and formic acid in the reaction system is demonstrated.

> Key words: heavy oil, native asphalts, steam and thermal action, steam and gravity drainage, Gibbs energy, aquathermolysis, hydrolysis, hydrogen donor.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Муслимов Р. Х., Романов Г. В., Каюкова Г. П. и др. ЭКО. 2012. № 1. С. 35–40.
- 2. *Якуцени В. П., Белонин М. Д., Грибков В. В.* Геология нефти и газа. 1994. № 12. С. 35–39.
- 3. *Макаревич В. Н., Искрицкая Н. И., Богословский С. А.* Нефтегазовая геология. Теория и практика. 2010. Т. 5. № 2.
- 4. Байбаков Н. К., Гарушев А. Р. Тепловые методы разработки нефтяных месторождений. М.: Недра, 1988. 343 с.
- 5. Каюкова Г. П., Курбский Г. П., Лифанова Е. В. и др. Нефтехимия. 1993. Т. 33. № 1. С. 19–29.
- 6. *Антипенко В. Р., Голубина О. А.* Известия Томского политехнического университета. 2006. Т. 309. № 2. С. 174–179.
- 7. **Киямова А. М., Каюкова Г. П., Морозов В. И. и др**. Технологии нефти и газа. 2007. № 1. С. 40–47.
- 8. Каюкова Г. П., Киямова А. М., Нигмедзянова Л. З. и др. Нефтехимия. 2007. Т. 47. № 5. С. 349-361.
- 9. *Гурвич Л. В., Карачевцев Г. В., Кондратьев В. Н. и др*. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. М.: Наука, 1974. 351 с.
- 10. *Рузин Л. М., Плешкова О. Е., Коновалова Л. В.* Нефтяное хозяйство. 1990. –№ 11. С. 59–62.
- 11. *Рузин Л. М., Коновалова Л. В., Петухов А. В.* Геология нефти и газа. 1988. № 7. С. 43–46.
- 12. Yuanqing Wang, Yanling Chen, Jing He et al. Energy & Fuels. 2010. V. 24. P. 1502–1510.
- 13. Clark P. D., Hyne J. B., Tyrer J. D. Fuel. 1983. V. 62. P. 959-962.
- Hyne J. B., Greidanus J. W., Tyrer J. D. et al. In: 2nd International Conference «The Future of Heavy Crude and Tar Sands», Caracas, Venezuela, 7–17 February 1982. – New York: McGraw Hill, 1984. – P. 404–411.
- 15. Katritzky A. R., Allin S. M. Acc. Chem. Res. 1996. V. 29. P. 399–406.
- 16. *Рябов В. Д*. Химия нефти и газа. М.: Техника, 2004. 288 с.
- 17. Yongjian Liu, Hongfu Fan. Energy & Fuels. -2002. V. 16. P. 842-846.
- 18. Ovalles C., Rodriguez H. Journal of Canadian Petroleum Technology. 2008. V. 47. N 1. P. 43–51.
- 19. Jianli Yu, Savage P. E. Ind. Eng. Chem. Res. 1998. V. 37. P. 2-10.
- 20. Katritzky A. R., Nichols D. A., Siskin M. et al. Chem Rev. 2001. V. 101. N 4. P. 837-892.

# -Вниманию специалистов!

#### И. М. Колесников

#### КАТАЛИЗ И ПРОИЗВОДСТВО КАТАЛИЗАТОРОВ

В книге изложены теория и практика изучения, подбора и производства катализаторов. Приведены методы и технологии синтеза катализаторов на лабораторном и промышленном уровне. Представлены основы теорий гомогенного и гетерогенного катализа. Значительное внимание уделено проблемам подбора и оптимизации состава катализаторов. Подробно излагаются ранние теории катализа и синтеза катализаторов.

Специальный раздел посвящен физико-химическим свойствам катализаторов, способам производства носителей, катализаторов и контроля их качества, управления производством на катализаторных фабриках.

Представлены технологические схемы производства наиболее распространенных в промышленности носителей и катализаторов.

Книга адресована широкому кругу инженерно-технических работников промышленных предприятий, научноисследовательских и проектных организаций.

#### М.: Издательство «Техника», 2004. — 450 с.

**Д. В. Дудкин, М. Г. Кульков, Е. Н. Шестакова, А. А. Якубенок, А. А. Новиков** ГОУ ВПО Югорский государственный университет

# Переработка нефтяных остатков в условиях механохимического воздействия

Исследована возможность переработки тяжелых нефтяных остатков в условиях механохимического воздействия. Показано, что процессы деструкции и конденсации углеводородов протекают в равной степени. Деструкции подвержены н-парафины  $C_6 - C_{16}$ , процессы конденсации связаны с алкилированием ароматических углеводородов продуктами деструкции парафинов. В процессе механохимической деструкции парафинов происходит накопление парафинов  $C_{162}$ .

Ключевые слова: нефть, крекинг, деструкция, конденсация, парафины, ароматические углеводороды, тяжелые нефтяные остатки, мазут, механохимия.

овышение глубины переработки нефти свыше 75-80% сопряжено с чрезмерным увеличением энергозатрат, что снижает рентабельность переработки. Увеличение полноты переработки нефти направлено на более полное вовлечение в переработку тяжелых нефтяных остатков. В настоящее время термический крекинг мазута является устаревшим процессом. Рациональное природопользование требует разработки принципиально нового подхода к переработке тяжелых нефтяных остатков. В этой связи большой практический интерес представляет механохимический метод переработки тяжелых нефтяных остатков.

Цели данной работы:

 изучение влияния условий на процесс механокрекинга нефти;

 исследование изменения химического состава нефти при механохимическом воздействии;

• выявление основных закономерностей химизма процесса механокрекинга.

В качестве сырья использовали нефтяной остаток с температурой начала кипения 300°С. Механохимическое воздействие осуществляли в трибореакторе — планетарной мельнице АГО-3. Степень заполнения помольной камеры составляла 25%. В качестве мелящих тел использовали металлические шары диаметром 10 мм, изготовленные из углеродистой стали марки ШХ. Катализатором служил оксид алюминия марки Х.Ч. В процессе механического воздействия реактор термостатировали.

При исследовании влияния условий механохимического воздействия — его продолжительности и количества оксида алюминия — на процесс деструкции компонентов тяжелого нефтяного остатка в качестве критерия протекания процесса принимали суммарный выход фракции н.к.— 300°С, полученной разгонкой по Энглеру.

Было установлено, что оптимальная концентрация катализатора составляет 4% мас. на сырье или 41,6·10<sup>-3</sup> г/г сырья (**табл. 1**).

Зависимость выхода светлых фракций от продолжительности механохимического воздействия (табл. 2) имеет максимум при 400 с. Можно предположить, что наличие экстремума связано с тем, что в процессе механохимического воздействия в реакторе протекают два сопряженных процесса — деструкция и конденсация. Увеличение продолжительности механохимического воздействия свыше 400 с приводит к увеличению доли процессов конденсации, что отрицательно сказывается на выходе светлых дистиллятов.

Для дальнейших исследований были выбраны продолжительность механохимического воздействия 400 с и концентрация оксида алюминия 4% мас., являющиеся оптимальными. В результате 25 экспериментов, проведенных при указанных условиях, были получены продукты деструкции, которые стали предметом дальнейших исследований. Методом

Таблица і	l
-----------	---

Macca Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Γ*	Выход фракции н.к300°С, мл		
2,5	27		
7,5	31		
10,0	37,5		
12,5	29		
15,0	32		
25,0	34		
30,0	32		
45,0	33		
Примечание. Масса исходного сырья — 240 г			

Таблица	2
---------	---

Продолжительность механохимического воздействия, с*	<b>Выход фракции н.к.—300°С</b> , мл		
100	24		
200	26		
300	27		
400	28		
500	27		
Примечание. Масса исходного сырья — 240 г.			



Рис. 1. Зависимость объема фракции от средней температуры выкипания исходной нефти (кривая 1) и нефти после механокрекинга (кривая 2)



Энглера проводили разгонку исходной нефти и нефти после механокрекинга (рис. 1). Видно, что механохимическое воздействие приводит к увеличению в нефти объемной доли светлых дистиллятов. Более низкая температура начала кипения продуктов свидетельствуют об образовании в процессе механохимического воздействия углеводородов с меньшими молекулярными массами, чем у углеводородов сырья. Наиболее заметно образование в процессе механокрекинга углеводородов с температурами кипения 250-300°C.

Кривые истинных температур кипения (ИТК) нефтяного остат-

ка (**рис. 2**) свидетельствуют о том, что с увеличением температуры выкипания исходное и механохимически обработанное сырье начинают сильнее различаться по выходу фракций. Можно предположить, что наиболее заметные изменения характерны для высококипящих фракций. Эти изменения вызваны процессами конденсации, поэтому отрицательно сказываются на выходе светлых фракций.

На основании физикохимических характеристик исходной и подвергнутой механокрекингу нефти (табл. 3), кривых ИТК (см. рис. 2) по модифицированной формуле Воинова

$$M = a_1 + a_2 t_{\text{cp},\text{MI}} + a_3 t_{\text{cp},\text{MI}}^2$$

(где  $a_1 = 59,423; a_2 = 0,362; a_3 =$ 0,00079; *t*<sub>ср.мл</sub> — средняя температура кипения фракции), рассчитывали молекулярные массы М фракций. Анализ молекулярных масс показывает, что процессы деструкции затрагивают лишь фракцию с температурой кипения 165-190°С, в состав которой входят н-парафины: декан и ундекан. Молекулярные массы остальных фракций не изменяются. Таким образом, можно предположить, что механокрекингу подвержены лишь фракции с низкими температурами кипения. Изменение фракционного состава более высококипящих фракций очевидно, связано с побочными процессами конденсации.

Анализ содержания в продуктах механокрекинга парафинов показал, что при механокрекинге происходит увеличение общего содержания парафинов с длиной цепи более 30 атомов углерода. Это доказывает протекание процессов конденсации алифатических углеводородов. Так, содер-

Таблица	3
---------	---

Vanaumanuu	Нефти				
Ларактеристики	исходной	после механокрекинга			
Плотность, кг/м <sup>3</sup> , при температуре, °С					
20	905,77	941,59			
50	885,34	920,59			
Вязкость, мм <sup>2</sup> /с, при температуре, °С					
20	144,7515	610,6237			
50	23,8376	29,0428			
Содержание воды, % мас.	0,0226	0,0798			



жание парафинов  $C_{30+}$  в исходном сырье составляло 4,52% мас., а в продуктах механокрекинга — 5,56% мас.

Анализ ИК-спектра нефти после механохимического воздействия (**рис. 3**) позволяет выявить следующие основные превращения углеводородов:

• алкилирование ароматических соединений;

• деструкция парафинов;

• дегидрирование алкилбензолов при α-атоме углерода;

• взаимодействие пероксидных радикалов, формирующихся из воды, с ароматическим кольцом с образованием фенольных групп.

Для более глубокого понимания химизма процесса проводили хроматографический анализ продуктов механокрекинга. Было выявлено незначительное (на 0,3% мас.) уменьшение содержания н-парафинов при механохимическом воздействии (табл. 4). Изменения содержания отдельных парафинов не одинаковы. Так, содержание парафинов С<sub>6</sub>-С<sub>16</sub> уменьшается, а содержание парафинов с более длинной цепью увеличивается. Иными словами, деструкции подвержены низкомолекулярные парафины, тогда как более высокомолекулярные парафины образуются в процессе механохимического воздействия. Тем не менее, деструкция парафинов преобладает над процессами конденсации.

