

Российская академия наук
Объединенный Научный совет РАН
по химии нефти, газа, угля и биомассы
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН
Некоммерческое партнерство «Центр развития технологий глубокой
переработки углеводородных ресурсов»

XII МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ ПО НЕФТЕХИМИИ

СБОРНИК ТЕЗИСОВ



**17-21 сентября 2018 года
г. Звенигород**

ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ

Сопредседатели:

Хаджиев С.Н., академик РАН (ИНХС РАН)

Лунин В.В., академик РАН, МГУ им. М.В. Ломоносова

Алехин Л.С., АО «ТАНЕКО»

Арутюнов В.С., ИХФ РАН

Бухтияров В.И., академик РАН, ИК СО РАН

Дедов А.Г., академик РАН, РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина

Иванова И.И., ИНХС РАН, МГУ им. М.В. Ломоносова

Капустин В.М., РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина

Караханов Э.А., МГУ им. М.В. Ломоносова

Лихолобов В.А., член-корр. РАН, ИППУ СО РАН

Мазгаров А.М., АО «ВНИИУС»

Пармон В.Н., академик РАН, ИК СО РАН

Паташников Г.Л., ООО «БИ АЙ Технолоджи»

Рудяк К.Б., ООО «РН-ЦИР»

Седов И.В., ИПХФ РАН

Цодиков М.В., ИНХС РАН

Яруллин Р.С., ОАО «Татнефтехиминвест-Холдинг»

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

Сопредседатели:

Максимов А.Л., ИНХС РАН, МГУ им. М.В. Ломоносова

Галибеев С.С., АО «ОХК «УРАЛХИМ»

Аблаев А.Р., Российская Биотопливная Ассоциация

Бермешев М.В., ИНХС РАН

Волков А.В., ИНХС РАН

Канатьева А.Ю., ИНХС РАН, Совет молодых ученых

Куликов А.Б., ИНХС РАН

Куликова М.В., ИНХС РАН

Лядов А.С., ИНХС РАН

Магомедова М.В., ИНХС РАН

Никольшин П.А., АО «ВНИИ НП

Петрухина Н.Н., ИНХС РАН

Шалыгин М.Г., ИНХС РАН, Совет молодых ученых

Сборник тезисов докладов XII Международной конференции молодых ученых по нефтехимии (17–21 сентября 2018 г., г. Звенигород). – М.: ИНХС РАН, 2018. – 810 с.
ISBN 978-5-9905815-5-5

Сборник включает тезисы докладов, которые были представлены на XII Международной конференции молодых ученых по нефтехимии.

©Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН

ОРГАНИЗАТОРЫ КОНФЕРЕНЦИИ



Отделение химии и наук о материалах Российской академии наук



Объединенный Научный совет РАН по химии нефти, газа, угля и биомассы



Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН

Некоммерческое партнерство «Центр развития технологий глубокой переработки углеводородных ресурсов»

СПОНСОРЫ



ИНФОРМАЦИОННЫЕ СПОНСОРЫ



КАТАЛИЗ
в промышленности





*Раскрытие тайн катализа произведет переворот
в материальной культуре человечества
Академик А.А. Баландин*

Все современные представления о катализе так или иначе связаны с именем А.А. Баландина и с открытыми им принципами структурного и энергетического соответствия. Это касается металлокомплексного катализа, ферментативного катализа, катализа с использованием других макромолекулярных лигандов, цеолитного катализа, катализа на кластерах и наночастицах и т.д. В историю отечественной науки академик А.А. Баландин вошел как крупнейший ученый-химик, автор мультиплетной теории гетерогенного катализа, позволившей связать каталитическую активность вещества с его атомно-молекулярными характеристиками. Теория дала возможность осуществить многие реакции, важные для химической промышленности, и целенаправленно подбирать катализаторы для технологических процессов.

Алексей Александрович Баландин (20 декабря 1898 г. – 22 мая 1967 г.) родился в Енисейске. Окончил Московский университет (1923 г.). Дипломную работу выполнил под руководством Н.Д. Зелинского. По его рекомендации А.А. Баландин после окончания университета был оставлен на кафедре органической и аналитической химии в качестве научного сотрудника, а затем аспиранта научно-исследовательского института химии при МГУ. После окончания аспирантуры в 1928 г. он зачисляется ассистентом, а с 1930 г. – доцентом той же кафедры.

А.А. Баландин в 1930 г. первым как в нашей стране, так и за рубежом начал читать в Московском университете специальный курс «Органический катализ», включавший физико-химические основы катализа, теорию, методы исследования и каталитический синтез органических веществ. В 1929 г. вышла в свет его работа «К теории гетерогенно-каталитических реакций. Модель дегидрогенизационного катализа», в которой были сформулированы основные положения предложенной им в 1927 г. мультиплетной теории гетерогенного катализа. В январе 1934 г. Баландин утверждается в звании профессора. Ходатайствуя о присвоении Баландину звания профессора по кафедре органической химии, академик А.Н. Фрумкин в своем отзыве писал: «Я считаю

работы А.А. Баландина значительным вкладом в мировую науку и в подтверждение такой оценки мог бы привести также отзывы авторитетных иностранных ученых». 31 марта 1935 г. А.А. Баландин получил письмо от неперменного секретаря академика В.П. Волгина с уведомлением о том, что Президиум Академии наук СССР на своем заседании 15 марта вследствие представления квалификационной комиссии по химии присудил ему ученую степень доктора химии за работы по катализу органических соединений.

В 1935 г. Баландин организовал лабораторию органического катализа в Институте органической химии АН СССР, где он возглавил исследования, связанные с изучением механизма важнейших реакций органического катализа, развитием мультиплетной теории катализа и изучением каталитических превращений. 15 июня 1936 г. комиссия Президиума АН СССР присудила малую премию им. Д.И. Менделеева профессору Баландину за работы по катализу в области органической химии.

Но уже 16 июля последовал арест лауреата Менделеевской премии. В своей автобиографии, написанной 2 сентября 1939 г., Алексей Александрович писал: «В июле 1936 г. был арестован и в марте 1937 г. административно сослан в Оренбург на 5 лет, где работал в аналитической лаборатории завода Автотрактордеталь, а с III.1938 по VI.1939 – преподавателем химии и физики в средней школе взрослых №1. В мае 1939 г. был реабилитирован по пересмотру дела (дело прекращено), возвращен в Москву и с 16.VI.1939 восстановлен в прежней должности в МГУ». Добрыми словами надо вспомнить мужественных ученых, академиков Н.Д. Зелинского, А.Н. Баха, А.Н. Фрумкина, В.И. Вернадского и Н.С. Курнакова, которые не побоялись выступить с опровержением причастности профессора Баландина к каким-либо антисоветским действиям.

Вскоре после реабилитации по ходатайству директора Института органической химии АН СССР члена-корреспондента АН СССР А.Н. Несмеянова Алексей Александрович с 1 сентября 1939 г. утверждается руководителем группы кинетики контактных процессов в лаборатории органического катализа, задачей которой было изучение каталитических органических реакций превращения насыщенных углеводородов в реакционноспособные ненасыщенные соединения в целях использования природных и промышленных газов. Под руководством Алексея Александровича уже к началу 1941 г. были выполнены исследования, связанные с превращением бутана в бутилен и бутилена в бутадиен, который путем полимеризации превращают в технике в синтетический каучук. В этой же лаборатории был разработан каталитический метод превращения этилбензола в стирол.

В годы Великой Отечественной войны А.А. Баландин работал в Казани, куда эвакуировался Институт органической химии АН СССР. За цикл исследований, выполненных в 1943–1944 гг., Баландин в 1946 г. был удостоен Сталинской премии II степени. Ему присуждается также премия им. С.В. Лебедева I степени за работы по каталитическому получению мономеров искусственного каучука. В 1945 г. он был награжден орденом Трудового Красного Знамени за выдающиеся заслуги в области науки и техники.

В 1948 г. Баландин стал деканом химического факультета МГУ. 1 апреля 1949 г. А.А. Баландина, действительного члена Академии наук СССР, вновь арестовали. Академик Баландин был осужден по 58-й статье на 10 лет и по этапу направлен в Норильск. Поступило распоряжение прекратить исследования по мультиплетной теории. На работы ее основателя нельзя было ссылаться. В Норильске А.А. Баландин пробыл четыре года и три месяца, работал на тяжелых работах, затем был привлечен в опытный металлургический цех, в лаборатории которого он изучал кинетику восстановления оксидов никеля с целью получения активного никелевого порошка. В июне 1953 г. в Управление комбината пришла правительственная телеграмма с указанием немедленно отправить академика Баландина в Москву.

В 1954 г. он возглавил созданную в Институте органической химии АН СССР лабораторию им. Н.Д. Зелинского и до конца своих дней был ее бессменным руководителем. В 1954–1961 гг. академик Баландин – председатель Ученого совета по проблеме «Научные основы подбора катализаторов» при Отделении химических наук АН СССР. В 1953 г. для развития работ по катализу был создан Научный совет по катализу, председателем которого стал академик Баландин. Было сформировано множество «бригад», состоявших из ученых и представителей соответствующих ведомств, которыми руководили крупнейшие специалисты. Руководство такой бригадой по проблеме «Катализ» было получено А.А. Баландину. В 1958 г. Алексей Александрович был награжден вторым орденом Трудового Красного Знамени «за заслуги в развитии химической науки и в связи с 60-летием со дня рождения».

22 мая 1967 года на 69-м году жизни А.А. Баландин скончался. Профессор Э.К. Ридил (Великобритания) написал: «Со смертью профессора Баландина мир обеднел теми немногими, кто действительно сделал оригинальный вклад в нашу науку, Россия лишилась специалиста, признанного во всем мире, авторитета по структуре поверхности в гетерогенном катализе».

Невозможно не отметить удивительную стойкость характера Алексея Александровича – его не сломили два ареста, ссылка, лишения. Алексей Александрович оставался самим собой – человеком мужественным, стойким и целеустремленным. Через все испытания пронес он жизнеутверждающий факел любви к науке. По словам одного из учеников А.А. Баландина, профессора А.П. Руденко, «все его мысли были отданы только науке. Он думал, писал, читал везде и всюду при любой возможности (в кабинете, дома, на даче, в отпуске, в больнице) и даже в совершенно немыслимых для научной работы условиях. Удовлетворение потребности научного творчества было главным стремлением, подчинявшим всю его деятельность. Поэтому ни частые тяжелые болезни, ни несправедливости и несчастья жизни не сломили творческого духа, веры в правильность и актуальность избранного им пути».

Создав в МГУ первую в мире кафедру органического катализа, Алексей Александрович воспитал много высококвалифицированных специалистов в области катализа. На своих лекциях он призывал молодежь применить свой талант в области управления химическими процессами с помощью катализаторов и этим обогатить материальную культуру человечества. Более трехсот химиков-катализаторов было подготовлено академиком Баландиным. Некоторые его ученики развили новые направления катализа: Е.И. Клабуновский (ИОХ РАН) – стереоспецифический катализ, учитывающий факторы, связанные с оптической активностью реагирующих веществ и катализаторов; А.П. Руденко (МГУ) – эволюционный катализ, охватывающий специфические свойства неравновесных открытых каталитических систем, изменяющихся в ходе реакции.

В 1991 г. была утверждена премия Академии наук им. А.А. Баландина. Первая премия была присуждена в 1993 г. Х.М. Миначеву, А.А. Слинкину и Е.С. Шпиро за цикл работ «Исследования в области гетерогенного катализа». Следующая премия им. А.А. Баландина была присуждена В.В. Лунину за цикл работ «Новые гетерогенные катализаторы на основе интерметаллических соединений и их гидридов».

Основные работы:

Разработал мультиплетную теорию катализа, основанную на следующих принципах: структурное соответствие между группой реагирующих молекул и параметрами кристаллической решётки катализатора; энергетическое соответствие между величинами энергий связей в молекуле и хемосорбционных связей молекулы с катализатором; перераспределение связей в переходном мультиплетном комплексе.

Начал исследования энергий активации гетерогенно-каталитических реакций.

Развил представления о принципе энергетического соответствия, установив зависимость величины энергетического барьера реакции от адсорбционного потенциала.

Предложил уравнение кинетики реакций в проточных системах.

Разработал принципы классификации органических каталитических реакций, позволившие предсказать реакции дегидрогенизации, по которым были синтезированы мономеры для синтетического каучука.

Разработал методы определения энергий связи реагентов с катализаторами.

Развил теорию химической миграции поверхностных атомов твёрдых катализаторов под влиянием базисной реакции.

Разработал методы расчёта кривых гидрогенизации смесей, распределения водорода при гидрогенизации смесей, предвычисления избирательности катализаторов.

Создал новую теорию гидрогенизации; в ней выдвигаются новые представления о механизме этой каталитической реакции, связанные с мультиплетной теорией. Важным звеном в построении теории является использование относительных адсорбционных коэффициентов, найденных в работах А.А. Баландина по кинетике дегидрогенизации.

В 1970 г. в издательстве МГУ вышла в свет III часть "Мультиплетной теории катализа", куда вошли малоизвестные работы А.А. Баландина по теории сложных реакций, классификации органических реакций, основанной на мультиплетной теории, по структурной алгебре в химии. Последние разделы Е.И. Клабуновский и И.И. Кулакова подготовили в результате «расшифровки» записей Алексея Александровича в тетрадях с пометкой «Чкалов, 1937», которые бережно сохранила ученица Алексея Александровича А.А. Толстопятова. В 1972 г. были изданы «Избранные труды» А.А. Баландина, включившие его наиболее важные статьи по разработке принципов структурного и энергетического соответствия мультиплетной теории, общим вопросам мультиплетной теории, по кинетике и механизму каталитических реакций и разработке новых катализаторов.

| 17.09 | | 18 сентября, вторник | | | | | | 19 сентября, среда | | | | | | | | | |
|------------------------------------|--|---|--|---|--|---|--|--|--|--|--|---|--|--|--|--|--|
| Пн | | Завтрак | | | | | | Завтрак | | | | | | | | | |
| 8 ³⁰ –9 ³⁰ | | Конференц-зал | | | | | | Конференц-зал | | | | | | | | | |
| | | Открытие конференции. <u>Председатели: Лунин В.В., Лавренов А.В.</u> | | | | | | <u>Председатели: Бухтияров В.И., Максимов А.Л.</u> | | | | | | | | | |
| 9 ⁴⁰ –10 ²⁰ | | П-1 | | <i>Локтева Е.С.</i> | | | | 9 ³⁰ –10 ¹⁰ | | П-5 | | <i>Никульшин П.А.</i> | | | | | |
| 10 ²⁰ –11 ⁰⁰ | | П-2 | | <i>Максимов А.Л.</i> | | | | 10 ¹⁰ –10 ⁵⁰ | | П-6 | | <i>Головка А.К.</i> | | | | | |
| 11 ⁰⁰ –11 ²⁰ | | | | Перерыв | | | | 10 ⁵⁰ –11 ¹⁰ | | | | Перерыв | | | | | |
| 11 ²⁰ –12 ⁰⁰ | | П-3 | | <i>Бухтияров В.И.</i> | | | | 11 ¹⁰ –11 ⁵⁰ | | П-7 | | <i>Варфоломеев С.Д.</i> | | | | | |
| 12 ⁰⁰ –12 ⁴⁰ | | П-4 | | <i>Иванова И.И.</i> | | | | 11 ⁵⁰ –12 ³⁰ | | П-8 | | <i>Лавренов А.В.</i> | | | | | |
| 12 ⁴⁰ –13 ⁰⁰ | | | | <i>Презентация компании LECO Corporation</i> | | | | 12 ³⁰ –13 ⁰⁰ | | | | <i>Глебов Л.С. – презентация монографии</i> | | | | | |
| 13 ⁰⁰ –14 ⁰⁰ | | | | Обед | | | | 13 ⁰⁰ –14 ⁰⁰ | | | | Обед | | | | | |
| | | I. НЕФТЕПЕРЕРАБОТКА Конференц-зал <u>Председатели: Головка А.К., Никульшин П.А.</u> | | | | IV. ВОЗОБНОВЛЯЕМОЕ СЫРЬЕ Малый (нижний) зал <u>Председатели: Арутюнов В.С., Максимов А.Л.</u> | | | | II. НЕФТЕХИМИЯ Конференц-зал <u>Председатели: Иванова И.И., Герзелиев И.М.</u> | | | | V. СМАЗОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ Малый (нижний) зал <u>Председатели: Цветков О.Н., Кадиев Х.М.</u> | | | |
| 14 ⁰⁰ –14 ¹⁰ | | У-I-1 | | <i>Дементьев К.И.</i> | | | | 14 ⁰⁰ –14 ¹⁰ | | У-IV-1 | | <i>Бухтиярова Г.А.</i> | | | | | |
| 14 ¹⁰ –14 ²⁰ | | У-I-2 | | <i>Глотов А.П.</i> | | | | 14 ¹⁰ –14 ²⁰ | | У-IV-2 | | <i>Непомнящий А.А.</i> | | | | | |
| 14 ²⁰ –14 ³⁰ | | У-I-3 | | <i>Бобкова Т.В.</i> | | | | 14 ²⁰ –14 ³⁰ | | У-IV-3 | | <i>Власова Е.Н.</i> | | | | | |
| 14 ³⁰ –14 ⁴⁰ | | У-I-4 | | <i>Белопухов Е.А.</i> | | | | 14 ³⁰ –14 ⁴⁰ | | У-IV-4 | | <i>Еремеева А.М.</i> | | | | | |
| 14 ⁴⁰ –14 ⁵⁰ | | У-I-5 | | <i>Пархоменко А.А.</i> | | | | 14 ⁴⁰ –14 ⁵⁰ | | У-IV-5 | | <i>Шакиров И.И.</i> | | | | | |
| 14 ⁵⁰ –15 ⁰⁰ | | У-I-6 | | <i>Самойлов В.О.</i> | | | | 14 ⁵⁰ –15 ⁰⁰ | | У-IV-6 | | <i>Крысанова К.О.</i> | | | | | |
| 15 ⁰⁰ –15 ¹⁰ | | У-I-7 | | <i>Юсовский А.В.</i> | | | | 15 ⁰⁰ –15 ¹⁰ | | У-IV-7 | | <i>Слободова Д.А.</i> | | | | | |
| 15 ¹⁰ –15 ²⁰ | | У-I-8 | | <i>Якупов Ш.И.</i> | | | | 15 ¹⁰ –15 ²⁰ | | У-IV-8 | | <i>Караваяев А.А.</i> | | | | | |
| 15 ²⁰ –15 ³⁰ | | У-I-9 | | <i>Анашкин Ю.В.</i> | | | | 15 ²⁰ –15 ³⁰ | | У-IV-9 | | <i>Григорьева Е.В.</i> | | | | | |
| 15 ³⁰ –15 ⁴⁰ | | У-I-10 | | <i>Климов Н.А.</i> | | | | 15 ³⁰ –15 ⁴⁰ | | У-IV-10 | | <i>Голубев Г.С.</i> | | | | | |
| 15 ⁴⁰ –15 ⁵⁰ | | У-I-11 | | <i>Титаренко М.А.</i> | | | | 15 ⁴⁰ –15 ⁵⁰ | | У-IV-11 | | <i>Мельчаков И.С.</i> | | | | | |
| 15 ⁵⁰ –16 ¹⁰ | | | | Перерыв | | | | 15 ⁵⁰ –16 ¹⁰ | | | | Перерыв | | | | | |
| 16 ¹⁰ –16 ²⁰ | | У-I-12 | | <i>Поликарпова П.Д.</i> | | | | 16 ¹⁰ –16 ²⁰ | | У-II-12 | | <i>Джабаров Э.Г.</i> | | | | | |
| 16 ²⁰ –16 ³⁰ | | У-I-13 | | <i>Федоров Р.А.</i> | | | | 16 ²⁰ –16 ³⁰ | | У-II-13 | | <i>Возняк А.И.</i> | | | | | |
| 16 ³⁰ –16 ⁴⁰ | | У-I-14 | | <i>Иванова А.Н.</i> | | | | 16 ³⁰ –16 ⁴⁰ | | У-II-14 | | <i>Гусева М.А.</i> | | | | | |
| 16 ⁴⁰ –16 ⁵⁰ | | У-I-15 | | <i>Шкуренок В.А.</i> | | | | 16 ⁴⁰ –16 ⁵⁰ | | У-II-15 | | <i>Алентьев Д.А.</i> | | | | | |
| 16 ⁵⁰ –17 ⁰⁰ | | У-I-16 | | <i>Трегубенко В.Ю.</i> | | | | 16 ⁵⁰ –17 ⁰⁰ | | У-II-16 | | <i>Моронцев А.А.</i> | | | | | |
| 17 ⁰⁰ –17 ¹⁰ | | У-I-17 | | <i>Абилова Г.Р.</i> | | | | 17 ⁰⁰ –17 ¹⁰ | | У-II-17 | | <i>Борецкая А.В.</i> | | | | | |
| 17 ¹⁰ –17 ²⁰ | | У-I-18 | | <i>Лапина М.С.</i> | | | | 17 ¹⁰ –17 ²⁰ | | У-II-18 | | <i>Осипов А.Р.</i> | | | | | |
| 17 ²⁰ –17 ³⁰ | | У-I-19 | | <i>Милордов Д.В.</i> | | | | | | | | | | | | | |
| 17 ³⁰ –17 ⁴⁰ | | У-I-20 | | <i>Сорокина А.Т.</i> | | | | | | | | | | | | | |
| 17 ⁴⁰ –18 ⁰⁰ | | | | <i>Презентация компании SocTrade</i> | | | | | | | | | | | | | |
| 18 ⁰⁰ –19 ⁰⁰ | | | | <i>Стеновые доклады. Секция I – Нефтепереработка</i> | | | | 18 ⁰⁰ –19 ⁰⁰ | | | | <i>Стеновые доклады. Секция II – Нефтехимия</i> | | | | | |
| 19 ⁰⁰ –20 ⁰⁰ | | | | Ужин | | | | 19 ⁰⁰ –20 ⁰⁰ | | | | <i>Выставка нефтехимических журналов</i> | | | | | |
| 20 ⁰⁰ | | | | <i>Вечер памяти академика С.Н. Хаджиева (конференц-зал)</i> | | | | | | | | | | | | | |

15⁰⁰–17⁰⁰ Заезд участников, регистрация
19⁰⁰ Приветственный фуршет

| 20 сентября, четверг | | | 21 сентября, пятница | | | |
|------------------------------------|--|-------------------------|--|--|---|----------------------|
| 8 ³⁰ –9 ³⁰ | Завтрак | | 8 ³⁰ –9 ³⁰ | Завтрак | | |
| 9 ³⁰ –11 ¹⁰ | Круглый стол. Новые направления разработки катализаторов полимеризации олефинов и опыт их внедрения <i>Малый (нижний) зал</i> | 10 ⁰⁰ | Экскурсия в музей техники Вадима Задорожного | | Конференц-зал Председатели: Бухтияров В.И., Караханов Э.А., Максимов А.Л. | |
| 10 ⁵⁰ –11 ¹⁰ | | | | Перерыв | П-9 | Куликова М.В. |
| 11 ¹⁰ –13 ⁰⁰ | | | | Круглый стол. Новые направления разработки катализаторов полимеризации олефинов и опыт их внедрения <i>Малый (нижний) зал</i> | 10 ¹⁰ –10 ⁵⁰ | П-10 |
| 13 ⁰⁰ –14 ⁰⁰ | Обед | | 10 ⁵⁰ –11 ¹⁰ | Перерыв | | |
| | III. УГЛЕ- И ГАЗОХИМИЯ <i>Малый (нижний) зал</i> Председатели: Шека Е.Ф., Куликова М.В. | | 11 ¹⁰ –11 ⁵⁰ | П-11 | Арутюнов В.С. | |
| 14 ⁰⁰ –14 ¹⁰ | У-III-1 | Озерский А.В. | 11 ⁵⁰ –12 ³⁰ | П-12 | Ганеева Ю.М. | |
| 14 ¹⁰ –14 ²⁰ | У-III-2 | Голинский Д.В. | 12 ³⁰ –13 ⁰⁰ | Закрытие конференции. Награждение победителей | | |
| 14 ²⁰ –14 ³⁰ | У-III-3 | Ермолаев И.С. | 13 ⁰⁰ –14 ⁰⁰ | Обед | | |
| 14 ³⁰ –14 ⁴⁰ | У-III-4 | Никитин А.В. | 14 ³⁰ | Отъезд | | |
| 14 ⁴⁰ –14 ⁵⁰ | У-III-5 | Степанов А.А. | | | | |
| 14 ⁵⁰ –15 ⁰⁰ | У-III-6 | Белостоцкий И.А. | | | | |
| 15 ⁰⁰ –15 ¹⁰ | У-III-7 | Грушевенко Е.А. | | | | |
| 16 ⁰⁰ | Экскурсия в Ново-Иерусалимский монастырь | | | | | |
| 18 ⁰⁰ –19 ⁰⁰ | Стендовые доклады. Секции III, IV, V – Угле и газохимия, возобновляемое сырье, смазочные материалы | | | | | |
| 19 ³⁰ | Концерт. Банкет | | | | | |

ПРОГРАММА КОНФЕРЕНЦИИ

| 17 сентября, понедельник | |
|------------------------------------|-------------------------------|
| 15 ⁰⁰ –17 ⁰⁰ | Заезд участников, регистрация |
| 19 ⁰⁰ | Приветственный фуршет |

| 18 сентября, вторник | | |
|------------------------------------|-----|---|
| 8 ³⁰ –9 ³⁰ | | <i>Завтрак</i> |
| 9 ³⁰ –9 ⁴⁰ | | Конференц-зал ПЛЕНАРНОЕ ЗАСЕДАНИЕ Председатели: Лунин Валерий Васильевич , академик РАН, МГУ им. М.В. Ломоносова, Лавренов Александр Валентинович , к.х.н., ИППУ СО РАН Открытие конференции. Вступительное слово – <u>Лунин Валерий Васильевич</u> , <u>Максимов Антон Львович</u> |
| 9 ⁴⁰ –10 ²⁰ | П-1 | Академик А.А. Баландин и его роль в развитии теории и практики гетерогенного катализа <u>Локтева Екатерина Сергеевна</u> <i>МГУ им. М.В. Ломоносова</i> |
| 10 ²⁰ –11 ⁰⁰ | П-2 | Катализ в дисперсных системах в нефтепереработке и нефтехимии <u>Максимов Антон Львович</u> <i>ИНХС РАН, МГУ им. М.В. Ломоносова</i> |
| 11 ⁰⁰ –11 ²⁰ | | <i>Перерыв</i> |
| 11 ²⁰ –12 ⁰⁰ | П-3 | Каталитическое гидрирование в нефтехимии и органическом синтезе. Что важнее – активность или селективность? <u>Бухтияров Валерий Иванович</u> <i>ИК СО РАН</i> |
| 12 ⁰⁰ –12 ⁴⁰ | П-4 | Применение спектроскопии ЯМР <i>in situ</i> для установления механизмов формирования и каталитического действия активных центров цеолитных катализаторов <u>Иванова Ирина Игоревна</u> <i>МГУ им. М.В. Ломоносова, ИНХС РАН</i> |
| 12 ⁴⁰ –13 ⁰⁰ | – | Презентация компании LECO Corporation |
| 13 ⁰⁰ –14 ⁰⁰ | | <i>Обед</i> |