Брутто-		Время удер-	Содерж	ание в нефти, %	
формула	Название	живания, мин	исходной	механохимически обработанной	
	H	-Парафины			
$C_{6}H_{14}$	Гексан	2,897	0,162	0,149	
$C_{7}H_{16}$	Гептан	5,319	0,008	0,006	
$C_{8}H_{18}$	Октан	9,147	0,005	0,004	
$C_{9}H_{20}$	Нонан	13,218	0,017	0,012	
$C_{10}H_{22}$	Декан	17,019	0,114	0,093	
$C_{11}H_{24}$	Ундекан	20,522	0,323	0,279	
$C_{12}H_{26}$	Додекан	23,779	0,456	0,443	
$C_{13}H_{28}$	Тридекан	26,794	0,566	0,525	
$C_{14}H_{30}$	Тетрадекан	29,630	0,780	0,587	
$C_{15}H_{32}$	Пентадекан	32,291	0,771	0,718	
$C_{16}H_{34}$	Гексадекан	34,802	0,602	0,643	
$C_{17}H_{36}$	Гептадекан	37,180	0,552	0,571	
$C_{18}H_{38}$	Октадекан	39,433	0,493	0,481	
$C_{19}H_{40}$	Нанодекан	41,583	0,458	0,471	
$C_{20}H_{42}$	Эйкозан	43,632	0,415	0,416	
$C_{21}H_{44}$	Генэйкозан	45,576	0,358	0,342	
$C_{22}H_{46}$	Докозан	47,448	0,367	0,359	
$C_{23}H_{48}$	Трикозан	49,228	0,299	0,289	
$C_{24}H_{50}$	Тетракозан	50,937	0,296	0,272	
$C_{25}H_{52}$	Пентакозан	52,583	0,235	0,222	
$C_{26}H_{54}$	Гексакозан	54,171	0,241	0,238	
$C_{27}H_{56}$	Гептакозан	55,705	0,181	0,170	
$C_{28}H_{58}$	Октакозан	57,156	0,131	0,125	
$C_{29}H_{60}$	Нанокозан	58,619	0,125	0,176	
$C_{30}H_{62}$	Триаконтан	60,030	0,109	0,131	
$C_{31}H_{64}$	Гентриаконтан	61,622	0,069	0,083	
$C_{32}H_{68}$	Дотриаконтан	63,453	0,049	0,064	
$C_{33}H_{70}$	Тритриаконтан	65,520	0,044	0,045	
$C_{34}H_{72}$	Тетратриаконтан	68,003	0,055	0,063	
Сумма			8,282	7,981	
	Ароматич	еские углеводоро	оды		
$C_8 H_{10}$	м-Ксилол	6,82	0,002	0,004	
$C_8 H_{10}$	<i>n</i> -Ксилол	7,25	0,008	0,013	
$C_8 H_{10}$	о-Ксилол	8,08	0,005	0,008	
$C_9H_{13}$	1,2-Метилэтилбензол	10,75	0,005	0,018	
$C_{10}H_{22}$	1,2,4-Триметилбензол	11,39	0,018	0,027	
$C_{11}H_{24}$	1,2,5-Триметилнафталин	11,96	0,007	0,011	
$C_{12}H_{26}$	1,3,5-Триметилнафталин	12,52	0,006	0,023	
$C_{9}H_{15}$	1,3-Диэтилбензол	13,92	0,003	0,004	
C <sub>9</sub> H <sub>15</sub>	1,2-Диэтилбензол 1,4-Диэтилбензол	14,02	0,008	0,007	
C15H8	Нафталин	18,51	0,054	0,116	
$C_{11}H_{10}$	2-Метилнафталин	21,88	0,370	0,599	
$C_{11}H_{10}$	1-Метилнафталин	22,34	0,105	0,169	
$C_{12}H_{12}$	1,2-Диметилнафталин	24,66	0,409	0,668	
$C_{12}H_{12}$	1,6-Диметилнафталин	24,96	0,043	0,074	
$C_{12}H_{12}$	2,6-Диметилнафталин	25,34	0,049	0,067	
$C_{12}H_{12}$	1,4-Диметилнафталин	25,54	0,003	0,062	
$C_{12}H_{12}$	1,3-Диметилнафталин	25,89	_	0,064	
$C_{12}H_{12}$	1,8-Диметилнафталин	25,97	0,099	0,160	
$C_{12}H_{12}$	1,/-диметилнафталин	20,27	0,105	0,1/8	

В процессе механохимического воздействия относительное увеличение содержания ароматических углеводородов составляет 43% (см. табл. 4). Интенсивно протекают реакции алкилирования ароматических углеводородов. На примере нафталина можно отметить, что алкилирование идет в любые положения. Преимущественно образуются дизамещенные производные бензола и нафталина. Можно предположить, что алкилирование является свободнорадикальным процессом.

Проведенные исследования позволяют сделать следующие выводы:

• при механохимическом воз-

действии в жидкой фазе в присутствии оксида алюминия превращению подвержены все компоненты нефти;

 процессы деструкции затрагивают лишь фракцию 165– 190°С;

• процессы конденсации приводят к образованию парафинов  $C_{_{30+}}$ .

The possibility of heavy oil resid processing under conditions of mechanochemical action is explored. It is shown that hydrocarbon destruction and condensation processes occur in equal measure. The n-paraffins  $C_6 - C_{16}$  are submitted to destruction, and condensation processes are associated with alkylation of aromatic hydrocarbons by paraffin destruction products.  $C_{16+}$  paraffins are formed upon mechanochemical destruction of paraffins.

Key words: oil, cracking, destruction, condensation, paraffins, aromatic hydrocarbons, heavy oil resids, residual fuel oil, mechanochemistry.

# -Вниманию авторов!

# Требования к оформлению и представлению материалов для публикации

**1.** К статье должны быть приложены реферат (не более 10 строк) на русском и английском языках и список ключевых слов.

2. Объем статьи не должен превышать 10 страниц, включая таблицы, список литературы и подрисуночные подписи.

**3.** Материалы для публикации должны быть представлены в двух видах: текст, набранный в программе Microsoft Word на листах формата A4, распечатанный на принтере; дискета или компакт-диск с тем же текстом (файлы формата DOC или RTF), можно также прислать статью по электронной почте. Рисунки представляются в формате EPS или TIFF (300 dpi, CMYK или grayscale), за исключением рисунков, сделанных в программах Microsoft Office (Excel, Visio, PowerPoint и т. д.), которые представляются в оригинале.

**4.** Текст статьи должен быть распечатан в двух экземплярах через два интервала на белой бумаге формата A4. Слева необходимо оставлять поля шириной 4–5 см. Страницы должны быть пронумерованы.

**5.** Графическая информация представляется в черно-белом цвете (за исключением фотографий). Дублирование данных в тексте, таблицах и графиках недопустимо.

**6.** Графический материал должен быть выполнен четко, в формате, обеспечивающем ясность всех деталей. Обозначение осей координат, цифры и буквы должны быть ясными и четкими. Необходимо обеспечить полное соответствие текста, подписей к рисункам и надписей на них.

**7.** Простые формулы следует набирать как обычный текст, более сложные — с использованием редактора формул программы MS Word. Нумеровать нужно формулы, на которые имеются ссылки в тексте. В то же время нежелательно набирать формулы или величины, располагающиеся среди текста, с помощью редактора формул.

8. При выборе единиц измерения необходимо придерживаться международной системы единиц СИ.

**9.** Список литературы приводится в конце рукописи на отдельном листе, в тексте указываются только номера ссылок в квадратных скобках, например [2]. Оформление библиографии должно соответствовать ГОСТ 7.1–76.

10. В начале статьи нужно указать полное название учреждения, в котором выполнена работа. Статья должна быть подписана всеми авторами.

11. К статье должны быть приложены следующие сведения: фамилия, имя и отчество (полностью), место работы, а также полный почтовый адрес (с индексом), адрес e-mail и номера телефонов каждого автора, нужно указать также адрес для переписки и контактный телефон.

#### Ю. В. Поконова

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)

# Получение адсорбентов из нитрованных асфальтитов

По существующей промышленной технологии из нитрованных асфальтитов получены углеродные адсорбенты с механической прочностью 90–93% и объемом микропор 0,16–0,3 см<sup>3</sup>/см<sup>3</sup>. Среднеобгарные образцы по сравнению с промышленным углем марки с КАД-йодный при извлечении золота и серебра из многокомпонентных полиметаллических растворов характеризуются большей селективностью, а также большей сорбционной способностью при сорбции мышьяка из сточных вод.

Ключевые слова: тонкопористые углеродные адсорбенты, адсорбенты для селективного извлечения благородных металлов, нитрованные асфальтиты.

В предыдущих исследованиях [1-3] была показана возможность получения высококачественных углеродных адсорбентов введением в шихту вместе с каменным углем или без него химически модифицированных асфальтитов. Продолжая эти исследования, рассматривали нитрованные асфальтиты. Технология нитрования хорошо известна в промышленности.

Использовали асфальтит, выделенный деасфальтизацией бензином гудрона арланской нефти. Асфальтит имел следующие характеристики: плотность 1154 кг/м<sup>3</sup>, температура размягчения 178°С, содержание (% мас.): масел — 12,6, смол — 8, асфальтенов — 79.4.

Нитрование проводили концентрированной азотной кислотой при 75-78°С в течение 5 ч. Полученный продукт промывали до нейтральной реакции и высушивали. Методом спектрометрии на приборе UR-20 определяли наличие функциональных групп в продукте. Для этого использовали таблетки, спрессованные с бромидом калия. На ИК-спектрах наиболее интенсивная полоса в области 1700 см<sup>-1</sup> соответствует карбонильной группе; полосы в области 1545 и 1640 см<sup>-1</sup> относятся к группам С-NO<sub>2</sub>. В спектрах имеются полосы поглощения,

относящиеся к группам =CH<sub>2</sub> и -CH<sub>3</sub>; полоса меньшей интенсивности в области 1640 см<sup>-1</sup> соответствует ароматическим нитросоединениям, в области 850 см<sup>-1</sup> — алифатическим нитросоединениям. Имеются также все полосы поглощения, соответствующие эфирным и спиртовым группам, поскольку при реакции с азотной кислотой протекают два процесса — окисление и нитрование.

Для получения адсорбентов использовали продукт, содержащий 6,8% азота и 23,4% гель-фракции. При карбонизации нитрованных асфальтитов происходит интенсивное газообразование, поэтому часть нитрованного продукта заменяли исходным асфальтитом.

Адсорбенты получали из шихты следующего состава (% мас.): нитрованный асфальтит — 30, асфальтит — 14, каменноугольная пыль — 20. Использовали каменный уголь марки Т Прокопьевского месторождения (шахта Центральная). Формование

проводили с добавлением 36% мас. древесной смолы. Шихту смешивали в смесителе при 60-70°С и формовали продавливанием через фильеры с ячейками диаметром 2-2,5 мм. Гранулы выдерживали при комнатной температуре в течение 4-6 ч и затем высушивали во вращающейся электрической печи при 100°С в атмосфере диоксида углерода в течение 30 мин. Процесс карбонизации осуществляли в той же вращающейся печи в атмосфере диоксида углерода в две стадии: на первой гранулы нагревали от 100 до 450°С, на второй — от 450 до 800°С. Общее время карбонизации составляло 1 ч. Выход карбонизата составлял 46-48%. Первичное активирование адсорбентов с одновременным полным удалением летучих проводили в той же печи при 800°C в атмосфере диоксида углерода в течение 40 мин. Дальнейшее активирование до средних обгаров осуществляли в атмосфере водяного пара при 800-820°С.

#### Таблица 1

	Характеристики образцов			
Показатели	карбонизата АН-0	адсорбента АН-27 (обгар — 27%)		
Рентгеноструктурная плотность, кг/м <sup>3</sup>	1810	2010		
Межслоевое расстояние $d_{002}$ , нм	0,41	0,35		
Размеры пакетов:				
длина	0,94	1,32		
высота	5,32	6,03		

Таблица 2

Образцы	Кажущаяся	цаяся Суммарный объем пор, см <sup>3</sup> /см <sup>3</sup> , определенный		Объем ха	арактерных т	Механическая	Энергия		
	плотность,	по адсорбции				CM <sup>2</sup> /CM <sup>2</sup>	прочность, %	адсороции,	
	KI/M <sup>3</sup>	CH <sub>3</sub> OH	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	$CC1_4$	микропоры	мезопоры	макропоры		кдж/ МОЛЬ
AH-0*	1110	0,38	0,28	0,20	0,09	0,03	0,23	96	_
AH-4	1030	1,84	0,72	1,47	0,13	0,04	0,21	94	23,0
AH-10	960	1,91	1,86	1,60	0,21	0,05	0,23	92	24,0
AH-15	910	1,95	1,92	1,69	0,22	0,06	0,24	91	25,0
AH-22	830	2,03	2,00	1,80	0,26	0,07	0,26	90	23,0
AH-27	789	2,10	2,06	1,84	0,27	0,08	0,27	89	22,0
* Цифры об	означают велич	ину обгара	ı, %.						

Рентгеноструктурные характеристики адсорбентов и карбонизатов исследовали с помощью прибора «ДРОН-1». Съемку проводили с использованием штриховой проекции фокуса медного анода рентгеновской трубки ВСВ-9 при следующем режиме работы: ускоряюшее напряжение 30 кВ, сила тока 20 мА. Пучок рентгеновских лучей формировался щелями Соллера. Первичная структура пакетов гранул карбонизата соответствует наличию примерно 2-3 плоских атомных сеток в пакете структурного элемента. Пакет не отличается регулярной пространственно-сетчатой структурой и плотной упаковкой продольных цепей относительно друг друга, т. е. в карбонизатах присутствуют деструктивные элементы. Рентгеноструктурные характеристики карбонизата и среднеобгарного адсорбента представлены в табл. 1.

При активировании карбонизата его структура существенно изменяется: увеличивается плотность, уменьшается межслоевое расстояние, размеры пакетов увеличиваются до 4-5 плоских атомных сеток углерода, что является следствием упорядочения и ароматизации. Изменяется содержание азота по сравнению с исходным. Так, адсорбент АН-27 содержит 2% азота. Видимо, в процессе высокотемпературного активирования происходит деструкция кислород- и азотсодержащих соединений, которые были устойчивы при температуре карбонизации и не позволяли структуре карбонизатов упорядочиться.

В табл. 2 представлены характеристики пористой структуры карбонизатов и адсорбентов. Изменения молекулярной структуры при активировании связаны с формированием пористой структуры. С увеличением обгара наблюдается возрастание суммарного объема пор. Причем с увеличением критических размеров молекул следующих пикнометрических жидкостей в ряду СН<sub>3</sub>ОН <  $C_6H_6 < CCl_4$  объем пор, доступных этим веществам, уменьшается. Это свидетельствует о неоднородной пористой структуре (ультрамикропористости).

Для выявления возможных областей применения полученных адсорбентов исследовали их сорбционную способность и селективность по отношению к благородным металлам и мышьяку, содержащемуся в сточных водах\*. Кинетика сорбции и селективность по отношению к золоту и серебру приведены в табл. 3. Кинетические характеристики сорбции золота и серебра получали методом постоянных концентраций целевого компонента и солевого состава (со сменой раствора) в статических условиях с агитацией в смесителе. Определение концентрации металлов проводили методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии на приборе фирмы Perkin-Elmer модели 503. Массовое отношение сорбента и раствора составляло 1:2000. Коэффициент селективности определяли методом, указанным в работе [4].

Для определения селективности по отношению к золоту использовали раствор следующего состава (мг/л): золото — 0,9, серебро — 0,76, медь — 43,1, цинк — 37,7 никель — 0,66, кобальт — 0,29, цианид-ион — 109, оксид кальция — 0,002.

Для определения селективности по отношению к серебру использовали растворы, из которых предварительно удаляли золото, так как адсорбенты насыщались дицианауратами раньше, чем дицианаргентатами. Использовали раствор следующего состава (мг/л): золото — 0,02, серебро — 0,75, медь — 18,28, цинк — 25,89, никель — 0,17, кобальт — 0,16, цианид-ион — 0,012, оксид кальция — 0,006.

В качестве объекта сравнения использовали промышленный уголь КАД-йодный. Как видно из табл. 3, сорбционная способность образцов по отношения к золоту, начиная с обгара 22%, становится выше сорбционной способности объекта сравнения, а селективность сорбента АН-27 в 2 раза превышает селективность КАДйодного. Аналогичная картина наблюдается и для сорбционной способности и селективности по отношению к серебру. Таким образом, для селективного выделения благородных металлов из многокомпонентных полиметаллических растворов образцы со средней степенью активирования являются наилучшими.

<sup>\*</sup> Исследование сорбционной способности по отношению к благородным металлам и мышьяку было выполнено А. И. Горбовским в лаборатории Кочканарской фабрики.

#### Таблица З

	Адсорбенты								
Показатели	AH-4	AH-10	AH-15	AH-22	AH-27	КАД-йодный			
Сорбировано (мг/г) золота или									
серебра, за время, ч									
24	0,28/0,16	0,45/0,24	0,53/0,27	0,82/0,67	1,18/0,73	0,95/0,38			
48	0,35/0,21	0,65/0,38	0,71/0,38	1,19/0,81	1,54/1,03	1,19/0,52			
72	0,41/0,27	0,85/0,39	0,83/0,48	1,56/0,92	1,89/1,28	1,43/0,53			
96	0,55/0,40	1,06/0,53	1,05/0,59	1,78/1,08	1,09/1,52	1,59/0,68			
120	0,64/0,42	1,19/0,65	1,31/0,64	1,68/1,16	2,31/1,65	1,70/0,73			
Сорбировано (мг/г), суммарно Au, Ag, Cu, Zn, Ni, Co за время ч									
24	34.38/7.82	63.19/8.56	51.61/9.17	38,76/14,20	37.78/13.23	61.55/15.42			
48	48,42/16,07	73,64/8,88	64,05/22,24	50,79/21,97	45,58/19,22	77,56/20,39			
72	60,77/26,64	90,25/17,43	72,38/33,95	60,60/31,59	56,75/30,97	91,32/28,46			
96	55,56/29,29	95,50/18,74	80,86/236,66	69,83/34,39	64,12/33,96	99,21/31,03			
120	62,69/34,10	100,05/25,01	86,78/37,78	74,94/39,73	73,25/40,23	108,87/37,23			
Коэффициент селективности (%) по отношению к золоту или серебру за время сорбции, ч									
	-/1,3	-/4,3	-/1,7	-/3,7	-/5,4	-/2,6			
72	0,8/1,0	0,9/2,2	1,2/1,4	2,5/2,9	3,3/4,1	1,6/2,0			
96	1,0/1,0	1,1/2,8	1,3/1,6	2,5/3,1	3,2/4,5	1,6/2,2			
120	1,0/1,2	1,2/6,6	1,3/1,7	2,5/2,9	3,1/4,0	1,6/2,0			
Примечание. В числителе –	<ul> <li>значения для г</li> </ul>	процесса сорбции	золота, в знамен	ателе — для сор	бции серебра.				

#### Таблица 4

A	Сорбировано мышьяка (мг/г) за время от начала опыта, ч								
Адсороенты	24	48	72	96	120				
AH-4	2,09	1,52	1,73	3,53	3,58				
AH-10	1,03	1,54	2,35	3,32	3,83				
AH-15	0,80	1,03	1,29	2,31	3,29				
AH-22	0,75	1,06	1,48	2,35	3,15				
AH-27	0,58	1,71	1,75	2,53	3,41				
КАД-иодный	0,39	0,98	1,28	2,39	3,30				

При исследовании сорбционной активности по отношению к мышьяку использовали сточную воду обжигового завода со средним содержанием мышьяка 2,57 мг/л. Содержание мышьяка определяли фотометрическим методом с использованием диэтилтиокарбамината серебра (**табл. 4**). Отношение масс сорбента и раствора составляло 1:1000. Как видно, после 120 ч сорбции все исследуемые образцы имеют примерно одинаковую сорбционную способность. Однако по скорости сорбции мышьяка предпочтение следует отдать низкообгарным образцам (4–10% обгара).

Исследование нитрованных асфальтитов в качестве сырья для получения адсорбентов показало возможность получения образцов, характеризующихся большей селективностью по отношению к золоту и серебру по сравнению с угольными адсорбентами. Однако сложность проведения нитрования: высокая температура, коррозионно-агрессивная среда, необходимость длительного промывания продуктов до нейтральной реакции, образование кислых промывных вод обусловливает предпочтительность использования для получения адсорбентов продуктов поликонденсации [5].

Carbon adsorbents with mechanical strengths of 90–93% and micropore volume of 0.16–0.3 cm<sup>3</sup>/cm<sup>3</sup> have been obtained from nitrated asphaltites by the existing industrial technology. Compared to industrial carbon of the trademark KAD-iodine, medium-charred specimens are highly selective in extracting gold and silver from multicomponent polymetal solutions and have a high capacity for sorbing arsenic from waste waters.

Key words: finely porous carbon adsorbents, adsorbents for selective extraction of noble metals, nitrated asphaltites.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Поконова Ю. В. Высокоэффективные углеродные адсорбенты из нефтяных остатков. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1985. 159 с.
- 2. Поконова Ю. В. Нефтяные остатки. СПб.: Рикон, 2008. 178 с.
- 3. *Pokonova Yu. V.* Carbon. 1991. V. 29. N 7. P. 865–869.
- 4. *Поконова Ю. В., Грабовский А. И.* Химия твердого топлива. 1988. № 7. С. 91–95.
- 5. *Pokonova Yu. V.* Fuel Sci. and Technol. Int. L. 1991. V. 9. N 10. P. 1199–1210.

Салих С. Аль-Джуаид King Abdulaziz University (Saudi Arabia)

# Ингибирование коррозии углеродистой стали в растворах соляной кислоты с помощью эфиров полиоксиэтиленсорбитана и жирных кислот

Методами измерения потери массы и гальваностатической поляризации исследовано ингибирование коррозии углеродистой стали в 1М растворе соляной кислоты в присутствии некоторых эфиров полиоксиэтиленсорбитана и жирных кислот. Эффективность ингибирования возрастает с концентрацией поверхностно-активных веществ и уменьшением температуры. Ингибирующее действие исследованных соединений объясняется их адсорбцией на поверхности металла. Процесс адсорбции описывается изотермой Ленгмюра. Исследовано влияние увеличения температуры на скорость коррозии стали в отсутствие и присутствии ингибиторов. Вычислены некоторые термодинамические параметры коррозии.

> Ключевые слова: углеродистая сталь, поверхностно-активное вещество, ингибитор коррозии, эфиры полиоксиэтиленсорбитана и жирных кислот.

оррозию металлов в агрессивных средах можно снизить введением в систему небольших количеств ингибиторов [1]. Выбор ингибитора определяется его доступностью, эффективностью и влиянием на окружающую среду. Бо'льшая часть ингибиторов углеродистой стали в кислых средах — это азот-, кислород- и серосодержащие органические соединения [2–10], ингибирующее действие которых обусловлено адсорбцией на границе раздела металл-раствор. На процесс адсорбции влияют природа и заряд поверхности металла, тип агрессивной среды, структура ингибитора и тип его взаимодействия с поверхностью металла. К сожалению, почти все ингибиторы коррозии опасны для человека и окружающей среды. Поэтому представляют интерес исследования, направленные на поиск безопасного и дешевого ингибитора коррозии углеродистой стали в кислых средах.

Цель данной работы — исследование трех поверхностноактивных веществ (ПАВ) как ин-

гибиторов коррозии углеродистой стали в растворах соляной кислоты. Использовали ПАВ tween 40, 60 и 80, представляющие собой эфиры полиоксиэтиленсорбитана и различных жирных кислот. Число в названии этих ПАВ обозначает жирную кислоту, из которой получен эфир. ПАВ tween 40, 60 и 80 представляют собой соответственно монопальмитат, моностеарат и моноолеат полиоксиэтиленсорбитана. Указанные соединения нетоксичны и могут быть легко синтезированы из относительно недорогого сырья.

Исследовали коррозию углеродистой стали 1018, имеющей следующий состав (%): углерод — 0,2, марганец — 0,6, фосфор — 0,04, сера — 0,003, остальное — железо. В экспериментах по определению потери массы использовали стальные пластинки размером 1×4×0,2 см. Для измерения гальваностатической поляризации использовали цилиндрический стержень, погруженный в аралдит, с площадью открытой поверхности 0,62 см<sup>2</sup>. Стержень полировали шлифовальной бумагой, обезжиривали ацетоном и промывали дистиллированной водой. Эксперименты по определению потери массы описаны в работе [11]. Опыты проводили при 30°С. Эффективность ингибирования IE(%) и степень заполнения  $\theta$  ингибитором поверхности металла определяли из уравнений:

$$\begin{split} IE &= (1 - W_{add} / W_{free}) 100; \\ \theta &= (1 - W_{add} / W_{free}), \end{split}$$

где  $W_{free}$ ,  $W_{add}$  — потеря массы стальных пластинок в растворах кислоты, соответственно в отсутствие и присутствии ингибиторов.