**СЕКЦИЯ I. КАТАЛИЗАТОРЫ И ПРОЦЕССЫ
НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ**

Председатели: Головкин Анатолий Кузьмич, д.х.н., ИХН СО РАН,
Никульшин Павел Анатольевич, д.х.н., АО «ВНИИ НП»

| | | |
|------------------------------------|-------|---|
| 14 ⁰⁰ –14 ¹⁰ | У-I-1 | Новые каталитические системы для крекинга тяжелых углеводородов <u>Дементьев Константин Игоревич</u> <i>ИНХС РАН</i> |
| 14 ¹⁰ –14 ²⁰ | У-I-2 | Серопонижающие добавки к катализаторам крекинга на основе алюмосиликата Al-MCM-41 и галлуазитных нанотрубок <u>Глотов Александр Павлович</u> ¹ , Левшаков Н.С. ¹ , Артемова М.И. ¹ , Вутолкина А.В. ² , Лысенко С.В. ² ¹ РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина, ² МГУ им. М.В. Ломоносова |
| 14 ²⁰ –14 ³⁰ | У-I-3 | Преобразования модельных смесей n-ундекан – индол на катализаторах крекинга устойчивых к действию азотистых соединений <u>Бобкова Татьяна Викторовна</u> , Потапенко О.В., Доронин В.П., Сорокина Т.П. <i>ИППУ СО РАН</i> |
| 14 ³⁰ –14 ⁴⁰ | У-I-4 | Регулирование механической прочности композиционных носителей катализаторов на основе оксида алюминия, приготовленных с добавлением отсева носителя <u>Белоухов Евгений Александрович</u> ^{1,2} , Трегубенко В.Ю. ^{1,2} , Белый А.С. ^{1,2} ¹ ИППУ СО РАН, ² Омский государственный технический университет |
| 14 ⁴⁰ –14 ⁵⁰ | У-I-5 | Экспресс-метод определения суммы серо- и азотсодержащих органических соединений в углеводородных топливах <u>Пархоменко Анастасия Александровна</u> , Удовиченко А.Н. <i>РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина</i> |
| 14 ⁵⁰ –15 ⁰⁰ | У-I-6 | Гидрирование жидких продуктов пиролиза и коксования с получением компонентов реактивных топлив <u>Самойлов Вадим Олегович</u> ¹ , Иванов С.В. ¹ , Князева М.И. ¹ , Куликов А.Б. ¹ , Максимов А.Л. ^{1,2} ¹ ИНХС РАН, ² МГУ им. М.В. Ломоносова |

| | | |
|------------------------------------|--------|--|
| 15 ⁰⁰ –15 ¹⁰ | У-I-7 | Получение малосернистого компонента судового топлива в процессе гидроочистки на NiW/Al ₂ O ₃ катализаторах, синтезированных с использованием хелатирующих реагентов Юсовский Алексей Вячеславович ¹ , Минаев П.П. ^{1,2} , Шмелькова О.И. ¹ , Гуляева Л.А. ¹ , Никульшин П.А. ^{1,2} ¹ АО «ВНИИ НП», ² Самарский государственный технический университет |
| 15 ¹⁰ –15 ²⁰ | У-I-8 | Оперативный мониторинг активности каталитических систем установок гидроочистки дизельного топлива в ООО «ЛУКОЙЛ-Нижегороднефтеоргсинтез» Якупов Шамиль Ильмирович ¹ , Голубев И.Ю. ¹ , Гришин Д.Ф. ² ¹ ООО «ЛУКОЙЛ-Нижегороднефтеоргсинтез», ² Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского |
| 15 ²⁰ –15 ³⁰ | У-I-9 | Использование новых прекурсоров в синтезе KCoMoS катализаторов селективной гидроочистки бензинов каталитического крекинга Анашкин Юрий Викторович ¹ , Ишутенко Д.И. ¹ , Никульшин П.А. ^{1,2} , Пимерзин А.А. ¹ ¹ Самарский государственный технический университет, ² АО «ВНИИ НП» |
| 15 ³⁰ –15 ⁴⁰ | У-I-10 | Разработка перспективных авиабензинов Климов Никита Александрович , Ершов М.А. АО «ВНИИ НП» |
| 15 ⁴⁰ –15 ⁵⁰ | У-I-11 | Влияние процесса производства на стабильность дизельных топлив ЕВРО Митусова Т.Н., Титаренко Марина Андреевна АО «ВНИИ НП» |
| 15 ⁵⁰ –16 ¹⁰ | | Перерыв |
| 16 ¹⁰ –16 ²⁰ | У-I-12 | Пероксидное окисление модельных сульфидов в присутствии катализаторов на основе мезопористых носителей Поликарпова Полина Димитровна , Акопян А.В., Анисимов А.В., Караханов Э.А. МГУ им. М.В. Ломоносова |
| 16 ²⁰ –16 ³⁰ | У-I-13 | Окислительное обессеривание сырой нефти пероксидом водорода в присутствии жирных кислот Федоров Роман Александрович , Акопян А.В., Анисимов А.В. МГУ им. М.В. Ломоносова |

| | | |
|------------------------------------|--------|---|
| 16 ³⁰ –16 ⁴⁰ | У-І-14 | Гетерогенные каталитические системы на основе гетерополикислот в процессе бесщелочной окислительной демеркаптанализации Иванова Анастасия Николаевна , Кузнецова И.О., Логинова Е.С., Вержичинская С.В., Бухаркина Т.В. <i>РХТУ им. Д.И. Менделеева</i> |
| 16 ⁴⁰ –16 ⁵⁰ | У-І-15 | Исследование изомеризации н-гептана на катализаторах Pd/WO ₃ /ZrO ₂ Шкуренок Виолетта Андреевна ¹ , Смоликов М.Д. ¹ , Яблокова С.С. ¹ , Кирьянов Д.И. ¹ , Паукштис Е.А. ² , Белый А.С. ¹ ¹ <i>ИППУ СО РАН</i> , ² <i>ИК СО РАН</i> |
| 16 ⁵⁰ –17 ⁰⁰ | У-І-16 | Влияние циркония на свойства алюмоплатиновых катализаторов риформинга Трегубенко Валентина Юрьевна ¹ , Белопухов Е.А. ¹ , Виниченко Н.В. ^{1,2} , Удрас И.Е. ¹ , Белый А.С. ^{1,2} ¹ <i>ИППУ СО РАН</i> , ² <i>Омский государственный технический университет</i> |
| 17 ⁰⁰ –17 ¹⁰ | У-І-17 | Влияние смол с различным содержанием ванадилпорфиринов на устойчивость тяжелых нефтей к осаждению асфальтенов Абилова Гузалия Рашидовна , Якубов М.Р., Тазеева Э.Г., Борисова Ю.Ю., Милордов Д.В., Якубова С.Г. <i>ФИЦ «Казанский научный центр РАН», ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН</i> |
| 17 ¹⁰ –17 ²⁰ | У-І-18 | Определение индивидуальных серосодержащих соединений в жидком углеводородном сырье и продуктах его переработки методом газовой хроматографии Арыстанбекова С.А., Лапина Мария Сергеевна , Волынский А.Б. <i>ООО «Газпром ВНИИГАЗ»</i> |
| 17 ²⁰ –17 ³⁰ | У-І-19 | Новые подходы к получению асфальтеновых сульфокатионитов из нефтяных остатков Милордов Дмитрий Валерьевич , Синяшин К.О., Грязнов П.И., Якубов М.Р. <i>ФИЦ «Казанский научный центр РАН», ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН</i> |
| 17 ³⁰ –17 ⁴⁰ | У-І-20 | ЭПР и электрофизические свойства нефтяных фракций Сорокина Александра Тимуровна ¹ , Доломатов М.Ю. ^{2,3} , Петров А.М. ^{2,4} , Гафуров М.Р. ¹ , Орлинский С.Б. ¹ , Бахтизин Р.З. ² , Хайрудинов И.Р. ^{3,4} , Еремина С.А. ³ |

| | | |
|--|--|---|
| | | ¹ Казанский (Приволжский) федеральный университет, ² Башкирский государственный университет, ³ Уфимский государственный нефтяной технический университет, ⁴ ГУП Институт нефтехимпереработки РБ |
|--|--|---|

| Малый (нижний) зал | | |
|---|--------|--|
| СЕКЦИЯ IV. ХИМИЯ ВОЗОБНОВЛЯЕМОГО УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ | | |
| Председатели: Арутюнов Владимир Сергеевич, д.х.н., ИХФ РАН, Максимов Антон Львович, д.х.н., ИНХС РАН | | |
| 14 ⁰⁰ –14 ¹⁰ | У-VI-1 | Катализаторы на основе фосфидов никеля: влияние способа приготовления и природы носителя на каталитические свойства в реакции гидродеоксигенации метилпальмитата Шаманаев И.В., Делий И.В., <u>Бухтиярова Галина Александровна</u> <i>ИК СО РАН</i> |
| 14 ¹⁰ –14 ²⁰ | У-VI-2 | Гидродеоксигенация растительного масла на катализаторах NiMoS/WO ₃ -Al ₂ O ₃ Непомнящий Александр Андреевич ¹ , Булучевский Е.А. ^{1,2} , Лавренов А.В. ¹ , Юрпалов В.Л. ¹ , Гуляева Т.И. ¹ , Дроздов В.А. ¹ ¹ <i>ИППУ СО РАН</i> , ² <i>Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского</i> |
| 14 ²⁰ –14 ³⁰ | У-VI-3 | Исследование влияния рапсового масла и СО на активность сульфидных CoMo/Al ₂ O ₃ и NiMo/Al ₂ O ₃ катализаторов в процессе гидроочистки прямогонной дизельной фракции <u>Власова Евгения Николаевна</u> ^{1,2} , Александров П.В. ^{1,2} , Бухтиярова Г.А. ^{1,2} , Делий И.В. ^{1,2} , Порсин А.А. ¹ , Нуждин А.Л. ¹ , Бухтияров В.И. ^{1,2} ¹ <i>ИК СО РАН</i> , ² <i>Новосибирский национальный исследовательский государственный университет</i> |
| 14 ³⁰ –14 ⁴⁰ | У-VI-4 | Способы получения экологически чистых дизельных топлив и пути повышения их качества <u>Еремеева Анжелика Михайловна</u> ¹ , Кондрашева Н.К. ¹ , Нелькенбаум К.С. ² ¹ <i>Санкт-Петербургский горный университет</i> , ² <i>ИНК РАН</i> |

| | | |
|------------------------------------|---------|---|
| 14 ⁴⁰ –14 ⁵⁰ | У-VI-5 | Катализаторы гидропроцессов на основе наночастиц рутения, иммобилизованных на поверхности мезопористых наносферических полимеров Шакиров Искандер Ильгизович , Бороноев М.П. <i>МГУ им. М.В. Ломоносова</i> |
| 14 ⁵⁰ –15 ⁰⁰ | У-VI-6 | Гидротермальная карбонизация биомассы Крысанова Кристина Олеговна ¹ , Зайченко В.М. ¹ , Крылова А.Ю. ² ¹ <i>ОИВТ РАН</i> , ² <i>ООО «Альтернативные технологии»</i> |
| 15 ⁰⁰ –15 ¹⁰ | У-VI-7 | Хроматографическая очистка и фракционирование пектиновых полисахаридов Слободова Дара Александровна ¹ , Горшкова Р.М. ² , Панарин Е.Ф. ² ¹ <i>Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики</i> , ² <i>Институт высокомолекулярных соединений РАН</i> |
| 15 ¹⁰ –15 ²⁰ | У-VI-8 | Конверсия изобутанола и этанола на цеолитах MFI и композите MFI/MCM-41, синтезированных гидротермально-микроволновым методом Караваяев Александр Александрович , Митиненко А.С., Локтев А.С., Дедов А.Г., Моисеев И.И. <i>РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина</i> |
| 15 ²⁰ –15 ³⁰ | У-VI-9 | Исследование и разработка биоэтанольного топлива E30 Григорьева Екатерина Викторовна , Ершов М.А. <i>АО «ВНИИ НП»</i> |
| 15 ³⁰ –15 ⁴⁰ | У-VI-10 | Стабилизация потока и фактора разделения бутанол/вода в новом процессе первапорационного разделения ферментационных смесей Голубев Георгий Сергеевич , Борисов И.Л., Василевский В.П., Волков В.В. <i>ИНХС РАН</i> |
| 15 ⁴⁰ –15 ⁵⁰ | У-VI-11 | Кинетика гидрогенолиза глицерина до 1,2-пропиленгликоля Мельчаков Илья Сергеевич , Дмитриев Г.С., Занавескин Л.Н., Хаджиев В.И. <i>ИНХС РАН</i> |
| 15 ⁵⁰ –16 ¹⁰ | | Перерыв |

| | |
|------------------------------------|---|
| 18 ⁰⁰ –19 ⁰⁰ | Зал регистрации |
| | СТЕНДОВАЯ СЕССИЯ. СЕКЦИЯ I. КАТАЛИЗАТОРЫ И ПРОЦЕССЫ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ |
| C-I-1 | Разработка носителя катализатора гидрооблагораживания вакуумного газойля <u>Баканев Иван Алексеевич</u> , Архипова И.А. <i>ООО «РН-ЦИР»</i> |
| C-I-2 | Гидроочистка смесового дизельного топлива для получения товарного продукта с содержанием серы ≤ 10 ppm <u>Настин Антон Николаевич</u> , Архипова И.А. <i>ООО «РН-ЦИР»</i> |
| C-I-3 | Гидрогенизационная переработка тяжелой смолы пиролиза в компоненты моторных топлив <u>Иванов Сергей Викторович</u> ¹ , Самойлов В.О. ¹ , Максимов А.Л. ^{1,2} <i>¹ ИНХС РАН, ² МГУ им. М.В. Ломоносова</i> |
| C-I-4 | Катализаторы на основе упорядоченных мезопористых алюмосиликатов для гидрирования ароматических и сероорганических субстратов <u>Вутолкина Анна Викторовна</u> ¹ , Занина А.В. ¹ , Махмутов Д.Ф. ¹ , Глотов А.П. ² , Максимов А.Л. ^{1,3} , Караханов Э.А. ¹ <i>¹ МГУ им. М.В. Ломоносова, ² РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина, ³ ИНХС РАН</i> |
| C-I-5 | Гидрирование ароматических соединений на наноструктурированных рутениевых катализаторах <u>Чудаков Ярослав Александрович</u> , Глотов А.П., Стыценко В.Д., Гущин П.А., Винокуров В.А. <i>РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина</i> |
| C-I-6 | Извлечение соединений молибдена из остатка гидроконверсии тяжелого нефтяного сырья <u>Висалиев Мурат Яхьяевич</u> , Кадиев Х.М., Зекель Л.А., Кадиева М.Х., Дандаев А.У. <i>ИНХС РАН</i> |
| C-I-7 | Синтез наноразмерных вольфрамсодержащих частиц микроэмульсионным методом <u>Ромазанова Дарья Александровна</u> ^{1,2} , Абрамова Д.С. ^{1,2} , Дементьев К.И. ¹ , <u>Хаджиев С.Н.</u> ¹ <i>¹ ИНХС РАН, ² МГУ им. М.В. Ломоносова</i> |
| C-I-8 | Синтез концентрированных суспензий наночастиц молибденсодержащих катализаторов гидроконверсии методом обращенных эмульсий Кадиев Х.М., <u>Кадиева Малкан Хусаиновна</u> , Зекель Л.А., Эрман Е.С., <u>Хаджиев С.Н.</u> , <i>ИНХС РАН</i> |

| | |
|--------|--|
| С-І-9 | <p>Гидрирование ароматических углеводородов на катализаторах, содержащих мезопористые алюмосиликаты</p> <p><u>Наранов Евгений Русланович</u>^{1,2}, Максимов А.Л.^{1,2}</p> <p>¹ ИНХС РАН, ² МГУ им. М.В. Ломоносова</p> |
| С-І-10 | <p>Крекинг вакуумного газойля на катализаторах с использованием пилларированного железом монтмориллонита, модифицированного цеолитом HZSM-5 с различным силикатным модулем</p> <p><u>Ким Ольга Клементьевна</u>, Волкова Л.Д., Закарина Н.А., Нурмаканов Е.Е.</p> <p><i>Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского, Казахстан</i></p> |
| С-І-11 | <p>Влияние гидротермальной обработки аморфного гидроксида алюминия на свойства катализатора в реакциях кислотного типа</p> <p><u>Мухамедьярова Алия Наильевна</u>, Нестерова О.В., Борецкий К.С., Егорова С.Р., Курбангалеева А.З., Ламберов А.А.</p> <p><i>Казанский (Приволжский) федеральный университет</i></p> |
| С-І-12 | <p>Синтез и исследование армированных галлуазитными нанотрубками алюмосиликатов типа AL-MCM-41 в изомеризации ароматического сырья</p> <p><u>Демихова Наталия Руслановна</u>, Смирнова Е.М., Глотов А.П., Иванов Е.В., Винокуров В.А., Львов Ю.М.</p> <p><i>РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина</i></p> |
| С-І-13 | <p>Селективный крекинг n-алканов средних дистиллятов для получения низкозастывающего дизельного топлива</p> <p><u>Сагарадзе Александр Дмитриевич</u>^{1,2}, Бабкин Ю.А.¹, Дементьев К.И.¹, <u>Хаджиев С.Н.</u>¹</p> <p>¹ ИНХС РАН, ² МГУ им. М.В. Ломоносова</p> |
| С-І-14 | <p>Синтез ультрадисперсных алюмосодержащих систем для катализа реакций разрыва С-С связей</p> <p><u>Абрамова Дарья Сергеевна</u>^{1,2}, Дементьев К.И.¹, Ромазанова Д.А.^{1,2}, <u>Хаджиев С.Н.</u>¹</p> <p>¹ ИНХС РАН, ² МГУ им. М.В. Ломоносова</p> |
| С-І-15 | <p>Алкилирование изобутана бутиленами на цеолитных катализаторах после селективного гидрирования дивинила в сырье</p> <p><u>Хаджиев С.Н.</u>, Герзелиев И.М., <u>Сайтов Заур Алаудинович</u>, Басханова М.Н., Темникова В.А., Асылбаев Д.Ф.</p> <p><i>ИНХС РАН</i></p> |
| С-І-16 | <p>Fe-пилларные слоистые алюмосиликаты для реакции дегидрирования метилбутенов</p> |

| | |
|--------|---|
| | <p>Горелышева Валерия Евгеньевна¹, Валиева Г.Р.¹, Старшинова В.Л.², Петров С.М.¹, Гневашев С.Г.¹, Пятаев А.В.², Каралин Э.А.¹, Шинкарев А.А.(мл)¹ ¹ Казанский национальный исследовательский технологический университет, ² Казанский (Приволжский) федеральный университет</p> |
| С-І-17 | <p>Мезопористые цеолиты ВЕТА И ZSM-12 в качестве комопонентов катализаторов крекинга Левшаков Николай Сергеевич¹, Глотов А.П.^{1,2}, Матевосян Д.В.¹, Максимов А.Л.^{1,3}, Караханов Э.А.¹ ¹ МГУ им. М.В. Ломоносова, ² РГУ нефти и газа (НИУ) им. И. М. Губкина, ³ ИНХС РАН</p> |
| С-І-18 | <p>Каталитически активные оксидированные композиции в окислении тиофена и его производных Брыжин Александр Александрович¹, Руднев В. С.², Тарханова И.Г.¹ ¹ МГУ им. М.В. Ломоносова, ² Институт химии Дальневосточного отделения РАН</p> |
| С-І-19 | <p>Разработка и создание сольвентной технологии облагораживания тяжелого нефтяного сырья Магомедов Р.Н.^{1,2}, Припахайло А.В.^{1,3}, Попова Алина Загитовна^{1,2}, Марютина Т.А.^{1,2,3}, Шамсуллин А.И.⁴, Айнуллов Т.С.⁴, Губайдуллин Ф.Р.⁴, Салахов И.И.⁵, Зурбашев А.В.⁵ ¹ МФТИ, ² ООО «Инжиниринговый центр МФТИ», ³ ГЕОХИ РАН, ⁴ ПАО «Татнефть» им. В.Д. Шашина, ⁵ АО «ТАНЕКО»</p> |
| С-І-20 | <p>Баромембранное выделение асфальтенов из толуола Юшкин Алексей Александрович, Анохина Т.С., Петрухина Н.Н., Волков А.В. ИНХС РАН</p> |
| С-І-21 | <p>Удаление каталитических ядов с использованием мезо- макропористых сорбентов Голубев Олег Владимирович¹, Максимов А.Л.^{1,2}, Караханов Э.А.¹ ¹ МГУ им. М.В. Ломоносова, ² ИНХС РАН</p> |
| С-І-22 | <p>Воздействие фотооблучения на ароматические углеводороды I- IV групп сураханской нефти Йолчуева Ульвия Джейхун, Джафарова Р.А., Наджафова М.А., Салманова Ч.К., Мехтиева Г.Н. Институт нефтехимических процессов им. Ю.Г. Мамедалиева НАН Азербайджана</p> |

| | |
|------------------------------------|--|
| 19 ⁰⁰ –20 ⁰⁰ | Ужин |
| 20 ⁰⁰ | Вечер памяти академика С.Н. Хаджиева (конференц-зал) |

| 19 сентября, среда | | |
|---|----------------|--|
| 8 ³⁰ –9 ³⁰ | <i>Завтрак</i> | |
| Конференц-зал | | |
| ПЛЕНАРНОЕ ЗАСЕДАНИЕ | | |
| Председатели: Бухтияров Валерий Иванович , академик РАН, ИК СО РАН, Максимов Антон Львович , д.х.н., ИНХС РАН | | |
| 9 ³⁰ –10 ¹⁰ | П-5 | Катализаторы на основе сульфидов переходных металлов в переработке нефтяного и возобновляемого углеводородного сырья <u>Никульшин Павел Анатольевич</u> ^{1,2} <i>¹ АО «ВНИИ НП», ² Самарский государственный технический университет</i> |
| 10 ¹⁰ –10 ⁵⁰ | П-6 | Особенности переработки тяжелого нефтяного сырья <u>Головко Анатолий Кузьмич</u> <i>ИХН СО РАН</i> |
| 10 ⁵⁰ –11 ¹⁰ | <i>Перерыв</i> | |
| 11 ¹⁰ –11 ⁵⁰ | П-7 | Химия биомассы – новые биотоплива и биопластики <u>Варфоломеев Сергей Дмитриевич</u> <i>ИБХФ РАН</i> |
| 11 ⁵⁰ –12 ³⁰ | П-8 | Технологии производства пропилена: что нового? <u>Лавренов Александр Валентинович</u> , Булучевский Е.А., Карпова Т.Р., Сайфулина Л.Ф. <i>ИППУ СО РАН</i> |
| 12 ³⁰ –13 ⁰⁰ | – | Презентация монографии: Глебов Л.С., Глебов С.Л. Нефтехимия. Технология и экономика производства (C ₂ H ₄ , C ₃ H ₆ , [–CH ₂ –CH ₂ –], [–CH ₂ –CH(CH ₃)–], C ₆ H ₆ , H ₂ , NH ₃ , CH ₃ OH, S). М.: Недра, 2018. <u>Глебов Леонид Сергеевич</u> |
| 13 ⁰⁰ –14 ⁰⁰ | <i>Обед</i> | |
| Конференц-зал | | |
| СЕКЦИЯ II. КАТАЛИЗАТОРЫ И ПРОЦЕССЫ НЕФТЕХИМИИ | | |
| Председатели: Иванова Ирина Игоревна , д.х.н., МГУ им. М.В. Ломоносова, ИНХС РАН , Герзелиев Ильяс Магомедович , к.х.н., ИНХС РАН | | |
| 14 ⁰⁰ –14 ¹⁰ | У-II-1 | Восстановление активности цеолитного катализатора алкилирования изобутана олефинами <u>Хаджиев С.Н.</u> , Герзелиев И.М., <u>Темникова Вера Александровна</u> , <i>ИНХС РАН</i> |

| | | |
|------------------------------------|-------|--|
| 14 ¹⁰ –14 ²⁰ | У-П-2 | Синтез и метатезисная полимеризация 3,3,4,4-тетраakis(трифторметил)трициклононена-7 Карпов Глеб Олегович ¹ , Борисов И.Л. ¹ , Волков В.В. ¹ , Бермешев М.В. ^{1,2} , Стерлин С.Р. ³ , Финкельштейн Е.Ш. ¹ ¹ ИИХС РАН, ² РХТУ им. Д.И. Менделеева, ³ ИИЭОС РАН |
| 14 ²⁰ –14 ³⁰ | У-П-3 | Активные интермедиаты кислотно-катализируемого окисления эпоксида стирола в полярных растворах Петров Лев Васильевич , Психа Б.Л., Спирин М.Г., Соляников В.М. ИИХФ РАН |
| 14 ³⁰ –14 ⁴⁰ | У-П-4 | Кобальт-бромидная каталитическая система в ходе реакции жидкофазного окисления алкилбензолов в уксусной кислоте под действием молекулярного кислорода Бухаркина Т.В., Вержичинская С.В., Гречишкина О.С., Зинченко Вероника Владимировна , Сапожников В.И. РХТУ им. Д.И. Менделеева |
| 14 ⁴⁰ –14 ⁵⁰ | У-П-5 | Подготовка этилбензола к воспроизводимому эксперименту по его жидкофазному окислению молекулярным кислородом в присутствии стеарата кобальта Бухаркина Т.В., Вержичинская С.В., Гречишкина О.С., Караджев М.А., Кузнецов Илья Юрьевич РХТУ им. Д.И. Менделеева |
| 14 ⁵⁰ –15 ⁰⁰ | У-П-6 | Новые родийсодержащие гетерогенные катализаторы для процесса гидроформилирования этилена Горбунов Дмитрий Николаевич , Кардашева Ю.С., Караханов Э.А. МГУ им. М.В. Ломоносова |
| 15 ⁰⁰ –15 ¹⁰ | У-П-7 | Нанесенные палладиевые катализаторы селективного гидрирования на основе композиционных высокопористых ячеистых материалов Киргизов Алексей Юрьевич , Ильясов И.Р., Ласкин А.И., Ламберов А.А. Казанский (Приволжский) федеральный университет |
| 15 ¹⁰ –15 ²⁰ | У-П-8 | Исследование процесса превращения <i>n</i> -бутана на модифицированных цеолитных катализаторах Восмерилов Антон Александрович , Восмерилова Л.Н. ИИХ СО РАН |
| 15 ²⁰ –15 ³⁰ | У-П-9 | Катализаторы на основе упорядоченных мезопористых алюмосиликатов и цеолитов для изомеризации ксилолов |