Гальваностатическую поляризацию исследовали с помощью потенциостата/гальваностата EG&G модели 173. Использовали три ячейки с насыщенным каломельным электродом сравнения и платиновой фольгой в качестве вспомогательного электрода. Эффективность ингибирования вычисляли из уравнения:

$$IE = (1 - I_{add}/I_{free})100,$$

где *I<sub>free</sub>* и *I<sub>add</sub>* — плотность тока коррозии в отсутствие и присутствии ингибиторов.



тивности ингибирования после

выдерживания стальных пласти-

нок в растворе HCl в течение 3 ч

приведены в табл. 1. Видно, что

эффективность ингибирования

увеличивается с концентрацией

ингибитора и снижается в ряду

соединений: tween 80 > tween 60 >

бора изотермы адсорбции, наи-

лучшим образом описывающей

процесс адсорбции ингибиторов

на поверхности стали, анализиро-

вали значения степени заполне-

ния поверхности, полученные при

30°С. Адсорбция органического соединения на поверхности стали

представляет собой процесс за-

мещения его молекулами Org<sub>(sol)</sub>,

находящимися в водной фазе,

Изотермы адсорбции. Для под-

tween 40.

Результаты измерения потери массы. На рис. 1 приведена зависимость потери массы стальных пластинок в 1М растворе соляной кислоты от времени при разном содержании tween 80. Аналогичные кривые были получены для двух других ПАВ (не показаны). Линейная зависимость потери массы от времени в неингибированном и ингибированном растворах свидетельствует об отсутствии нерастворимой пленки на поверхности стали. Ингибитор адсорбируется на поверхности стали и препятствует коррозии посредством блокирования активных центров поверхности стали или изменения механизма анодных и катодных процессов. Вычисленные значения эффек-

#### Таблица 1

Содержание ингибитора,	Эффективность ингибирования, %						
МЛН <sup>-1</sup>	tween 40	tween 60	tween 80				
100	63,22	69,80	73,71				
300	67,18	72,35	76,57				
500	70,28	77,22	81,17				
700	74,15	80,15	74,02				
900	78,92	83,76	89,71				

молекул воды, адсорбированных на поверхности стали [12]:

$$Org_{(sol)} + x(H_2O)_{(ads)} \leftrightarrow Org_{(ads)} + xH_2O,$$

где *х* — число молекул воды, замещенных молекулами ингибитора.

Были предприняты попытки описать значения  $\theta$  изотермами Фрумкина, Темкина, Френдлиха и Ленгмюра. Лучше всего экспериментальные значения  $\theta$  описываются изотермой Ленгмюра:

$$C/\theta = 1/K + C$$

где *К* — константа равновесия процесса адсорбции; *С* — концентрация ингибитора.

Зависимость  $C/\theta$  от C представляет собой прямую (**рис. 2**), что свидетельствует о том, что адсорбция исследуемых ПАВ на поверхности стали описывается изотермой Ленгмюра, т. е. адсорбированные молекулы не взаимодействуют друг с другом, и между ними не действуют силы отталкивания.

Влияние температуры на скорость коррозии. Влияние температуры на скорость растворения стали в 1М растворе соляной кислоты, содержащем исследуе-





мые ингибиторы в концентрации 900 млн<sup>-1</sup>, исследовали методом измерения потери массы в интервале температур 30-60°С. С увеличением температуры скорость коррозии возрастает, а эффективность ингибирования снижается. Это подтверждает предположение, что ингибиторы защищают поверхность стали в результате физической адсорбции. Кажущуюся энергию активации Е<sub>a</sub>, энтальпию активации  $\Delta H^*$  и энтропию активации Δ*S*<sup>\*</sup> коррозии стали вычисляли по уравнениям Аррениуса и переходного состояния [13]:

$$R_{corr} = A \exp(-E_{a}/RT);$$

$$R_{corr} = \frac{RT}{Nh} \exp\left(\frac{\Delta S^{*}}{R}\right) \exp\left(\frac{-\Delta H^{*}}{RT}\right)$$

где  $R_{corr}$  — скорость коррозии, вычисленная по потере массы; A — предэкспоненциальный множитель; N — число Авогадро; R — универсальная газовая постоянная; h — постоянная Планка; T — абсолютная температура.

Зависимость lg  $R_{corr}$  от 1/T представлена на **рис. 3**. Энергия активации, вычисленная из наклона прямых, для неингибированного раствора составляет 19,147 кДж/ моль, для ингибированного — 22,476; 26,806 и 28,723 кДж/моль в присутствии соответственно tween



T = 663 ингиоитора; 2, 3, 4 = в присутствии 900 млн<sup>-1</sup> соответственно tween 40, tween 60 и tween 80

40, tween 60 и tween 80. Поскольку энергия активации в присутствии ингибиторов увеличивается, введение их в раствор приводит к возникновению энергетического барьера реакции коррозии, который возрастает с концентрацией ингибиторов.

На рис. 4 представлена зависимость  $R_{corr}/T$  от обратной температуры. Угол наклона прямых равен  $(-\Delta H^*/2,303R)$ , отсекаемый ими отрезок на оси координат

$$\lg\left[\frac{R}{Nh} - \frac{\Delta S^*}{2,303R}\right]$$

Вычисленная из наклона прямых энтальпия активации для неингибированного раствора составляет 22,9 кДж/моль, для ингибированного — 30,6; 34,5 и 38,2 кДж/моль в присутствии соответственно tween 40, tween 60 и tween 80. Положительные значения  $\Delta H^*$  свидетельствуют о том, что процесс адсорбции ингибиторов на поверхности стали — эндотермический.

Энтропия активации, вычисленная из отрезка, отсекаемого прямыми на оси координат, для неингибированного раствора составляет — 146,94 Дж/(моль·К), для ингибированного — соответственно — 196,35; — 221,38 и — 245,13 Дж/(моль·К). Отрицательные значения  $\Delta S^0$  свидетельствуют о том, что активированный комплекс является определяющей скорость стадией. При переходе от исходных веществ к активированному комплексу происходит упорядочивание системы [14].

Исследование гальваностатической поляризации. Кривые анодной и катодной поляризации углеродистой стали, полученные в 1М растворе соляной кислоты в отсутствие и присутствии tween 80 в разных концентрациях, приведены на рис. 5. Вычисленные параметры коррозии: анодная b, и катодная b, константы Тафеля, потенциал E коррозии, плотность тока Ісан коррозии и эффективность ингибирования приведены в табл. 2. Константы Тафеля вычисляли по линейной части кривых поляризации. С увеличением концентрации ингибиторов наблюдаются следующие явления.

• Анодная и катодная константы Тафеля остаются практически неизменными. Таким образом, ингибирующее действие изученных ПАВ обусловлено простым блокированием поверхности электрода, в результате чего площадь поверхности, на которой протекают реакции анодного растворения и катодного выделения водорода, уменьшается, при этом механизм этих реакций не изменяется.

• Значения потенциала коррозии смещаются в сторону менее отрицательных значений; плотность тока коррозии уменьшается, а эффективность ингибирования увеличивается.

• Эффективность ингибирования уменьшается в ряду: tween 80 > tween 60 > tween 40, который аналогичен ряду, составленному по данным измерения потери массы. Разные численные значения эффективности ингибирования обусловлены различными условиями проведения экспериментов.

Механизм ингибирования. Адсорбции исследуемых соеди-



нений на поверхности стали благоприятствует их поверхностная активность и наличие в молекулах карбонильной группы. Функциональные группы ПАВ адсорбируются на поверхности

иолици 2									
Концентрация ингибитора, млн <sup>-1</sup>	<i>—Е<sub>corr</sub></i> , мВ	<i>I<sub>corr</sub></i> •10 <sup>-4</sup> , мА/см <sup>2</sup>	<b>b</b> <sub>c</sub> , мВ/10	<b>b</b> <sub>a</sub> , мВ/10	<i>IE</i> , %				
Без ингибитора									
_	495	14,121	108	160	_				
		Tween 4	40						
100	497	4,909	105	155	65,23				
300	501	4,380	107	158	68,98				
500	506	3,932	110	160	72,15				
700	510	3,506	110	158	75,17				
900	514	2,925	112	156	79,28				
		Tween (	50						
100	500	4,205	108	160	70,22				
300	509	3,791	110	158	73,15				
500	514	3,086	112	156	78,14				
700	518	2,511	110	158	82,22				
900	521	2,238	114	160	84,15				
		Tween &	30						
100	510	3,801	110	154	73,08				
300	515	3,301	105	154	76,62				
500	518	2,691	108	155	80,94				
700	521	2,089	104	158	85,21				
900	525	1,318	105	160	90,56				
				2	_				

металла, а углеводородные цепи оказываются направленными в водный раствор [15]. Поскольку углеводородные цепи гидрофобны, они отталкивают агрессивные анионы водного раствора от поверхности металла, ингибируя коррозию.

Таблина 2

При одинаковой концентрации эффективность ингибиторов снижается в ряду: tween 80 > tween 60 > tween 40. Эффективность ингибитора определяется типом жирной кислоты, из которой получен эфир. Очевидно, эффективность ингибирования возрастает в ряду эфиров: олеат (C<sub>18</sub>) > стеарат (С<sub>18</sub>) > пальмитат (С<sub>16</sub>), т. е. увеличивается с числом атомов углерода в алкильной цепи жирной кислоты. Хотя tween 80 и tween 60 являются эфирами кислот с одинаковым числом атомов углерода, эффективность первого выше, что обусловлено наличием двойной связи в углеводородной цепи олеиновой кислоты.

Inhibition of carbon steel corrosion in 1 M hydrochloric acid solution in the presence of some tween compounds is studied by weight loss and galvanostatic polarization measurements. Inhibition efficiency increases with increasing surfactant concentration and decreasing temperature. The inhibitive action of these compounds is attributed to their adsorption on the metal surface. The adsorption process follows Langmuir isotherm. The effect of rising temperature on the steel corrosion rate in the absence and presence of these inhibitors is investigated. Some thermodynamic corrosion parameters are evaluated.

Key words: carbon steel, tween, surfactant, corrosion inhibitors.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Rozenfeld I. L. Corrosion Inhibitors. New York: McGraw-Hill, 1981. P. 182.
   Bentiss F., Traisnel M., Lagrenee M. Br. Corros. J. 2000. V. 35. N 4. P. 315.
- Fouda A. S., El-Sayyed S. A., Abdallah M. Anti Corrosion Methods and Materials. 2011. V. 58. N 2. P. 63–69. 3.
- 4. Abdallah M., El-Naggar M. M. Materials Chem. and Phys. 2001. V. 71. P. 291.
- 5. Bonklah M., Quassini A., Hammouti B. et al. Appl. Surf. Sci. 2006. V. 252. P. 2178.
- 6. Abdallah M., Basim H. Asghara, Zaafarany I. et al. Int. J. Electrochem. Sci. 2012. V. 7. N 1. P. 282.
- 7. *Abd El-Maksoud S. A., Fouda A. S.* Mater. Chem. and Phys. 2005. V. 95. P. 84.
- 8. Abdallah M., Megahed H. E., Motae M. S. Monatshefte für Chemie. 2010. V. 141. P. 1287.
- 9. Abdallah M., Moustafa M. E. Annali di Chimica (Rome). 2004. V. 94. N 7–8. P. 601.
- 10. Popora A., Sokolova E., Raicheva S. et al. Corros. Sci. 2003. V. 45. P. 33.
- Mothur P. B., Varndevan T. Corrosion. 1982. V. 38. P. 17.
   Moretti G., Quartarone G., Tassan A. et al. Werkst. Korros. 1994. V. 45. P. 641.
- 13. Putilova J., Balezin S., Bacannik I. N. et al. Metal Corr. Inhibitors. Oxford: Pergamon, 1960. P. 1196.
- 14. Abd El-Rehim S. S., Refaey S. A. M., Taha F. et al. J. Appl. Electrochem. 2001. V. 31. P. 429.
- 15. Abdallah M. Corros. Sci. 2003. V. 45. N 12. P. 2705.

*H. А. Аль-Мобарак* Princess Nora Bint Abdurrahman University (Riyadh, Saudi Arabia)

# Исследование пассивации олова в растворе дигидрофосфата натрия методом циклической вольтамперометрии

Методом циклической вольтамперометрии исследовано поведение олова в 0,1М растворе дигидрофосфата натрия. Получены диаграммы вольтамперометрии при разных конечных анодных и катодных потенциалах, числе циклов и скорости сканирования. Обнаружено специфичное влияние ионов H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> в начале анодного процесса. На стадии растворения олова на поверхности электрода образуется смесь гидроксидов олова Sn(OH)<sub>2</sub> и Sn(OH)<sub>4</sub>, которая затем превращается в смесь более стабильных гидратированных оксидов олова (II) и (IV). Пассивирующая пленка формируется из смеси соединений олова (IV) с различной электрохимической стабильностью.

Ключевые слова: олово, циклическая вольтамперометрия, дигидрофосфат натрия, пассивное состояние.

лово характеризуется средней устойчивостью к коррозии, что обусловливает его широкое применение в пищевой промышленности и электронике. Большое количество работ посвящено электрохимическому поведению, в особенности пассивации олова в щелочных [1-15] и кислых [16-31] растворах. Однако пассивация олова в нейтральных или почти нейтральных растворах [32, 33] мало изучена. Пассивации олова в растворах фосфатов также уделяется мало внимания [7, 12, 34, 35]. В большей части этих работ пассивацию изучали методом циклической вольтамперометрии в различных условиях. В результате были предложены схемы реакций и механизм коррозии или пассивации. Хотя выполнение указанных работ внесло большой вклад в изучение механизма и кинетики формирования защитной пленки, результаты этих работ иногда противоречивы.

К числу известных методов исследования поверхности относятся ИК-спектроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния (Рамановская спектроскопия) [35], рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия [19, 22, 34, 36], мессбауэровская спектроскопия [2]. Для исследования состава пассивирующей пленки, образующейся в электрохимических процессах на поверхности олова в растворах фосфатов при потенциодинамических условиях, применяют Оже-электронную спектроскопию и рентгенодифракционный метод [37, 38]. По-видимому, мнения о составе пассивирующей пленки расходятся.

Цель данной работы — исследование условий, приводящих к формированию пассивирующей пленки на поверхности олова в аэрируемом 0,1 М растворе дигидрофосфата натрия, а также изучение механизма образования и природы пассивирующей пленки.

В качестве рабочего электрода использовали оловянный стержень (99,998% олова), площадь поверхности которого составляла 0,28 см<sup>2</sup>. Перед проведением экспериментов стержень последовательно полировали наждачной бумагой разных типов до типа 0, обезжиривали ацетоном и промывали бидистиллированной водой. Все эксперименты проводили в аэрируемом 0,1М растворе дигидрофосфата натрия (рH = 5,2), который готовили из дигидрофосфата натрия квалификации «чистый для анализа» и бидистиллированной воды.

Рабочий электрод помещали в ячейку с раствором дигидрофосфата натрия. Использовали трехсекционную электролитическую ячейку, изготовленную из стекла пирекс. В качестве противоэлектрода использовали платиновую проволоку, отделенную от раствора в ячейке спеченным стеклом. Перед проведением экспериментов оксидную пленку, образовавшуюся на поверхности электрода в предыдущем опыте, удаляли посредством катодной поляризации в 0,1 М растворе дигидрофосфата натрия при -180 В в течение 15 мин. Диаграммы вольтамперометрии получали с использованием потенциостата (тип роз 73). Кривые поляризации записывали при потенциале от -1,8 В (выделение водорода) до 2,5 В (выделение кислорода) с помощью X-Y-самописца (Cole Parmer Instruments, CIIIA).

На **рис. 1**, *а* приведена диаграмма вольтамперометрии оловянного электрода в 0,1 М растворе дигидрофосфата натрия при потенциале –1,8...2,5 В и скорости сканирования 100 мВ/с. Ветвь анодной поляризации ха-



*а* — в 0,1 М растворе дигидрофосфата натрия;  $\delta$  — в буферном растворе фосфата при pH = 4,3 и скорости сканирования 25 мB/c

рактеризуется наличием четырех стадий, соответствующих растворению олова, предпассивному состоянию, пассивному и транспассивному состоянию, выделению кислорода. Передний полуцикл состоит из начальной области А окисления водорода. В этой области ток только катодный и будет протекать до тех пор, пока потенциал не станет достаточно высоким при пересечении в точке *b* линии, на которой плотность тока равна 0 ( $E_b = -1,25$  В). После пересечения точки b небольшой плотности тока соответствует область Вс последующими областями Си Дповышения потенциала, приводящими к максимальной плотности тока в точках d и e. Области В, С и D соответствуют стадии растворения олова. При потенциале точки  $e(E_e = -0,7 \text{ B})$ плотность тока резко снижается

в узком интервале изменения потенциала (стадия *E*) до низкого значения при потенциале точки  $f(E_f = -0,57$  В). Область *E* соответствует стадии предпассивного состояния. При потенциале, превышающем  $E_f$ , наблюдаются две области — *F* и *G*, разделенные узкой переходной областью *Q* перед выделением кислорода при потенциале точки  $h(E_h = 1,75$ В). По-видимому, пассивному состоянию соответствуют области *F* и *G*.

С другой стороны, когда в вершине полуцикла направление изменения потенциала становится противоположным, наблюдается область *H* повторного окисления с пересечением в точке *i* линии, на которой плотность тока равна 0  $(E_i = -0, 125 \text{ B})$ . Затем следуют три катодных пика *I*, *J* и *K* и катодное плечо *L* при сильно отрицательном потенциале перед областью *М* выделения водорода.

Для сравнения на рис. 1, б приведена диаграмма вольтамперометрии оловянного электрода в буферном растворе фосфата при рН = 4,3 [35]. Очевидно, анодная часть диаграммы имеет один основной анодный пик. На нисходящей ветви этого пика обнаруживаются два небольших хорошо различимых пика и область пассивного состояния. Катодная часть диаграммы имеет три пика восстановления. Очевидно, диаграммы вольтамперометрии олова в 0,1М растворе дигидрофосфата натрия и буферном растворе принципиально различны. Для исследования механизма пассивации олова в растворе дигидрофосфата натрия получали диаграммы вольтамперометрии при изменении направления потенциала на противоположное в разных точках, разных числе циклов и скорости сканирования.

Когда изменение направления потенциала становится противоположным (см. рис 1, a), процесс восстановления не начинается. Вместо этого ток остается в анодной части, и протекает стадия повторного окисления. В этой области Немкостной ток протекает до тех пор, пока потенциал не приобретает достаточное отрицательное значение в точке і  $(E_i = -0, 125 \text{ B})$ , инициируя начало основного катодного процесса. После пересечения точки і наблюдаются четыре характерные катодные области: I, J, Ки L. С целью определения происхождения этих пиков восстановления записывали ряд потенциодинамических профилей при разных конечных анодных и катодных потенциалах. Результаты этих экспериментов отображены на рис. 2, из которого можно заключить следующее.

• После изменения направления потенциала на противоположное при пересечении точки b (кривая 1,  $E_b = -1,25$  B,  $i_b = 0$ 



мА/см<sup>2</sup>) пик восстановления не наблюдается, очевиден сдвиг реакции выделения водорода в сторону менее отрицательного потенциала.

• При изменении направления потенциала в конце области *В* замедления возрастания тока (кривая 2) наблюдается катодный пик *L*. Следовательно, область *В* и катодный пик *L* взаимосвязаны.

• При рассмотрении кривой *3* видно, что изменение направления потенциала на противоположное в области *D* приводит к появлению дополнительного катодного пика *K*. Это свидетельствует о том, что в области *D* увеличения потенциала могут образоваться продукты коррозии.

• При изменении направления потенциала на противоположное в самой верхней точке кривой (точке *e*) или в конце области *E* (точка *f*) наблюдаются одинаковые диаграммы вольтамперометрии (кривая *4*). В области *E* катодный пик не наблюдается. Потенциал катодного пика сдвигается в сторону более отрицательных значений, катодный пик *L* исчезает. Это может свидетельствовать о формировании стабильной пленки на поверхности электрода.

• Когда направление изменения потенциала меняют в конце области *F* замедления возрастания плотности тока (кривая 5), дальнейшее увеличение высоты катодного пика *K* не происходит. Следовательно, в области *F* толщина защитной пленки не увеличивается.

• При рассмотрении кривой *6* видно, что в результате изменения направления потенциала в области *G* на диаграмме появляются две характерные катодные области *J* и *L*. Эти две области обусловлены восстановлением поверхностной пленки, существующей в области *G*. Поверхностная пленка восстанавливается за два этапа.

• Изменение направления потенциала в конце области *G* в точке *h* (кривая 7) приводит к появлению стадии повторного окисления *H* и катодного пика *I*. Становятся различимыми две катодные области: *I* и *K*. Стадия повторного окисления и катодный пик взаимосвязаны.

• Анализ кривых 3—8 позволяет заключить, что при повышении граничного значения положительного потенциала катодный пик *K* смещается в сторону более отрицательных значений (кривые 3-6), а затем не изменяется (кривые 7и 8).

На рис. 3 приведены диаграммы трех последовательных циклов вольтамперометрии оловянного электрода в 0,1М растворе дигидрофосфата натрия при потенциале -1,8...2,5 В и скорости сканирования 100 мВ/с. Кривые 1, 2 и 3 представляют собой соответственно первый, второй и третий циклы. Видно, что величина заряда, поглощенного в цикле, уменьшается с увеличением числа циклов. Степень влияния числа циклов зависит от величины анодной активации и изменения состава и концентрации раствора. Основные различия кривых 1-3 описаны ниже.

• Замедление повышения тока (область *B*) наблюдается лишь в первом цикле.

• В последующих циклах становятся различимыми области C и D увеличения потенциала, а их потенциалы в точках d и e смещаются в сторону менее отрицательных значений.

• Плотность тока на стадии *Н* повторного окисления уменьшается с увеличением числа циклов.

• Во втором и третьем циклах потенциал катодного пика *К* смещается в сторону более отрицательных значений, а потенциал катодного плеча *L* смещается в сторону менее отрицательных значений. Пик *K*и плечо *L* сливаются во втором и третьем циклах.

• Плотность тока выделения водорода в области *М* снижается во втором и третьем циклах.

Различие представленных на рис. 3 кривых можно объяснить неодинаковым исходным состоянием поверхности электрода в начале каждого цикла. После первого цикла поверхность электрода частично заполняется продуктами окисления, которые не восстанавливаются полностью в течение цикла.



Диаграммы вольтамперометрии, полученные при изменении скорости сканирования в пределах 60–120 мВ/с и изменении потенциала от –1,8 до 2,5 В, показаны на **рис. 4**. По результатам этого эксперимента можно сделать следующие выводы.

• Повышение скорости сканирования ведет к увеличению плотности тока при потенциале точки *e*, т. е. при максимуме плотности тока. Причем плотность тока линейно зависит от корня квадратного скорости сканирования  $v^{1/2}$  (рис. 5). Вероятно, анодный процесс при потенциале области *D* частично определяется диффузией.

• Потенциал в начале переходной области Q (т. е. в точке g,  $E_g = 0,375$  В) является постоянным и не зависит от скорости сканирования. Этот потенциал можно считать критическим.

• С увеличением скорости сканирования потенциал катодного





пика *К* смещается в сторону более отрицательных значений.

• Величина заряда, поглощенного в цикле, увеличивается со скоростью сканирования.

Для понимания механизма пассивации олова в растворе дигидрофосфата натрия необходимо рассмотреть основные закономерности поведения олова в буферном растворе фосфата (см. рис. 1,  $\delta$ ). Аномальное поведение олова в растворе с рН = 5,2 по сравнению с буферным раствором можно объяснить влиянием рН раствора и, следовательно, ионов  $H_2PO_4^{-}$ . Важно отметить, что дигидрофосфат натрия электролит, не проявляющий окислительные свойства, который может рассматриваться как слабый ингибитор. При высокой концентрации он способствует коррозии вследствие повышения кислотности среды в результате гидролиза. Ион H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>- может адсорбироваться и/или образовывать растворимые соединения олова.