| | | |
|------------------------------------|--------|--|
| | | Артемова Мария Игоревна , Глотов А.П., Иванов Е.В., Гущин П.А., Любименко В.А., Винокуров В.А. <i>РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина</i> |
| 15 ³⁰ –15 ⁴⁰ | У-П-10 | Синтез цеолитоподобного материала SAPO-11 с разной морфологией и текстурой кристаллов Гюлюкова Ирина Алексеевна ^{1,2} , Рудина Н.А. ² , Лысиков А.И. ^{1,2} , Пархомчук Е.В. ^{1,2} ¹ <i>Новосибирский государственный университет</i> , ² <i>ИК СО РАН</i> |
| 15 ⁴⁰ –15 ⁵⁰ | У-П-11 | Синтез алифатических углеводородных смол на основе изопрена Стоцкая Олеся Анатольевна , Розенцвет В.А., Саблина Н.А. <i>Институт экологии Волжского бассейна РАН</i> |
| 15 ⁵⁰ –16 ¹⁰ | | Перерыв |
| 16 ¹⁰ –16 ²⁰ | У-П-12 | Гидрирование инден-кумароновых смол на палладиевых катализаторах Джабаров Эдуард Геннадьевич ¹ , Петрухина Н.Н. ² , Ривкина Т.В. ¹ , Максимов А.Л. ^{2,3} ¹ <i>РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина</i> , ² <i>ИНХС РАН</i> , ³ <i>МГУ им. М.В. Ломоносова</i> |
| 16 ²⁰ –16 ³⁰ | У-П-13 | Каталитическая активность Pd-комплексов с N-гетероциклическими карбеновыми лигандами в аддитивной полимеризации 5-этилиден-2-норборнена Возняк Алена Игоревна , Бермешева Е.В., Беремешев М.В., Топчий М.А., Грибанов П.С., Асаченко А.Ф., Нечаев М.С. <i>ИНХС РАН</i> |
| 16 ³⁰ –16 ⁴⁰ | У-П-14 | Одностадийный селективный метод синтеза экзо-производных норборненов. Аддитивная и метатезисная полимеризация полученных мономеров Гусева Марина Алексеевна ^{1,2} , Беремешев М.В. ¹ , Финкельштейн Е.Ш. ¹ ¹ <i>ИНХС РАН</i> , ² <i>МИРЭА - Российский Технологический Университет</i> |
| 16 ⁴⁰ –16 ⁵⁰ | У-П-15 | Гомополимеры на основе норборнадиена, его димера и тримера: синтез и сорбционные свойства Алентьев Дмитрий Александрович ¹ , Джапаридзе Д.М. ¹ , Беремешев М.В. ¹ , Шантарович В.П. ² , Бекешев В.Г. ² , Асаченко А.Ф. ¹ , Топчий М.А. ¹ , Грибанов П.С. ¹ , Нечаев М.С. ¹ ¹ <i>ИНХС РАН</i> , ² <i>ИХФ РАН</i> |

| | | |
|------------------------------------|--------|--|
| 16 ⁵⁰ –17 ⁰⁰ | У-П-16 | Регулирование газотранспортных свойств полинорборненов путем пост-полимеризационной модификации двойных связей основной цепи Моронцев Александр Алексеевич , Жигарев В.А., Рябинская К.С., Никифоров Р.Ю, Белов Н.А., Филатова М.П., Грингольц М.Л. <i>ИНХС РАН</i> |
| 17 ⁰⁰ –17 ¹⁰ | У-П-17 | Влияние кислотных свойств поверхности алюмооксидного носителя на процесс формирования частиц палладия Борецкая Августина Вадимовна , Ильясов И.Р., Ламберов А.А. <i>Казанский (Приволжский) федеральный университет</i> |
| 17 ¹⁰ –17 ²⁰ | У-П-18 | Исследование реакции взаимодействия La ₂ O ₃ с NH ₄ F Осипов Алексей Романович ¹ , Борисов В.А. ^{1,2} , Понятова С.С. ¹ , Богданова А.О. ³ , Адеева Л.Н. ³ , Шляпин Д.А. ² ¹ Омский Государственный технический университет, ² ИППУ СО РАН, ³ Омский Государственный университет им. Ф.М. Достоевского |

| Малый (нижний) зал | | |
|---|-------|--|
| СЕКЦИЯ V. ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ СМАЗОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ПРИСАДОК | | |
| Председатели: Цветков Олег Николаевич, д.т.н., ИНХС РАН, Кадиев Хусаин Магамедович, к.х.н., ИНХС РАН | | |
| 14 ⁰⁰ –14 ¹⁰ | У-V-1 | Получение белых масел из продуктов гидрокрекинга Пиголева Ирина Владимировна ¹ , Шабалина Т.Н. ² , Заглядова С.В. ¹ , Китова М.В. ¹ ¹ ООО «РН-ЦИР», ² РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина |
| 14 ¹⁰ –14 ²⁰ | У-V-2 | Использование метилизобутилкетона в качестве растворителя для процесса депарафинизации рафинатов селективной очистки Косарева Ольга Александровна , Антонов С.А., Заглядова С.В. <i>ООО «РН-ЦИР»</i> |
| 14 ²⁰ –14 ³⁰ | У-V-3 | Исследования окислительной стабильности гидравлических масел Петров Л.В. ¹ , Психа Борис Львович ¹ , Тыщенко В.А. ² , Шейкина Н.А. ² , Куликова И.А. ² , Гаврилова И.А. ² |

| | | |
|------------------------------------|-------|---|
| | | ¹ ИПХФ РАН, ² Средневолжский НИИ по нефтепереработке |
| 14 ³⁰ –14 ⁴⁰ | У-V-4 | Исследование трибологической эффективности композиций беззольных дитиофосфатов и дитиокарбаматов в среде углеводородного масла Золотов В.А., Селезнев М.В., <u>Матвеев Павел Валерьевич</u> ФАУ «25 ГосНИИ химмотологии Минобороны России» |
| 14 ⁴⁰ –14 ⁵⁰ | У-V-5 | Исследование эксплуатационных свойств низкотемпературных литиевых пластичных смазок, содержащих композиции твердых добавок <u>Глядяев Дмитрий Юрьевич</u> ФАУ «25 ГосНИИ химмотологии Минобороны России» |
| 14 ⁵⁰ –15 ⁰⁰ | У-V-6 | Бифункциональные присадки для дизельных топлив <u>Верещагина Надежда Владимировна</u> , Полянский К.Б., Земцов Д.Б., Сенин А.А., Беспалова Н.Б. ООО «РН-ЦИР» |
| 15 ⁰⁰ –15 ¹⁰ | У-V-7 | Консервационная жидкость на базе соли моноэфира гексенянтранной кислоты Мамедъяров М.А., Аббасов В.М., Алиева Ф.Х., Ибрагимзаде Г.Ф., <u>Мамедова Фидан Акиф</u> Институт нефтехимических процессов им. Ю.Г. Мамедалиева НАН Азербайджана |

| | | |
|------------------------------------|--|--|
| 18 ⁰⁰ –19 ⁰⁰ | | Зал регистрации |
| | | ВЫСТАВКА НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ ЖУРНАЛОВ |
| 18 ⁰⁰ –19 ⁰⁰ | | Зал регистрации |
| | | СТЕНДОВАЯ СЕССИЯ. СЕКЦИЯ II. КАТАЛИЗАТОРЫ И ПРОЦЕССЫ НЕФТЕХИМИИ |
| С-II-1 | | Поглощение кислорода тройной системой эпоксид стирола–анилин–Cu(II) в полярном растворе <u>Петров Лев Васильевич</u> , Психа Б.Л., Соляников В.М. ИПХФ РАН |
| С-II-2 | | Лабораторная методика сравнительной оценки цеолитных катализаторов алкилирования бензола <u>Хаджиев С.Н.</u> , Герзелиев И.М., <u>Жмылев Виталий Павлович</u> , Остроумова В.А. ИНХС РАН |
| С-II-3 | | Влияние связующего на свойства катализаторов алкилирования бензола пропиленом на основе нанокристаллического цеолита БЕТА |

| | |
|--------|--|
| | <p>Андриако Егор Петрович^{1,2}, Бок Т.О.¹, Коннов С.В.¹, Иванова И.И.^{1,3} ¹ ИХХС РАН, ² РХТУ им. Д.И. Менделеева, Высший химический колледж РАН, ³ МГУ им. М.В. Ломоносова</p> |
| С-П-4 | <p>Синтез 2-винилнорборнана гидрированием 5-винил-2-норборнена на промышленных никелевых катализаторах Рябинская Ксения Сергеевна^{1,2}, Грингольд М.Л.¹ ¹ ИХХС РАН, ² МИРЭА - Российский Технологический Университет</p> |
| С-П-5 | <p>Pd-катализаторы на основе мезопористых ароматических каркасов для гидрирования непредельных соединений Макеева Дарья Андреевна, Куликов Л.А. МГУ им. М.В. Ломоносова</p> |
| С-П-6 | <p>Физико-химические свойства и активность Ga- и Zn-алюмосиликатов в ароматизации низших алканов Восмерилов Антон Александрович¹, Данилова И.Г.², Восмерилова Л.Н.¹ ¹ ИХН СО РАН, ² ИК СО РАН</p> |
| С-П-7 | <p>Катализатор на основе цеолита ZSM-5 и галлуазитных нанотрубок для изомеризации ксилолов Смирнова Екатерина Максимовна, Артемова М.И., Глотов А.П., Котелев М.С., Винокуров В.А. РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина</p> |
| С-П-8 | <p>Синтез 2,2'-экзо/эндо и 2,2'-эндо/эндо биснорборнанов Пискунова Екатерина Сергеевна, Быков В.И., Шорунов С.В., Бермешев М.В. ИХХС РАН</p> |
| С-П-9 | <p>Металлокомплексная каталитическая система для высокоселективного получения 1-гексена из этилена Сенин Алексей Александрович, Чередилин Д.Н., Козлова Г.А., Шелоумов А.М., Афанасьев В.В., Беспалова Н.Б. ООО «РН-ЦИР»</p> |
| С-П-10 | <p>Гидрирование нефтеполимерных смол на нанесенных сульфидных катализаторах, синтезируемых из водорастворимых прекурсоров Хан Оксана Игоревна¹, Петрухина Н.Н.², Туманян Б.П.¹, Максимов А.Л.^{2,3} ¹ РГУ нефти и газа (НИУ) им.и И.М. Губкина, ² ИХХС РАН, ³ МГУ им. М.В. Ломоносова</p> |
| С-П-11 | <p>Аддитивная полимеризация дициклопентадиена в присутствии N-гетероциклических карбеновых Pd-комплексов</p> |

| | |
|--------|--|
| | <p>Бермешева Евгения Владимировна^{1,2}, Возняк А.И.¹, Нечаев М.С.^{1,3}, Асаченко А.Ф.¹, Топчий М.А.¹, Грибанов П.С.¹, Бермешев М.В.^{1,4}</p> <p>¹ ИНХС РАН, ² Первый Московский государственный медицинский университет имени И.М. Сеченова, ³ МГУ им. М.В. Ломоносова, ⁴ РХТУ им. Д.И. Менделеева</p> |
| С-П-12 | <p>Синтез и свойства полимер-полимерных смесей сверхвысокомолекулярного полиэтилена с низкомолекулярным полиэтиленом</p> <p>Гостев Сергей Сергеевич, Старчак Е.Е., Ушакова Т.М., Крашенников В.Г., Гринев В.Г., Маклакова И.А., Новокшенова Л.А.</p> <p><i>ИХФ РАН</i></p> |
| С-П-13 | <p>Модификация полуволоконных полисульфоновых мембран нанофибриллярной целлюлозой</p> <p>Анохина Татьяна Сергеевна¹, Баженов С.Д.¹, Василевский В.П.¹, Петрова Д.А.², Винокуров В.А.², Волков А.В.¹</p> <p>¹ ИНХС РАН, ² РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина</p> |
| С-П-14 | <p>Стабильность мембранного материала Р1М-1 в ароматических углеводородах и низколетучих полярных экстрагентах</p> <p>Анохина Татьяна Сергеевна¹, Юшкин А.А.¹, Борисов И.Л.¹, Василевский В.П.¹, Budd P.M.², Волков А.В.¹</p> <p>¹ ИНХС РАН, ² School of Chemistry, The University of Manchester</p> |
| С-П-15 | <p>Влияние молекулярной массы на характеристики мембран из полиакрилонитрила полученные методом инверсии фаз</p> <p>Юшкин Алексей Александрович¹, Ефимов М.Н.¹, Черникова Е.В.^{1,2}, Карпачёва Г.П.¹, Волков А.В.¹</p> <p>¹ ИНХС РАН, ² МГУ им. М.В. Ломоносова</p> |
| С-П-16 | <p>Синтез, дифторциклопропанирование и газоразделительные свойства нового метатезисного полинорборнена с силациклопентановым фрагментом в мономерном звене</p> <p>Жигарев Всеволод Александрович, Моронцев А.А., Никифоров Р.Ю., Белов Н.А., Грингольд М.Л.</p> <p><i>ИНХС РАН</i></p> |
| С-П-17 | <p>Влияние типа цеолитного катализатора на состав продуктов каталитической деполимеризации полистирола в углеводородной среде</p> <p>Дементьев К.И., Бабкин Юрий Алексеевич, Паланков Т.А., Хаджиев С.Н.</p> <p><i>ИНХС РАН</i></p> |
| С-П-18 | <p>Влияние способа приготовления гидроксида алюминия на его физико-химические характеристики</p> |