Анализ диаграммы вольтамперометрии (рис. 1, *a*) показывает, что в начале ветви анодной поляризации скорость анодного растворения очень высока при неравномерном изменении потенциала. Это подтверждает, что металл все еще находится в активном состоянии. Присутствующие в растворе ионы  $H_2PO_4^-$  могут способствовать коррозии. На диаграмме в области потенциала -1,25...2,5 В четко различимы четыре стадии с соответствующими им потенциалами:

• активное состояние олова (-1,25...-0,7 В) в областях *В*, *С* и *D*;

• предпассивное состояние олова (-0,7...-0,57 В), которому соответствует резкое снижение плотности тока (область *E*);

• пассивное состояние олова (-0,57...1,75 В), при котором различимы области *F* и *G* с постоянной плотностью тока;

• выделение кислорода (1,75– 2,5 В).

Наличие на диаграммах четырех областей с присущими им особенностями свидетельствует о том, что ионы Н<sub>2</sub>РО<sub>4</sub>- определяют появление всех характерных анодных областей во всем интервале изменения потенциала. Это подразумевает модификацию поверхностной пленки или изменение ее химического состава, что способствует протеканию последующих анодных процессов. Далее рассмотрены четыре перечисленные выше стадии и исследовано влияние ионов  $H_2PO_4^-$  на анодный процесс в целом.

На стадии активного состояния олова протекают несколько процессов: гидратация, адсорбция и/или образование комплекса. Согласно литературным данным, олово может растворяться в буферных растворах лимонной кислоты [29, 31, 39] и фосфатов [12, 34, 35] с образованием растворимых комплексов олова (II), тогда как лишь небольшая часть ионов Sn (II) присутствует в виде ионов Sn<sup>2+</sup>. В этой связи интересно отметить, что замедление возрастания плотности тока (область B на рис. 1, a) характеризуется низким постоянным анодным током, независящим от потенциала, и последующим резким возрастанием плотности тока при потенциале точки *с*. Это свидетельствует о том, что возрастание тока в области *B* ограничено диффузией, и основными реакциями в этой области являются растворение олова, более вероятно, с образованием, комплекса олова (II) и фосфата, а также ионов Sn<sup>2+</sup>.

После области *В* плотность тока возрастает и достигает определенного значения при потенциале точки d ( $E_d = -0.9$  В). При этом потенциале свободные ионы Sn<sup>2+</sup> могут накапливаться около поверхности электрода и инициировать протекание гидролиза с образованием гидроксида олова (II) на поверхности электрода:

 $\mathrm{Sn^{2+}+2H_2O} \rightarrow \mathrm{Sn(OH)_2+2H^+}.$ 

Соответственно, при потенциале точки d и смещении потенциала в анодной области Dв сторону менее отрицательных значений протекает обратимое образование частиц гидроксида олова (II) и их отложение на поверхности электрода. Кроме того, при потенциале области D могут образоваться частицы оксида олова (II):

 $Sn(OH)_2 \rightarrow SnO + H_2O.$ 

Когда потенциал электрода достигает значения –0,7 В в точке *е*, гидроксид олова (II) начинает окисляться в гидроксид олова (IV):

$$Sn(OH)_{2} + 2H_{2}O \rightarrow Sn(OH)_{4} + 2H^{+} + 2\overline{e}.$$

Согласно работам [33–35], на первой стадии образуются Sn(OH)<sub>2</sub> или SnO, а образование Sn(OH)<sub>4</sub> или SnO<sub>2</sub> происходит позже. Результаты нашего эксперимента показывают, что при потенциале  $E_e = -0,7$  В образование SnO<sub>2</sub> путем прямого окисления олова или анодного окисления SnO термодинамически и кинетически невозможно. Более того, Sn(OH)<sub>2</sub> будет окисляться в Sn(OH)<sub>4</sub> согласно приведенному выше уравнению без образования SnO<sub>2</sub>. Таким образом, при потенциале точки *е* поверхность электрода заполнена смесью гидроксидов олова (II) и (IV), а образование оксида олова (II) исключено.

При потенциале точки е изначально высокая плотность тока вскоре снижается по причине ограниченной растворимости гидроксидов олова. В результате образования пассивирующей оксидной пленки наблюдается область Е переходного потенциала. Резкое снижение плотности тока в области Еможет быть объяснено образованием пассивирующей пленки при потенциале точки е в результате превращения гидроксидов олова. Как показали результаты нашего исследования, при изменении направления потенциала в точках *е* или *f* наблюдается одинаковая диаграмма вольтамперометрии. Кроме того, при обратном сканировании катодный пик, соответствующий области Е, обнаружен не был. Все вышеперечисленное свидетельствует об отсутствии электрохимических реакций в интервале потенциалов, соответствующем области Е. Превращение гидроксидов олова (II) и (IV) в гидратированные оксиды не является электрохимической реакцией. поэтому гидратированные оксиды олова (II) и (IV) образуются именно в области Е. Можно резюмировать, что при потенциале точки f. т. е. в начале стадии пассивного состояния, существуют три типа оксидов: SnO, SnO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O. Однако тот факт, что плотность тока в области Е не снижается до нуля, свидетельствует о том, что влияние ионов Н<sub>2</sub>РО<sub>4</sub>-исключается не полностью.

Пассивное состояние олова характеризуется двумя областями

*F* и *G*, разделенными переходной областью Q. В ранних исследованиях [35] пассивное состояние олова в растворах фосфатов объясняли, исходя лишь из предположения о двух областях пассивного состояния. В нашей работе экспериментально доказано, что пассивное состояние наблюдается в двух хорошо различимых областях F и G замедления возрастания плотности тока. Области F и G наблюдаются в интервале изменения потенциала от -0,57 до 1,75 В. Очевидно, пассивирующая пленка состоит из трех оксидов: SnO, SnO, и H<sub>2</sub>O. Результаты эксперимента свидетельствуют о том, что наиболее вероятным механизмом пассивации является образование гидратированных оксидов олова (II) и (IV).

Пассивная область, состоящая из областей F и G, разделенных переходной областью Q, похожа на систему окислительновосстановительного титрования. Это наблюдение указывает на различное отношение содержаний гидратированных оксидов олова (II) и (IV) на протяжении пассивной области. При обратном сканировании был обнаружен лишь один катодный пик К, соответствующий области F. Это свидетельствует о том, что образующийся вначале гидратированный оксид олова (IV) существует в области F в очень малом количестве по сравнению с гидратированным оксидом олова (II). Следовательно, до переходной области *Q* преобладает гидратированный оксид олова (II).

Когда потенциал в точке g достигает значения 0,375 В, анодный ток немного повышается (область Q). Увеличение плотности тока можно объяснить уменьшением отношения содержаний в поверхностном слое гидратированных оксидов олова (II) и (IV). Поскольку катодный пик K и плечо L связаны с областью G, гидратированный оксид олова (II) превращается в гидратированный оксид олова (IV), а затем восстанавливается в две стадии до металлического олова. Можно заключить, что в после области Q преобладает гидратированный оксид олова (IV).

Когда в конце области G потенциал становится достаточно высоким ( $E_h = 1,75$  В), наблюдается резкое увеличение плотности тока до максимальной, обусловленное выделением кислорода:

$$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4\overline{e}$$

Известно, что кислород свободно выделяется на поверхностной пленке гидратированного оксида олова (IV). Это подтверждает, что в области *G* преимущественно существует гидратированный оксид олова (IV).

Когда при максимальном значении плотности тока направление изменения потенциала становится противоположным (см. рис. 1, a), наблюдается область Hповторного окисления с последующим появлением катодного пика К. На стадии повторного окисления образуются соединения олова (IV), стабильность которых отлична от стабильности соединений, образовавшихся на стадии G. Соединения олова (IV) могут образоваться в результате окисления находящихся в растворе ионов Sn<sup>2+</sup> или окисления гидратированного оксида одова (II) в составе оксидной пленки. Наличие двух катодных пиков І и Ј свидетельствует о существовании соединений олова (IV) в двух формах с разной электрохимической стабильностью. Можно заключить, что окончательная пассивирующая пленка не является смесью соединений олова (IV) и (II), а состоит из соединений олова (IV) разной стабильности.

Наличие двух пиков восстановления І и Ј может быть объяснено восстановлением соединений олова (IV), имеющих разную электрохимическую стабильность, до двух разных соединений олова (II). Дальнейшее восстановление соединений олова (II) до металлического олова может происходить в области катодного пика К и плеча L перед областью *М* выделения водорода. Однако из диаграммы вольтамперометрии (см. рис. 1, а) видно, что отношение анодного и катодного зарядов  $Q_c/Q_c$  больше 1, т. е. наблюдается избыток анодного заряда. Это указывает на параллельное протекание других реакций. В зависимости от потенциала, сопровождать избыток анодного заряда могут процессы зарядки двойного слоя, выделения кислорода или растворения металла.

В настоящей работе впервые представлено экспериментальное доказательство раздельного существования оксидов и гидратированных оксидов олова в хорошо различимых областях изменения потенциала, разделенных переходной областью. На стадии растворения металла протекают реакции образования растворимых соединений олова, гидроксидов олова (II) и (IV). Анализ результатов экспериментов позволяет заключить, что смесь гидроксидов олова (II) и (IV) существует на поверхности электрода в начале поляризации. При больших анодных потенциалах гидроксиды превращаются в гидратированные оксиды олова (II) и (IV). Отношение содержаний гидратированных оксидов изменяется на протяжении стадии пассивного состояния. Окончательная пассивирующая пленка состоит не из смеси соединений олова (II) и (IV), а из соединений олова (IV) разной стабильности.

Cyclic voltammetry is used to investigate the behavior of tin in 0.1 M solution of Na, H, PO, with pH 5.2. Voltammetric diagrams are obtained for different final anodic and cathodic potentials, cycle numbers, and sweep rates.  $H_2PO_4$ - ions seem to have a specific effect at the beginning of the anodic process. A mixture of  $Sn(OH)_4$  and  $Sn(OH)_4$  forms on the electrode surface at the tin dissolution stage, which turns later into a mixture of stabler tin (II) and (IV) hydroxides. A passivating film forms from a mixture of tin (IV) compounds with varying electrochemical stability.

**Key words**: *tin*, *cyclic voltammetry*, *sodium dihydrophosphate*, *passive state*.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Burleigh T. D., Gerischer H. J. Electrochem. Soc. 1988. V. 135. P. 2938.
- 2. Varsanyi M. L., Jaen J., Vertes A. et al. Electrochim. Acta. 1985. V. 30. P. 529.
- 3. Muralidharan V. S., Thangavel K., Rajagopalan K. S. Ibid. 1983. V. 28. P. 1611.
- Kapusta S., Hackerman N. J. Electrochem. Soc. 1982. V. 129. P. 1886.
   Kapusta S., Hackerman N. Electrochim. Acta. 1980. V. 25. P. 1625.
- 6. *Kapusta S., Hackerman N.* Ibid. P. 1001.
- 7. Kapusta S., Hackerman N. Ibid. 1979. V. 25. P. 1625.
- 8. Do Duc H., Tissot P. J. Electroanal. Chem. 1979. V. 102. P. 59.
- 9. Dickinson T., Lotfi S. Electrochim. Acta. 1978. V. 23. P. 513.
- 10. Vertes A., Leidheiser H. Jr., Varsanyi M. L. et al. J. Electrochem. Soc. 1978. V. 125. P. 1946.
- 11. Stirrup B. N., Hampson N. A. J. Electroanal. Chem. 1976. V. 67. P. 45.
- 12. Awad S. A., Kassab A. Ibid. 1969. V. 20. P. 203.
- 13. *Markovic T., Babic R.* Werkstoffe und Korrosion. 1966. V. 5. P. 380.
- 14. Eurof-Davies D., Shah S. N. Electrochim. Acta. 1963. V. 8. P. 703.
- 15. Shah S. N., Eurof-Davies D. Ibid. P. 663.
- 16. Zobayri E. D., Rouhollahi A., Hadi M. et al. Anal. Bioanal. Electrochem. 2009. V. 1. P. 239.
- 17. Almeida C. M. V., Giannetti B. F., Raboczkay T. J. Appl. Electrochem. 1999. V. 29. P. 123.
- Almeida C. M. V., Giannetti B. F., Raboczkay T. J. Electroanal. Chem. 1997. V. 422. P. 185.
   Seruga M., Metikos-Hukovic M., Valla T. et al. Ibid. 1996. V. 407. P. 83.
- 20. Giannetti B. F., Sumodjo P. T. A., Rabockai T. et al. Electrochim. Acta. 1992. V. 27. P. 143.
- 21. Bojinov M., Salmi K., Sundholm G. J. Electroanal. Chem. 1993. V. 358. P. 177.
- 22. Laitinen T., Salmi K., Sundholm G. et al. Electrochim. Acta. 1992. V. 37. P. 1797.
- 23. Abd ElRehim S. S., Taha F., Saleh M. B. et al. Corros. Sci. 1992. V. 33. P. 1789.
- 24. Dobbelaar J. A. L., De Wit J. H. W. J. Electrochem. Soc. 1990. V. 137. P. 2038. 25. Giannetti B. F., Sumodjo P. T. A., Rabockai T. - J. Appl. Electrochem. - 1990. - V. 20. - P. 672.
- 26. Drogowska M., Brossard L., Menard H. Ibid. 1989. V. 19. P. 231.
- 27. Keddam M., Takenouti H., Yu N. J. Electrochem. Soc. 1985. V. 132. P. 2561.
- 28. Keddam M., Lizee J. F., Pallotta C. et al. Ibid. 1984. V. 131. P. 2016.
- 29. Gouda V. K., Rizkalla E. N., Abd-El-Wahab S. et al. Corros. Sci. 1981. V. 21. P. 1.
- 30. Cid M., Jouanneau A., Nganga D. et al. Electrochim. Acta. 1978. V. 23. P. 945.
- 31. Sherlock J. C., Britton S. C. Br. Corros. J. 1972. V. 7. P. 180.
- 32. *Al-Suhybani A. A., Al-Mayouf A. M.* Materialwisswnchaft und Werkstofftechnik. 1996. V. 27. P. 297.
   33. *DoDuc H., Tissot P.* Corros. Sci. 1979. V. 19. P. 179.
- 34. DoDuc H., Tissot P. Ibid. P. 179.
- 35. Huang B. X., Tornatore P., Li Y. Electrochim. Acta. 2000. V. 46. P. 671.
- 36. Asell R. O., Dickson T., Povey A. F. et al. J. Electrochem. Soc. 1977. V. 124. P. 1360.
- 37. Ammar I. A., Darwish S., Khalil M. W. et al. Met.-Wiss. U. Werkstofftech. 1988. V. 19. P. 294. 38. Stirrup B. N., Hampson N. A. – J. Electroanal. Chem. – 1976. – V. 73. – P. 189.
- 39. Seruga M., Metikos-Hukovic M. Ibid. 1992. V. 334. P. 223.

### -Вниманию специалистов!

#### В. Е. Емельянов, В. Н. Скворцов

#### МОТОРНЫЕ ТОПЛИВА: АНТИДЕТОНАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА И ВОСПЛАМЕНЯЕМОСТЬ

Приведены сведения о требованиях к качеству и технологии производства моторных топлив, методах оценки их детонационной стойкости и воспламеняемости, а также новейшие достижения техники в области усовершенствования установок и методов испытаний.

Книга является практическим руководством и для нефтесбытовых предприятий, и для работников автомобильного и воздушного транспорта и других отраслей, а также будет полезна широкому кругу инженернотехнических работников, аспирантам и студентам вузов и техникумов.

#### М.: Издательство «Техника», 2006. — 192 с.

#### Чанмин Чжан, Аднан Алхаджи, Омер Р. Косеоглу, Чангэнь Хуан, Ли Янь, Жунхуа Ду

Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences (Taiyuan, China), Research & Development Center, Saudi Aramco (Dhahran, Saudi Arabia), Institute of Traffic Shanxi Province (Taiyuan, China)

# Усовершенствованный метод эксклюзионной хроматографии для анализа тяжелых остатков

Модифицированным методом эксклюзионной хроматографии получены молекулярномассовые распределения, средняя молекулярная масса и другие характеристики тяжелых остатков: каменноугольного пека, нефтяного пека, гудрона и остатка пиролиза. Предложенный метод может применяться при разработке и исследовании процессов гидрообработки тяжелых нефтяных остатков, производства дорожного битума и ожижения угля.

> Ключевые слова: эксклюзионная хроматография, тяжелые остатки, молекулярно-массовое распределение.

ри переработке нефти, в частности, на установках термического и каталитического крекинга, образуются тяжелые остатки. При ожижении угля образуется 20-30% остатка. Для выявления целесообразности переработки тяжелых остатков необходимо установить их молекулярно-массовое распределение (ММР). Незаменимым методом анализа тяжелых нефтяных остатков является эксклюзионная хроматография, также известная как гель-проникающая хроматография. Данный метод был разработан более полувека назад и претерпел большие изменения, в частности создание комплексных методов анализа, включающих ИК-спектроскопию, хроматомасс-спектрометрию и ядерный магнитный резонанс [1-4], а также разработку колонок с высоким разрешением [5-7]. В настоящее время эксклюзионная хроматография применяется во многих отраслях науки: для анализа пестицидов [2], предотвращения эпидемий [3], в радиационной химии [8, 9], химии окружающей среды [10], фотохимии [10-12], при исследовании полимеров [13], продуктов питания [14], тяжелых нефтяных остатков [15–19] и др.

Цель данной работы — усовершенствование метода эксклюзионной хроматографии с целью исследования тяжелых остатков.

Эксклюзионную хроматографию выполняли на высокоэффективном жидкостном хроматографе SHIMADZU LC-10A (Япония) с ультрафиолетовым детектором SPD-10AUP (длина волны 254 нм). Использовали колонку SHIMPACK-801 (Japan SHIMPACK Company). Длина колонки — 30 см, внутренний диаметр — 0,8 см, стационарная фаза — полистирол толщиной 6 мкм. Все использованные реактивы были квалификации «чистый для анализа».

Содержание в остатках веществ, нерастворимых в тетрагидрофуране (ТГФ), определяли следующим образом. Остаток в количестве 0,1–0,2 г помещали в делительную воронку емкостью 150 мл. Добавляли 100 мл ТГФ, воронку встряхивали для полного перемешивания и оставляли до появления двух несмешивающихся слоев. Растворимые в ТГФ вещества анализировали методом эксклюзионной хроматографии, нерастворимые — отделяли, высушивали и взвешивали.

В методе ASTM определения содержания парафиновых углеводородов используется большое количество токсичных растворителей. В настоящей работе для определения содержания парафиновых углеводородов использовали разработанный нами метод жидкостной хроматографии [20]. В стеклянной колонке (длина 9 см, внутренний диаметр 6 мм), заполненной силикагелем (размер частиц 0,075-0,15 мм) и оксидом алюминия (размер частиц 0,047-0,147 мм), от образца массой 0,1 г отделяли парафиновые углеводороды, которые элюировали гептаном, высушивали и взвешивали.

Методом эксклюзионной хроматографии можно анализировать только растворимую в  $T\Gamma \Phi$  часть образцов. Характеристика R метода анализа — это часть образца, которая может быть проанализирована с использованием данного метода. Индекс R вычисляется по формуле:

$$R = 100 - W_{in-thf} - W_{alk},$$

где  $W_{in-thf}$  и  $W_{alk}$  — содержание (% мас.) в образце соответственно веществ, нерастворимых в  $\Gamma\Gamma\Phi$ , и парафиновых углеводородов.

В качестве подвижной фазы использовали ТГФ, расход которого составлял 1,2 мл/мин, концентрация раствора образца — 400-800 мкг/мл, объем пробы — 2-6 мкл, температура колонки — 25°С. Уравнение кривой эксклюзионной хроматографии:

$$\lg M_i = 5,2107 - 0,3846R_i$$

где  $M_i$  и  $R_i$  — молекулярная масса и время удерживания (мин) стандартов. Коэффициент корреляции этого уравнения равен 0,9726.

Для вычисления содержания компонентов с определенной молекулярной массой M хроматограмму разделяли на участки, соответствующие конкретному интервалу молекулярной массы, например <300, 300–400 и т. д. Содержание компонентов с определенной молекулярной массой вычисляли по формуле:

$$W_{(c-d)} = (\sum R_{(c-d)} / \sum R_{(0-n)}) \cdot 100,$$

где  $W_{(c-d)}$  — содержание (%) компонентов с молекулярной массой в пределах c-d;  $R_{(c-d)}$  — хроматографический отклик на молекулярную массу в пределах c-d;  $R_{(0-n)}$  — суммарный отклик.

Среднемассовую молекулярную массу  $M_{w}$  вычисляли по формуле:

$$M_{w} = \sum (M_{i} \cdot R_{i}) / \sum R_{i}$$

где  $M_i$  — молекулярные массы *n*-го участка;  $R_i$  — хроматографические отклики *n*-го участка.

Среднечисловую молекулярную массу  $M_n$  рассчитывали по формуле:

$$M_n = \sum R_i / \sum (R_i / M_i).$$

Индекс широты ММР:

$$D = M_w / M_n$$
.

Анализировали четыре остатка: гудрон с НПЗ в Саудовской Аравии, остаток пиролиза с НПЗ

Таблииа	1
тиолици	1

Образец	Результа в э	аты опреде ксперимен	еления <i>R</i> іте	Среднее	Максимальная относительная	
	1	2	3	значение к	погрешность, %	
Каменноугольный пек	73,64	72,89	73,86	73,46	-0,78	
Нефтяной пек	99,33	99,28	98,76	99,12	-0,36	
Остаток пиролиза	90,36	89,87	90,56	90,26	-0,43	
Гудрон	96,17	96,21	95,76	96,05	0,33	

Синьцзиань (Китай), нефтяной пек (Корея) и каменноугольный пек с коксохимического завода Шаньси (Китай). Значения индекса *R* для исследуемых остатков приведены в табл. 1. Чем ближе значение *R* к 100%, тем эффективнее применение данного метода анализа для исследования конкретного образца. Видно, что *R* находится в пределах 73,46-99,12%, что свидетельствует о применимости метода эксклюзионной хроматографии для анализа выбранных остатков. Максимальная относительная погрешность метода составляет 0,33-0,78%.

Хроматограммы образцов приведены на рис. 1. Видно, что хроматограммы различаются. Полученные хроматограммы по разрешающей способности и четкости превосходят хроматограммы, приведенные в работах [17–19]. Результаты определения ММР тяжелых остатков приведены в табл. 2. Видно, что образцы сильно различаются среднемассовой молекулярной массой и ММР. Среднемассовая молекулярная масса снижается в ряду: нефтяной пек > гудрон > каменноугольный пек > остаток пиролиза. Значения индекса широты ММР сравнительно невелики и различаются не сильно. Минимальное значение D характерно для нефтяного пека. Небольшая относительная погрешность свидетельствует о хорошей воспроизводимости метода эксклюзионной хроматографии при анализе остатков.

К преимуществам метода эксклюзионной хроматографии следует отнести простоту подготовки образцов по сравнению с методом ASTM [21], высокую скорость

работы колонки, низкую токсичность применяемых реагентов, хорошую разрешающую способность. В работе [22] отмечено повышение давления в колонке вследствие применения ТГФ. Однако мы с этим явлением не сталкивались, вероятно, благодаря перегонке ТГФ перед использованием. Полученные методом эксклюзионной хроматографии значения характеристик образцов были близки значениям, полученным другими методами. Так, значения среднечисловой молекулярной массы, вычисленные по результатам эксклюзионной хроматографии и осмометрического метода [23], близки.