| | |
|--------|---|
| | Урусова Екатерина Александровна ¹ , Скорникова С.А. ² , Алиев Р.Р. ³ ¹ Ангарскнефтехимпроект, ² Иркутский национальный исследовательский технический университет, ³ АО «ВНИИ НП» |
| С-П-19 | Фосфорсодержащие макролиганды для гидроформилирования и карбонилирования олефинов Ненашева Мария Владимировна , Карасаева М.М., Горбунов Д.Н., Теренина М.В. МГУ им. М.В. Ломоносова |
| С-П-20 | Применение газовой хроматографии в эколого-аналитическом контроле сточных вод производства поликарбонатов Сиразиева Лилия Филиксовна , Яруллина Р.Р., Ананьева Г.С., Марянина Е.В. ПАО «Казаньоргсинтез» |
| С-П-21 | Закономерности работы катализаторов Савельев Евгений Алексеевич , Сапунов В.Н. РХТУ им. Д.И. Менделеева |
| С-П-22 | Синтез и трансформация 1,1-дихлоро-2-метил-2- винилциклопропана Борисова Юлианна Геннадьевна , Булатова Ю.И., Байбуртли А.В., Раскильдина Г.З. Уфимский государственный нефтяной технический университет |

| | |
|------------------------------------|------|
| 19 ⁰⁰ –20 ⁰⁰ | Ужин |
|------------------------------------|------|

| 20 сентября, четверг | |
|------------------------------------|--|
| 8 ³⁰ –9 ³⁰ | <i>Завтрак</i> |
| 9 ³⁰ –11 ¹⁰ | Малый (нижний) зал КРУГЛЫЙ СТОЛ. Новые направления разработки катализаторов полимеризации олефинов и опыт их внедрения Председатели: Бухтияров Валерий Иванович, академик РАН, ИК СО РАН, Максимов Антон Львович , д.х.н., ИНХС РАН |
| 10 ⁵⁰ –11 ¹⁰ | <i>Перерыв</i> |

| | | |
|------------------------------------|--|--|
| 11 ¹⁰ –13 ⁰⁰ | Малый (нижний) зал | |
| | КРУГЛЫЙ СТОЛ. Новые направления разработки катализаторов полимеризации олефинов и опыт их внедрения | |
| | Председатели: Бухтияров Валерий Иванович, академик РАН, ИК СО РАН, Максимов Антон Львович, д.х.н., ИНХС РАН | |
| 10 ⁰⁰ | Экскурсия в музей техники Вадима Задорожного | |

| | | |
|--|---------|--|
| Малый (нижний) зал | | |
| СЕКЦИЯ III. ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕРАБОТКИ ПРИРОДНОГО ГАЗА И УГЛЯ | | |
| Председатели: Шека Елена Федоровна, д.ф.-м.н., РУДН, Куликова Майя Валерьевна, к.х.н., ИНХС РАН | | |
| 14 ⁰⁰ –14 ¹⁰ | У-III-1 | Влияние добавок водяного пара на процесс матричной конверсии метана в синтез-газ Озерский Алексей Валериевич ^{1,2} , Никитин А.В. ^{1,2} , Седов И.В. ^{1,3} , Тимофеев К.А. ² , Комаров И.К. ^{1,3} , Я.С. Зимин ^{1,3} , Фёдоров Д.П. ^{2,3} , Арутюнов В.С. ^{1,2,3} ¹ ИИХФ РАН, ² ИХФ РАН, ³ МГУ им. М.В. Ломоносова |
| 14 ¹⁰ –14 ²⁰ | У-III-2 | Изучение влияния природы нанесенного металла и его содержания на неокислительное превращение метана Голинский Дмитрий Владимирович , Виниченко Н.В., Затолокина Е.В., Кроль О.В., Белый А.С. ИППУ СО РАН |
| 14 ²⁰ –14 ³⁰ | У-III-3 | Сравнение энергетической эффективности методов получения синтетических жидких углеводородов из природного газа Ермолаев Илья Сергеевич ^{1,2} , Ермолаев В.С. ^{1,2} , Мордкович В.З. ^{1,2} ¹ ФГБНУ ТИСНУМ, ² ООО «ИНФРА технологии» |
| 14 ³⁰ –14 ⁴⁰ | У-III-4 | Способ получения ценных нефтехимических продуктов из компонентов нефтезаводских газов Никитин Алексей Витальевич ^{1,2} , Седов И.В. ¹ , Озерский А.В. ^{1,2} , Афаунов А.А. ² , Артамонова Н.Е. ² , Арутюнов В.С. ^{1,2} ¹ ИИХФ РАН, ² ИХФ РАН |
| 14 ⁴⁰ –14 ⁵⁰ | У-III-5 | Исследование процесса дегидроароматизации метана на цеолитах типа ZSM-5, модифицированных Mo и Re |

| | | |
|------------------------------------|---------|---|
| | | Степанов Андрей Александрович , Коробицына Л.Л., Восмерилов А.В. <i>ИХН СО РАН</i> |
| 14 ⁵⁰ –15 ⁰⁰ | У-III-6 | Синтез диметилового эфира из синтез-газа на катализаторах с цеолитами ZSM-5 Маршев И.И., Белостоцкий Игорь Андреевич , Волнина Э.А., Кипнис М.А. <i>ИНХС РАН</i> |
| 15 ⁰⁰ –15 ¹⁰ | У-III-7 | Высокопроницаемая композиционная мембрана на основе полидецилметилсилоксана с повышенной селективностью по углеводородам C3+ Грушевенко Евгения Александровна , Князева А.А., Борисов И.Л., Волков А.В. <i>ИНХС РАН</i> |
| 16 ⁰⁰ | | Экскурсия в Ново-Иерусалимский монастырь |

| | | |
|------------------------------------|--|--|
| 18 ⁰⁰ –19 ⁰⁰ | Зал регистрации | |
| | СТЕНДОВАЯ СЕССИЯ. СЕКЦИЯ III. ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕРАБОТКИ ПРИРОДНОГО ГАЗА И УГЛЯ | |
| С-III-1 | Задержки самовоспламенения метан-воздушных смесей с добавками алканов C ₂ –C ₅ Арутюнов Артем Владимирович ^{1,2} , Никитин А.В. ¹ , Меркулова М.В. ³ , Царенко А.А. ³ , Трошин К.Я. ¹ , Арутюнов В.С. ¹ ¹ <i>ИХФ РАН</i> , ² <i>МГУ им. М.В. Ломоносова</i> , ³ <i>МФТИ</i> | |
| С-III-2 | Анализ литературных моделей окисления метана в области умеренных температур Дмитрук Анна Сергеевна ^{1,2} , Никитин А.В. ² , Озерский А.В. ² , Арутюнов А.В. ² , Арутюнов В.С. ^{1,2} ¹ <i>МГУ им. М.В. Ломоносова</i> , ² <i>ИХФ РАН</i> | |
| С-III-3 | Образование сажи в процессе высокотемпературного парциального окисления метана в присутствии паров воды Лугвищук Дмитрий Сергеевич ¹ , Митберг Э.Б. ^{1,2} , Мордкович В.З. ^{1,2} ¹ <i>ФГБНУ ТИСНУМ</i> , ² <i>ООО «ИНФРА технологии»</i> | |
| С-III-4 | Со-катализаторы процесса Фишера-Тропша нанесенные на углеродные нанотрубки допированные азотом: влияние концентрации, типа, локализации Бурцев Александр Алексеевич , Черняк С.А., Иванов А.С., Маслаков К.И., Егорова Т.Б., Савилов С.В., Лунин В.В. | |

| | |
|----------|--|
| | <i>МГУ им. М.В. Ломоносова</i> |
| С-III-5 | Каталитические свойства активных в синтезе Фишера-Тропша дисперсий, модифицированных оксидными добавками <u>Дементьева Оксана Сергеевна</u> ¹ , Салахов И.И. ² , Смирнов Д.И. ² , Шамсуллин А.И. ³ ¹ ИНХС РАН, ² АО «ТАНЕКО», ³ ПАО «Татнефть» |
| С-III-6 | Добавки к наноразмерным Fe-содержащих суспензиям синтеза Фишера-Тропша, подавляющие образование CO ₂ <u>Норко Семен Иванович</u> ¹ , Дементьева О.С. ² , Куликова М.В. ² ¹ МГУ им. М.В. Ломоносова, ² ИНХС РАН |
| С-III-7 | Синтез композитных материалов на основе поливинилового спирта <u>Иванцов Михаил Иванович</u> , Чудакова М.В., Куликова М.В. <i>ИНХС РАН</i> |
| С-III-8 | Формирование стабильных каталитических дисперсий, содержащих наноразмерные частицы металлов <u>Чудакова Мария Владимировна</u> ¹ , Куликова М.В. ¹ , Шамсуллин А.И. ² , Айнуллов Т.С. ² ¹ ИНХС РАН, ² ПАО «Татнефть» им. В.Д. Шашина |
| С-III-9 | Закономерности формирования наноразмерных железосодержащих систем, активных в синтезе углеводородов из CO и H ₂ <u>Пономарева Анна Константиновна</u> ¹ , Дементьева О.С. ² , Куликова М.В. ² ¹ МГУ им. М.В. Ломоносова, ² ИНХС РАН |
| С-III-10 | Разработка методики хроматографического анализа продуктов прямого синтеза диметилового эфира Самохин П.В., Белостоцкий И.А., <u>Маршев Иван Ильич</u> , Кипнис М.А. <i>ИНХС РАН</i> |
| С-III-11 | Влияние содержания воды в сырье на химизм конверсии метанола в жидкие углеводороды <u>Афокин Михаил Иванович</u> , Пересыпкина Е.Г., Ионин Д.А. <i>ИНХС РАН</i> |
| С-III-12 | Особенности конверсии ДМЭ в трехфазном реакторе <u>Сташенко Антон Николаевич</u> <i>ИНХС РАН</i> |
| С-III-13 | Влияние способа получения наноразмерных цеолитных катализаторов в конверсии диметилового эфира в жидкие углеводороды <u>Снатенкова Юлия Михайловна</u> , Курумов С.А., Матиева З.М. |

| | |
|----------|--|
| | <i>ИНХС РАН</i> |
| С-III-14 | Каталитические свойства Mg и Mg-Rh-HZSM-5, обработанных ультразвуком, в превращении диметилового эфира в низшие олефины Обухова Татьяна Константиновна , Колесникова Е.Е., Бондаренко Г.Н., Колесниченко Н.В. <i>ИНХС РАН</i> |
| С-III-15 | Полидиметилсилалкиленсилоксаны – материалы селективных мембран для разделения смесей углеводородов Борисов И.Л., Грушевенко Евгения Александровна , Ушаков Н.В., Финкельштейн Е.Ш., Волков В.В. <i>ИНХС РАН</i> |
| С-III-16 | Разработка и применение композиционных полуволоконных мембран для оптимизации массообменных характеристик мембранного контактора газ-жидкость в процессе разделения смеси этилен/этан Овчарова А.А. ¹ , Борисов И.Л. ¹ , Василевский В.П. ¹ , Баженов Степан Дмитриевич ¹ , Бильдюкевич А.В. ² , Волков В.В. ¹ ¹ <i>ИНХС РАН</i> , ² <i>Институт физико-органической химии НАН Беларуси</i> |
| С-III-17 | Процесс малоэнергоёмкой регенерации абсорбента CO ₂ на основе водного раствора моноэтаноламина Баженов Степан Дмитриевич , Хафизов А.М., Новицкий Э.Г. <i>ИНХС РАН</i> |
| С-III-18 | Мембранно-абсорбционное выделение олефинов из углеводородных газовых сред Баженов Степан Дмитриевич ¹ , Костяная М.И. ¹ , Василевский В.П. ¹ , Никитин А.В. ² , Седов И.В. ² , Волков А.В. ¹ ¹ <i>ИНХС РАН</i> , ² <i>ИПХФ РАН</i> |
| С-III-19 | Синтез и свойства хлорсодержащего поли(1-триметилсилил-1-пропина) для эффективного отделения CO ₂ от природного газа и дымовых газов Полевая Виктория Геннадьевна , Гейгер В.Ю., Коссов А.А. <i>ИНХС РАН</i> |

| | |
|------------------------------------|--|
| 18 ⁰⁰ –19 ⁰⁰ | Зал регистрации |
| | СТЕНДОВАЯ СЕССИЯ. СЕКЦИЯ IV. ХИМИЯ ВОЗОБНОВЛЯЕМОГО УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ |
| C-IV-1 | <p>Восстановительное алкилирование глицерина ацетоном на палладированном угле с использованием гомогенного сокатализатора</p> <p>Ни Денис Сергеевич¹, Самойлов В.О.¹, Максимов А.Л.^{1,2} ¹ ИНХС РАН, ² МГУ им. М.В. Ломоносова</p> |
| C-IV-2 | <p>Изучение гидрогенизационных превращений гваякола на фосфиде никеля, сформированном <i>in situ</i> из маслорастворимых прекурсоров</p> <p>Винникова Мария Андреевна¹, Максимов А.Л.^{1,2} ¹ ИНХС РАН, ² МГУ им. М.В. Ломоносова</p> |
| C-IV-3 | <p>Влияние ацетона на превращения углеводородов в каталитическом крекинге</p> <p>Паланков Тимур Ахметович, Дементьев К.И., ИНХС РАН</p> |
| C-IV-4 | <p>Новый метод модификации пектиновых полисахаридов</p> <p>Слободова Дара Александровна¹, Горшкова Р.М.², Панарин Е.Ф.² ¹ Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, ² Институт высокомолекулярных соединений РАН</p> |
| C-IV-5 | <p>Синтез изобутилена из этанола на ZnO/ZrO₂</p> <p>Шапошник Полина Алексеевна¹, Пономарева О.А.^{1,2}, Коц П.А.¹, Коннов С.В.², Иванова И.И.^{1,2} ¹ МГУ им. М.В. Ломоносова, ² ИНХС РАН</p> |
| C-IV-6 | <p>Мембранные материалы на основе полиметилалкилсилоксанов с различной длиной бокового заместителя для первапорационного выделения оксигенатов из воды</p> <p>Подтынников Иван Александрович, Грушевенко Е.А., Голубев Г.С., Шарова О.А., Волков В.В., Борисов И.Л. ИНХС РАН</p> |
| C-IV-7 | <p>Эффективный мембранный метод выделения биоспиртов как альтернативных источников энергии</p> <p>Козлова Алина Александровна, Шалыгин М.Г., Тепляков В.В. ИНХС РАН</p> |
| C-IV-8 | <p>Тройная сополимеризация CO₂ с пропиленоксидом и бутенноксидом</p> <p>Коренков Константин Олегович¹, Чуканова О.М.², Седов И.В.², ¹ МГУ им. М.В. Ломоносова, ² ИПХФ РАН</p> |