В работе [22] приведены массспектры гудрона, по которым мы вычислили среднемассовую молекулярную массу гудрона — 1710. Методом эксклюзионной хроматографии было получено близкое значение среднемассовой молекулярной массы гудрона — 1793,5. Следует отметить, что это



Таблица 2

Палалияна	м			Содержание (%) компонентов с молекуля				ярной массо	рй
Параллельные эксперименты	MI <sub>w</sub>	IVI <sub>n</sub>	D -	>5000	3000-5000	1000-3000	500-1000	300-500	<300
			Нефп	пяной пек					
1	1903,87	1020,15	1,87	0,82	17,26	59,78	11,96	4,21	5,97
2	1906,17	1022,3	1,87	0,79	17,15	60,11	12,31	3,87	5,77
Среднее значение	1905,02	1021,22	1,87	0,81	17,21	59,94	12,13	4,04	5,87
Относительная погрешность, %	-0,06	-0,10,	0	1,23	0,29	-0,27	-1,4	4,21	1,7
			Ocmam	ок пиролиза	7				
1	763,79	284,29	2,69	0,2	7,42	15,18	9,78	9,61	57,81
2	765,79	286,29	2,67	0,21	7,53	16,13	9,55	9,74	56,84
Среднее значение	764,79	285,29	2,68	0,21	7,47	15,66	9,67	9,67	57,33
Относительная погрешность, %	-0,13	-0,35	0,37	-4,76	-0,67	-3,07	1,14	-0,62	0,84
			Γ	удрон					
1	1791,59	883,98	2,03	3,69	1,48	61,19	20,62	6,31	6,71
2	1794,47	884,45	2,03	3,71	1,5	61,29	20,49	6,42	6,59
Среднее значение	1793,03	884,22	2,03	3,7	1,49	61,24	20,55	6,37	6,65
Относительная погрешность, %	-0,08	-0,03	0	-0,27	-0,67	-0,08	0,34	-0,94	0,9
			Каменно	угольный п	ек				
1	1032,2	458,91	2,25	1,66	2,8	21,2	29,73	22,75	21,86
2	1029,97	457,98	2,25	1,62	2,84	21,31	29,66	22,71	21,86
Среднее значение	1032,45	459,12	2,25	1,71	2,76	21,14	29,71	22,77	21,91
Относительная погрешность, %	-0,02	-0,05	0	-2,92	1,45	0,29	0,07	-0,09	-0,23

лишь приближенное сравнение, поскольку сравниваемые образцы гудрона имеют разное происхождение.

Добываемые в Китае парафинистые нефти неприменимы для производства битума, поэтому предлагается получать высококачественный дорожный битум из смеси нефтяных и каменноугольных остатков. Метод эксклюзионной хроматографии может использоваться для анализа сырья для производства битума, сополимеров и модифицированных битумов.

Данный метод может также применяться при исследовании старения битумов, что можно продемонстрировать на примере. Образец битума массой 50 г помешали в автоклав емкостью 250 мл, в котором поддерживали температуру 163°С и давление азота 0,1 МПа. Через определенные промежутки времени отбирали и анализировали пробы битума. Изменение характеристик битума в зависимости от продолжительности старения показано на рис. 2. После обработки данных было выявлено, что с увеличением продолжительности старения вплоть до 70 мин повышается содержание в битуме компонентов с молекулярной массой 3000—5000.

Эффективным методом улучшения качества тяжелых остатков и повышения выхода легких фракций является гидрообработка. В настоящей работе гидрообработку тяжелого остатка осуществляли а автоклаве емкостью 25 мл при температуре 400°С и давлении водорода 7 МПа. Исходный остаток и продукт гидрообработки анализировали методом эксклюзионной хроматографии (рис. 3). Изменение ММР образца в процессе гидрообработки показано в табл. 3.

Очевидно, хроматограммы и MMP исходного и гидрообработанного тяжелого остатка принципиально различаются. В частности, среднемассовая молекулярная масса гидрообработанного остатка составляет 444,48, исходного —





Таблица З

Параллельные эксперименты	M <sub>w</sub>	M <sub>n</sub>	D								
				Содержание (70) компонентов с молекулярной массой							
				>5000	3000-5000	1000-3000	500-1000	300-500	<300		
До гидрообработки											
1	574,64	260,86	2,20	1,18	1,00	7,67	17,44	22,63	50,08		
2	562,28	260,54	2,16	1,17	1,01	7,81	17,31	22,57	50,13		
Среднее значение	568,46	260,70	2,18	1,18	1,01	7,74	17,37	22,60	50,10		
Относительная погрешность, %	1,09	0,06	0,92	0,00	-0,99	-0,90	0,40	0,13	-0,04		
После гидрообработки											
Эксперимент 1	449,39	272,46	1,65	0,09	0,18	6,90	20,47	25,53	46,83		
Эксперимент 2	439,58	272,21	1,61	0,08	0,16	6,85	20,57	26,11	46,23		
Среднее значение	444,48	272,34	1,63	0,09	0,17	6,87	20,52	25,82	46,53		
Относительная погрешность, %	1,10	0,04	1,23	0,00	5,89	0,44	-0,24	-1,12	0,64		

#### Таблица 4

Параллельные эксперименты	$M_{_{w}}$	M <sub>n</sub>	D	Содержание (%) компонентов с молекулярной массой								
				>5000	3000-5000	1000-3000	500-1000	300-500	<300			
Исходный продукт ожижения угля												
1	1175,94	448,93	2,62	1,00	2,67	41,13	22,74	11,28	21,18			
2	1184,66	449,04	2,64	1,06	2,69	41,09	22,71	11,28	21,17			
Среднее значение	1180,30	448,98	2,63	1,03	2,68	41,11	22,73	11,28	21,17			
Относительная погрешность, %	-0,37	-0,01	-0,38	-2,91	-0,37	0,05	0,04	0,00	0,05			
Hs												
1	581,61	288,83	2,01	0,74	0,49	11,08	22,52	23,57	41,60			
2	592,51	289,1	2,05	0,80	0,51	11,08	22,53	23,53	41,55			
Среднее значение	587,06	288,97	2,03	0,77	0,50	11,08	22,52	23,55	41,58			
Относительная погрешность, %	-0,93	-0,05	-0,99	-3,89	-2,00	0,00	0,00	0,08	0,05			
Ts												
1	1889,43	783,83	2,41	2,26	12,20	56,35	14,52	5,86	8,81			
2	1901,78	782,45	2,43	2,36	12,19	56,22	14,51	5,87	8,85			
Среднее значение	1895,60	783,14	2,42	2,31	12,20	56,28	14,52	5,87	8,82			
Относительная погрешность, %	-0,32	0,09	-0,41	-2,16	0,00	0,12	0,00	-0,17	-0,11			

568,48. Содержание компонентов с молекулярной массой >1000 в исходном и гидрообработанном остатках составляет соответственно 9,93 и 7,13% мас. Небольшая



средняя относительная погрешность определения характеристик ММР (для исходного остатка — 0,74%, для гидрообработанного — 0,89%) свидетельствует о хорошей воспроизводимости предлагаемого метода.

Метод эксклюзионной хроматографии может применяться и при исследовании процесса ожижения угля. В настоящей работе от продуктов ожижения угля экстракцией гептаном отделяли компоненты, растворимые в гептане (Hs). Остаток экстрагировали толуолом и получали компоненты, растворимые в толуоле (Ts). Хроматограммы исходного образца, компонентов Hs и Ts приведены на рис. 4, а ММР — в табл. 4. Видно, что наибольшая молекулярная масса характерна для растворимых в толуоле, наименьшая — для растворимых в гептане. В порядке уменьшения среднечисловой молекулярной массы образцы располагаются следующим образом: Ts > исходный продукт > Hs. Порядок уменьшения индекса широты MMP следующий: исходный продукт > Ts > Hs.

Представленные выше примеры подтверждают возможность успешного применения метода эксклюзионной хроматографии для определения изменения ММР нефтяных и каменноугольных остатков в различных процессах.

Авторы выражают благодарность за оказанную финансовую поддержку Национальному фонду естественных наук Китая (№ 20677065) и Фонду естественных наук провинции Шанхай (№ 2008011014-3).

A modified size exchange chromatographic method is used to determine molecular weight distribution, average molecular weight, and other characteristics of heavy resids, namely, coal-tar pitch, petroleum pitch, vacuum resid, and pyrolysis residue. This method can be applied for developing and investigating petroleum heavy resid hydrotreatment, road asphalt production, and coal liquefaction.

Key words: size exchange chromatography, heavy resids, molecular weight distribution.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kuligowski J., Quintas G., Esteveturrillas F. A. et al. – J. Chromatogr. A. – 2008. – N 1. – P. 71–77.

- 2. Libin L., Yuki H., Yaping Q. et al. J. Chromatogr. B. 2007. N 1. P. 61–68.
- 3. Andres G. S., Natividad R. M., Evaristo B. Analytica Chimica. Acta. 2006. N 1–3. P. 53–61.

4. *Wolf H., Harald P., Macko T. et al.* – J. Magn. Reson. – 2006. – N 2. – P. 290–302.

- 5. Philipsen H. J. A., Claessens H. A., Lind H. et al. J. Chromatogr. A. 1997. N 1–2. P. 101–116.
- 6. Changming Z., Long X., Haohong Z. et al. Ibid. 2004. N. 1–2. P. 115–121.
- 7. Guadalupe Z., Soldevilla A., Saenz-Navajas M. P. et al. Ibid. 2006. N 1–2. P. 112–120.
- 8. *Albano C., Perera R., Sanchez Y. et al.* Nuc. Instrum. and Meth. B. 2007. N 1. P. 208–212.
- 9. *Ralf D., Rudiger B.* Ibid. N 1. P. 281–284.
- 10. Hajjouji H. E., Fakharedine N., Baddi G. A. et al. Bioresource Technol. 2007. V. 18. P. 3513–3520.
- 11. Halina K., Andrzej J., Podg O. J. Photoc. Photobio. A. 2007. N 2–3. P. 209–215.
- 12. Hite J. R., Shyichuk A. V. Polym. Degrad. Stabil. 2007. N 11. P. 2095–2101.
- 13. Anton B., Goh T. K., Stephen P. B. et al. Polymer. 2008. N 4. P. 825–830.
- 14. *Shuling S., Xiaodong M., Chongjiu L.* Food Control. 2007. N 5. P. 448–453.
- Ahmaruzzaman M., Sharma D. K. J. Anal. Pyrol. 2008. N 1. P. 37–44.
   Keith D. B., Michael J. M., Norman T. Fuel. 1984. N. 11. P. 1556–1560.
- 17. Barry R. J., Keith D. B., Alan A. H. et al. J. Chromatogr. A. 1997. N 1. P. 65–74.
- 18. *Morgana L. W., Herod T. J., Kandiyoti A. A.* Ibid. 2004. N 1–2. P. 227–243.
- 19. *Stephanie P. D., Fatma K., Trevor J. M. et al.* Energy & Fuels. 2007. N 6. P. 3484–3489.
- 20. Zhang C. M., Yang J. L., Xue Y. P. et al. Petrol. Sci. Technol. 2008. N 6. P. 665-673.
- 21. Standard Test Method for Separation of Asphalt into Four Fractions. ASTM International. 2002. December, N 5. P. 15-14.
- 22. Suelves I., Islas C. A., Millan M. et al. Fuel. 2003. N 1. P. 1-14.
- 23. Zhang C. M., Li A. Y., Li Y. J. et al. Preprints, Division of Petroleum Chemistry. 1989. V. 342. P. 247-250.

### -Вниманию специалистов!

#### Б. П. Туманян, Н. Н. Петрухина, И. М. Колесников

#### КАТАЛИТИЧЕСКИЙ РЕФОРМИНГ: ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ И РАСЧЕТ ОСНОВНОГО ОБОРУДОВАНИЯ

В книге рассмотрены теоретические основы, химизм и катализаторы процесса реформинга бензиновых фракций. Анализируется влияние технологических параметров и исходного сырья на выход и качество получаемых продуктов. Представлены технологические схемы процессов с периодической и непрерывной регенерацией катализатора, приводится их сравнительная характеристика. На примерах изложена методика расчета основного оборудования установок реформинга с периодической и непрерывной регенерацией катализатора.

Книга предназначена для студентов высших учебных заведений, изучающих курсы, связанные с переработкой нефтяного сырья, а также может представлять интерес для специалистов в области переработки нефти.

М.: Издательство «Техника», 2012. — 176 с.



### В. Д. Рябов

#### ХИМИЯ НЕФТИ И ГАЗА

Учебник по курсу «Химия нефти и газа» для студентов химико-технологических специальностей вузов и факультетов нефтегазового профиля.

Приведены современные данные о составе, свойствах, методах анализа углеводородов и других компонентов нефти и газа. Рассмотрены химические основы термических и каталитических превращений углеводородов и гетероатомных соединений нефти. Изложены основные гипотезы происхождения нефти.

#### М.: Издательство «Техника», 2004. — 288 с.