| | |
|------------------------------------|---|
| 18 ⁰⁰ –19 ⁰⁰ | Зал регистрации |
| | СТЕНДОВАЯ СЕССИЯ. СЕКЦИЯ V. ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ СМАЗОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ПРИСАДОК |
| C-V-1 | Синтез серосодержащей присадки к смазочным материалам Лагерева М.С., <u>Леденёв Сергей Михайлович</u> <i>Волгоградский государственный технический университет</i> |

| | |
|------------------|-----------------|
| 19 ³⁰ | Концерт. Банкет |
|------------------|-----------------|

| | |
|---|--|
| 21 сентября, пятница | |
| 8 ³⁰ –9 ³⁰ | <i>Завтрак</i> |
| Конференц-зал | |
| ПЛЕНАРНОЕ ЗАСЕДАНИЕ | |
| Председатели: Бухтияров Валерий Иванович , академик РАН, ИК СО РАН, Караханов Эдуард Аветисович , д.х.н., МГУ им. М.В. Ломоносова, Максимов Антон Львович , д.х.н., ИНХС РАН | |
| 9 ³⁰ –10 ¹⁰ | П-9 Конверсия синтез-газа с использованием ультрадисперсных катализаторов <u>Куликова Майя Валерьевна</u> , <i>ИНХС РАН</i> |
| 10 ¹⁰ –10 ⁵⁰ | П-10 Графеновая природа аморфных природных и синтетических углеродов <u>Шека Елена Федоровна</u> <i>Российский университет дружбы народов</i> |
| 10 ⁵⁰ –11 ¹⁰ | <i>Перерыв</i> |
| 11 ¹⁰ –11 ⁵⁰ | П-11 Энергетические ресурсы: проблемы и прогнозы. Могут ли возобновляемые источники энергии заменить ископаемое топливо? <u>Арутюнов Владимир Сергеевич</u> ^{1,2} , Лисичкин Г.В. ² , Стрекова Л.Н. ¹ <i>ИХФ РАН</i> , ² <i>МГУ им. М.В. Ломоносова</i> |
| 11 ⁵⁰ –12 ³⁰ | П-12 Асфальтеновые агрегаты для характеристики техногенных и эволюционных процессов в нефтяной залежи <u>Ганеева Юлия Муратовна</u> , Юсупова Т.Н., Барская Е.Е., Охотникова Е.С., Романов Г.В. <i>ФИЦ «Казанский научный центр РАН», ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН</i> |
| 12 ³⁰ –13 ⁰⁰ | – Закрытие конференции. Награждение победителей конкурсов на лучший устный и лучший стендовый доклад |
| 13 ⁰⁰ –14 ⁰⁰ | <i>Обед</i> |
| 14 ³⁰ | <i>Отъезд</i> |

ЗАОЧНОЕ УЧАСТИЕ

| СЕКЦИЯ I. КАТАЛИЗАТОРЫ И ПРОЦЕССЫ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ | |
|---|--|
| 3-I-1 | <p>Каталитическая активность рециркулирующих NiMoW-сульфидных нанодисперсных систем в реакциях гидрирования бициклических углеводородов</p> <p>Елизарова Н.И.¹, Тополук Ю.А.¹, Максимов А.Л.^{2,3}</p> <p>¹ РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина, ² ИНХС РАН, ³ МГУ им. М.В. Ломоносова</p> |
| 3-I-2 | <p>Эффективность применения металлов переменной валентности в качестве катализаторов для трансформации органического вещества доманиковых отложений Первомайского месторождения</p> <p>Михайлова А.Н.¹, Каюкова Г.П.^{1,2}, Косачев И.П.¹, Вахин А.В.²</p> <p>¹ ИОФХ КазНЦ РАН, ² Казанский (Приволжский) федеральный университет</p> |
| 3-I-3 | <p>Превращение прямогонной бензиновой фракции на высококремнезёмном цеолите, модифицированном медью и цинком</p> <p>Мамедов С.Э., Ахмедова Н.Ф., Мирзалиева С.Э., Дадашева С.С.</p> <p><i>Бакинский государственный университет</i></p> |
| 3-I-4 | <p>Разработка технологии получения спортивного бензина на ООО «ЛУКОЙЛ-Нижегороднефтеоргсинтез»</p> <p>Рассадин О.В., Большаков А.В., Чухнин Г.А., Губин К.А.</p> <p><i>ООО «ЛУКОЙЛ-Нижегороднефтеоргсинтез»</i></p> |
| 3-I-5 | <p>Современные процессы нефтепереработки – основа производства моторных топлив для техники, эксплуатируемой в арктической зоне</p> <p>Береснева Е.В., Лунева В.В., Шарин Е.А.</p> <p><i>ФАУ «25 ГосНИИ химмотологии Минобороны России»</i></p> |
| 3-I-6 | <p>Групповой состав и окисление газоконденсата сеноманской залежи</p> <p>Нехаев А.И.¹, Жарникова Э.Л.², Тополук Ю.А.², Самойлов В.О.¹, Борисов Р.С.¹, Филатова М.П.¹, Слюндина М.С.¹, Багрий Е.И.¹, Максимов А.Л.^{1,3}</p> <p>¹ ИНХС РАН, ² РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина, ³ МГУ им. М.В. Ломоносова</p> |
| 3-I-7 | <p>Использование фракции C₄, C₅ и C₈–C₉ пиролиза бензина для синтеза оксигенатов и стабилизаторов</p> <p>Агамалиев З.З., Меджидов Э.А., Мирзоев В.Г., Нагиева М.В., Расулов Ч.К.</p> |

| | |
|--------|--|
| | <i>Институт нефтехимических процессов им. Ю.Г. Мамедалиева НАН Азербайджана</i> |
| 3-I-8 | Окислительный крекинг тяжелого нефтяного сырья Мурашкина А.В., Лихтерова Н.М. <i>ФАУ «25 ГосНИИ химмотологии Минобороны России»</i> |
| 3-I-9 | Использование гидродинамической кавитации при переработке тяжелых нефтепродуктов Терентьева В.Б., Николаев А.И., Пешнев Б.В., Арнацкий Г.А. <i>МИРЭА – Российский технологический университет</i> |
| 3-I-10 | Композиционные составы депрессорно-диспергирующих присадок для получения модифицированных дизельных топлив Валиев Д.З., Кемалов А.Ф., Кемалов Р.А., Бурганова Л.Ф. <i>Казанский (Приволжский) федеральный университет</i> |
| 3-I-11 | Исследование возможности применения кубовых остатков процессов нефтепереработки в промышленности синтетических каучуков Писарева В.С., Цветкова И.В., Байбакова К.Ф. <i>Тольяттинский государственный университет</i> |
| 3-I-12 | Изменение состава масел ашальчинской нефти при её биодegradации аборигенной почвенной микрофлорой в лабораторных условиях Баканова О.С., Антипенко В.Р., Филатов Д.А. <i>ИХН СО РАН</i> |
| 3-I-13 | Улучшение экологического климата на ООО «ЛУКОЙЛ-Нижегороднефтеоргсинтез» за счёт снижения фенола в сточных водах ПЛК Большаков А.В., Нестеров М.В., Зинина Н.Д., Рассадин О.В., Дойников С.А. <i>ООО «ЛУКОЙЛ-Нижегороднефтеоргсинтез»</i> |
| 3-I-14 | Сланцевые формации, обогащенные токсичными элементами: экологические риски Пунанова С.А. ¹ , Нукенов Д. ² <i>¹ ИПНГ РАН, ² ООО «Kaz-Waterhunters», Казахстан</i> |
| 3-I-15 | Кинетика миграции различных нефтепродуктов в почву Массольд А.В. <i>ФАУ «25 ГосНИИ химмотологии Минобороны России»</i> |
| 3-I-16 | Влияние способов введения титана на изомеризующую активность бесцеолитных и цеолитсодержащих Pt-катализаторов на основе таганского монтморрилонита Корнаухова Н.А., Закарина Н.А. <i>Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского, Казахстан</i> |

| | |
|--|--|
| 3-I-17 | Активность Ni-W(Mo)/Co-Mo сульфидных катализаторов, полученных разложением тиопрекурсоров <i>in situ</i> Панюкова Д.И. ^{1,2} , Сизова И.А. ¹ , Князева М.И. ¹ , Максимов А.Л. ^{1,3} ¹ ИИХС РАН, ² РХТУ им. Д.И. Менделеева, ³ МГУ им. М.В. Ломоносова |
| 3-I-18 | Rd-катализаторы, нанесенные на активированный монтмориллонит в Na-форме, в изомеризации n-гексана Джумабаева Л.С. ² , Закарина Н.А. ¹ , Елигбаева Г.Ж. ² ¹ АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского», ² Казахский национальный исследовательский технический университет им. К.И. Сатпаева, Казахстан |
| 3-I-19 | Модификация высокосернистого нефтяного кокса горючими сланцами и продуктами их переработки Стрелкова В.К. ¹ , Хамидуллин Р.Ф. ² , Жирнов Б.С. ³ , Фаткуллин М.Р. ³ , Хайрудинов И.Р. ⁴ ¹ РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина, ² Казанский национальный исследовательский технологический университет, ³ Филиал ФГБОУ ВПО «Уфимский государственный нефтяной технический университет», ⁴ ГУП «Институт нефтепереработки РБ», Уфа |
| 3-I-20 | Термокаталитические превращения нефтяного парафина в присутствии порошков карбида вольфрама Морозов М.А., Акимов А.С., Микубаева Е.В., Федущак Т.А., Восмеригов А.В. ИХН СО РАН |
| СЕКЦИЯ II. КАТАЛИЗАТОРЫ И ПРОЦЕССЫ НЕФТЕХИМИИ | |
| 3-II-1 | Кинетические особенности распада кумилгидропероксида, катализированного фенолсульфидами методом компьютерного моделирования Кашкай А.М., Гасангулиева Н.М. Институт катализа и неорганической химии им. М. Нагиева НАН Азербайджана |
| 3-II-2 | Получение сорбентов окислительной активацией дисперсных углеродных материалов Нгуен В.Х., Филимонов А.С., Пешнев Б.В. МИРЭА - Российский Технологический Университет |
| 3-II-3 | Комплексная соль кобальта (II) с триптофаном как биомиметический катализатор в реакциях окисления углеводов Гусейнов Э.Р., Шарифова С.К., Зейналов С.Б., Абдуллаева Ф.А., Садыхова Г.К. |

| | |
|---------|--|
| | <i>Институт катализа и неорганической химии им. М. Нагиева НАН Азербайджана</i> |
| 3-II-4 | Интенсификация жидкофазного окисления циклогексана до циклогексанола и циклогексанона Каленова А.С., Яркина Е.М., Курганова Е.А., Фролов А.С., Кошель Г.Н. <i>Ярославский государственный технический университет</i> |
| 3-II-5 | Эпоксидирование стирола пероксидом водорода в присутствии Tb- и Pr-содержащих полиоксовольфраматов Мусаева Э.С, Гарибов Н.И, Алимарданов Х.М, Наджафова М.А. <i>Институт нефтехимических процессов НАН Азербайджана</i> |
| 3-II-6 | Физико-химические и каталитические свойства модифицированных высококремнеземных цеолитов в реакции алкилирования ароматических углеводородов C ₆ –C ₇ этанолом и изопропанолом Гахраманов Т.О., Амирова Н.М., Искендерова А.А., Мамедов С.Э., Ахмедов Э.И. <i>Бакинский государственный университет</i> |
| 3-II-7 | Алкилирование ароматических соединений бинором- <i>s</i> под действием ионной жидкости Et ₃ NH-Al ₂ Cl ₇ Аминов Р.И. ¹ , Ахмадишина Л.Ф. ² , Хуснутдинов Р.И. ¹ ¹ ИНК РАН, ² Уфимский государственный нефтяной технический университет |
| 3-II-8 | Катализаторы на основе цеолита ZSM-12 для процессов трансалкилирования-изомеризации фракции БТК Цаплин Д.Е. ¹ , Куликов Л.А. ¹ , Максимов А.Л. ^{1,2} , Караханов Э.А. ¹ ¹ МГУ им. М.В. Ломоносова, ² ИХС РАН |
| 3-II-9 | Получение цеолитного катализатора для процесса жидкофазного алкилирования бензола этиленом и этан-этиленовыми фракциями пиролиза Павлов М.Л. ¹ , Эрштейн А.С. ¹ , Шавалеев Д.А. ² , Басимова Р.А. ¹ ¹ ООО «Научно-технический центр Салаватнефтеоргсинтез», ² ИХС РАН |
| 3-II-10 | Фосфорсодержащие цеолиты – эффективные катализаторы для реакции циклоалкилирования фенола Нагиева М.В., Агамалиев З.З., Мирзоев В.Г., Расулов Ч.К. <i>Институт нефтехимических процессов им. Ю.Г. Мамедалиева НАН Азербайджана</i> |
| 3-II-11 | Разработка кинетической модели процесса алкилирования изобутана олефинами Гаекулова Г.К., Хамзин Ю.А., Давлетшин А.Р., Шириязданов Р. Р., Шадрин А.Э. |

| | |
|--------|--|
| | <i>Уфимский государственный нефтяной технический университет</i> |
| 3-П-12 | Исследование взаимодействия прекурсоров палладия с поверхностью оксида алюминия катализатора селективного гидрирования Ласкин А.И., Ильясов И.Р., Ламберов А.А. <i>Казанский (Приволжский) федеральный университет</i> |
| 3-П-13 | Диспропорционирование этилбензола на н-пентасилах модифицированных редкоземельными элементами Керimli Ф.Ш., Магеррамов А.М., Мамедов С.Э. <i>Бакинский государственный университет</i> |
| 3-П-14 | Синтез диамантана скелетной перегруппировкой эндо-эндо-гексацикло[9.2.1.02,10.03,8.04,6.05,9]тетрадекана под действием ионной жидкости ВМIM-Fe ₂ Cl ₇ Аминов Р.И. ¹ , Акшиева А.Н. ² , Хуснутдинов Р.И. ¹ ¹ <i>ИНК РАН</i> , ² <i>Уфимский государственный нефтяной технический университет</i> |
| 3-П-15 | Термическая полимеризация фракции C ₉₊ пиролиза Нехаев А.И. ¹ , Гаврилов Г.А. ² , Захарян Е.М. ¹ , Максимов А.Л. ^{1,3} ¹ <i>ИНХС РАН</i> , ² <i>РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина</i> , ³ <i>МГУ им. М.В. Ломоносова</i> |
| 3-П-16 | Получение нефтеполимерной смолы из тяжелой смолы пиролиза Дмитриев А.В. ^{1,3} , Хан О.И. ^{1,3} , Петрухина Н.Н. ³ , Туманян Б.П. ¹ , Максимов А.Л. ^{1,2} ¹ <i>РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина</i> , ² <i>МГУ им. М.В. Ломоносова</i> , ³ <i>ИНХС РАН</i> |
| 3-П-17 | Исследование различных видов сшивателей для сшивки водных растворов полиакриламида с использованием методов компьютерного моделирования Руненков А.В. <i>РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина</i> |
| 3-П-18 | Реакция олигомеризации этилена с использованием трех- и двухкомпонентных хромсодержащих каталитических систем с донорными лигандами SOS-типа Бабенко И.А. ¹ , Безбородов В.А. ¹ , Вильмс А.И. ¹ , Белов Г.П. ² ¹ <i>Иркутский государственный университет</i> , ² <i>ИПХФ РАН</i> |
| 3-П-19 | Полимеризация этилена на гомогенных металлоценовых катализаторах различного состава и структуры Маклакова И.А., Старчак Е.Е., Ушакова Т.М., Гостев С.С., Крашенинников В.Г., Новокшенова Л.А. <i>ИХФ РАН</i> |
| 3-П-20 | Перспективная переработка C ₅ фракции пиролиза с получением продуктов высокой добавленной стоимости |

| | |
|--------|---|
| | Кулик А.В., Арутюнов И.А., Хахин Л.А. <i>ООО «РН-ЦИР»</i> |
| 3-П-21 | Олигомеризация этилена в присутствии металлорганических каталитических систем на основе цирконил-нафтенатов Ханметов А.А., Гаджиева К.Ш., Хамиев М.Дж., Алиева Р.В., Багирова Ш.Р., Мамедли Р.З. <i>Институт нефтехимических процессов им. Ю.Г. Мамедалиева НАН Азербайджана</i> |
| 3-П-22 | Получение высокомолекулярных продуктов в процессе пиролиза попутного нефтяного газа Баулин С.В., Следзь О.С., Муфтеева И.Р., Кабанова П. Р., Пешнев Б.В. <i>МИРЭА - Российский Технологический Университет</i> |
| 3-П-23 | Твердофазный синтез ферритов меди и цинка под воздействием СВЧ-излучения Литвишков Ю.Н., Зульфугарова С.М., Алескерова З.Ф., Гасангулиева Н.М., Шакунова Н.В. <i>Институт катализа и неорганической химии им. М. Нагиева НАН Азербайджана</i> |
| 3-П-24 | Низкодозируемые ингибиторы гидратообразования с антикоррозионным и бактерицидным действием Шахмаев Р.Н., Сунагатуллина А.Ш., Зорин В.В. <i>Уфимский государственный нефтяной технический университет</i> |
| 3-П-25 | Стереоселективный каталитический синтез макродиолидов, содержащих 1Z,5Z-диеновый фрагмент Исламов И.И., Хусаинова Э.М., Дьяконов В.А., Джемилев У.М. <i>ИНК РАН</i> |
| 3-П-26 | Олигомеризация амиленов на микро- и микро-мезо-макропористом цеолите Y Серебренников Д.В. ^{1,2} , Бубеннов С.В. ¹ , Хазипова А.Н. ¹ , Бадикова А.Д. ² , Григорьева Н.Г. ¹ <i>¹ ИНК РАН, ² Башкирский государственный университет</i> |
| 3-П-27 | Перспективы развития малотоннажной химии в Российской Федерации Лядов А.С. ¹ , Петрухина Н.Н. ¹ , Максимов А.Л. ^{1,2} <i>¹ ИИХС РАН, ² МГУ им. М.В. Ломоносова</i> |
| 3-П-28 | 3-(Пиперидинометоксиметил)норборн-5-ен в качестве антимикробного соединения Мамедбейли Э.Г. ¹ , Гаджиева Г.Э. ¹ , Исмаилова С.В. ¹ , Ибрагимли С.И. ² , Джафаров И.А. ³ , Джафарова Н.А. ⁴ <i>¹ Институт нефтехимических процессов НАН Азербайджана, ² Гянджинский государственный университет,</i> |

| | |
|--------|---|
| | ³ Азербайджанский государственный педагогический университет, ⁴ Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности |
| 3-П-29 | Селективное гидрирование ацетилена на палладий-марганцевых катализаторах Мельников Д.П., Савельева Е.В., Стыценко В.Д. <i>РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина</i> |
| 3-П-30 | Окисление н-гептана на сферических катализаторах состава: TiO ₂ -SO ₂ -NiO, TiO ₂ -SiO ₂ -Co ₃ O ₄ , TiO ₂ -SiO ₂ -Cr ₂ O ₃ Рогачева А.О. ¹ , Бричков А.С. ¹ , Ларина Т.В. ² , Паукштис Е.А. ^{1,2} , Козик В.В. ¹ ¹ <i>Национальный исследовательский Томский государственный университет</i> , ² <i>ИК СО РАН</i> |
| 3-П-31 | Процесс метатезисной полимеризации дициклопентадиена в присутствии двухкомпонентной каталитической системы на основе вольфрама Новикова А.С., Софронова О.В., Софронова И.А., Шарифуллин И.Г. <i>ПАО «Нижнекамскнефтехим»</i> |
| 3-П-32 | Синтез <i>n</i> -ксилола алкилированием толуола метанолом на силикоалюмофосфате SAPO-11 Аглиуллин М.Р. ¹ , Хайруллина З.Р. ² , Файзуллин А.В. ¹ , Петров А.И. ² , Бадретдинова А.А. ² ¹ <i>ИНК РАН</i> , ² <i>Уфимский государственный нефтяной технический университет</i> |
| 3-П-33 | Сырье для нефтяной промышленности на базе гидрокси-1,3-диоксациклоалканов Михайлова Н.Н. ¹ , Злотский С.С. ¹ , Богомазова А.А. ² ¹ <i>Уфимский государственный нефтяной технический университет</i> , ² <i>Бакирский государственный университет, Стерлитамакский филиал</i> |
| 3-П-34 | Газофазная изомеризация циклогексаноноксима в капролактаме на силикоалюмофосфате SAPO-11 Аглиуллин М.Р. ¹ , Хайруллина З.Р. ² , Файзуллин А.В. ¹ , Петров А.И. ² , Бадретдинова А.А. ² ¹ <i>ИНК РАН</i> , ² <i>Уфимский государственный нефтяной технический университет</i> |
| 3-П-35 | Разработка полимерного материала на основе поли-4-метилпентена-1 для 3D печати мембран Бахтин Д.С., Игнатенко В.Я., Костюк А.В., Анохина Т.С., Ильин С.О., Антонов С.В., Волков А.В. <i>ИНХС РАН</i> |

| СЕКЦИЯ III. ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕРАБОТКИ ПРИРОДНОГО ГАЗА И УГЛЯ | |
|---|--|
| 3-III-1 | Каталитическая переработка легких алканов в олефины Байжуманова Т.С. ¹ , Тунгатарова С.А. ^{1,2} , Жексенбаева З.Т. ^{1,2} , Абдухалыков Д.Б. ¹ , Бегимова Г. ^{1,3} , Сарсенова Р.О. ¹ , Жумабек М. ¹ , Касымхан К. ¹ , Кауменова Г. ^{1,2} , Ержанов А. ^{1,2} <i>¹ Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского, ² КазНУ им. аль-Фараби, ³ Казахстанско- Британский технический университет, Казахстан</i> |
| 3-III-2 | Сухой риформинг метана до синтез-газа на полиоксидных катализаторах Досумов К., Ергазиева Г.Е., Мылтыкбаева Л.К., Тельбаева М.М. <i>Институт проблем горения, Казахстан</i> |
| 3-III-3 | Селективный синтез H ₂ +CO на низкопроцентных платино- рутениевых катализаторах Байжуманова Т.С. ¹ , Тунгатарова С.А. ^{1,2} , Жексенбаева З.Т. ^{1,2} , Бегимова Г. ^{1,3} , Жумабек М. ¹ , Кауменова Г. ^{1,2} , Райысов А. ^{1,2} , Айдарова А.О. ⁴ <i>¹ Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского, ² КазНУ им. аль-Фараби, ³ Казахстанско- Британский технический университет, ⁴ ТарГПУ, Казахстан</i> |
| 3-III-4 | Совместный синтез метанола и диметилового эфира в трехфазном сларри-реакторе Губанов М.А., Чудакова М.В., Куликова М.В. <i>ИНХС РАН</i> |
| 3-III-5 | Новые катализаторы кислородной конверсии метана на основе продуктов восстановительного разложения сложных оксидов Малышев С.А. ¹ , Шляхтин О.А. ¹ , Мазо Г.Н. ¹ , Локтев А.С. ² , Дедов А.Г. ² , Моисеев И.И. ² <i>¹ МГУ им. М.В. Ломоносова, ² РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина</i> |
| 3-III-6 | Кинетика реакции синтеза олефинов из ДМЭ на цеолитных катализаторах Пересыпкина Е.Г., Давыдов И.А. <i>ИНХС РАН</i> |
| СЕКЦИЯ IV. ХИМИЯ ВОЗОБНОВЛЯЕМОГО УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ | |
| 3-IV-1 | Гидродеоксигенация модельных соединений бионефти в условиях наногетерогенного катализа Засыпалов Г.О. ¹ , Тополюк Ю.А. ^{1,2} , Нехаев А.И. ² <i>¹ РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина, ² ИНХС РАН</i> |

| | |
|---|--|
| 3-IV-2 | Свойства никель-сульфидного катализатора в процессе деоксигенации жирных кислот Карпов В.М., Иванов Г.А., Данюшевский В.Я., Кацман Е.А. <i>МИРЭА - Российский Технологический Университет</i> |
| 3-IV-3 | Разработка катализаторов на основе мезопористых материалов для гидрооблагораживания био-нефти Ролдугина Е.А. ¹ , Шаяхметов Н.Н. ¹ , Максимов А.Л. ² , Караханов Э.А. ¹ ¹ МГУ им. М.В. Ломоносова, ² ИХХС РАН |
| СЕКЦИЯ V. ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ СМАЗОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ПРИСАДОК | |
| 3-V-1 | Присадки к смазочным маслам на основе циклоалкоксо-фосфорсодержащих эфиров Будагова Р.Н., Зейналов С.Б., Талыблы И.А., Садыхова Г.К., Ходжаев Г.Х. <i>Институт катализа и неорганической химии им. М.Ф. Нагиева НАН Азербайджана</i> |
| 3-V-2 | Синтез присадок на основе продукта конденсации алкилфенола с формальдегидом Меджибовский А.С., Колокольников А.С., Зиброва С.Н., Коблов Е.А. <i>ООО «НПП Квалитет»</i> |
| 3-V-3 | Изучение возможности применения бессерных моющих присадок в моторных маслах Меджибовский А.С., Колокольников А.С., Коблов Е.А., Зиброва С.Н. <i>ООО «НПП Квалитет»</i> |
| 3-V-4 | Низкотемпературное фосфорилирование алкилфенолов – перспективный способ синтеза огнестойких масел Меджибовский А.С., Колокольников А.С., Савченко А.О. <i>ООО «НПП Квалитет»</i> |
| 3-V-5 | Лабораторно-стендовые испытания тепловозных моторных масел с вовлечением новой присадки К-300 Лебедева Н.А., Ткачев В.Т., Колокольников А.С., Мещерин Е.М., Зиброва С.Н. <i>ООО «НПП Квалитет»</i> |
| 3-V-6 | Комплексная очистка отработанного моторного масла Сырманова К.К., Ковалева А.Е., Калдыбекова Ж.Б., Белобородов Б.Е. <i>Южно-Казахстанский государственный университет им. М. Ауэзова</i> |

| | |
|-------|--|
| 3-V-7 | Разработка методов исследования загущающей присадки «Максойл ВЗ-011» входящей в состав гидравлического масла АМГ-10 Гаврилов П.А., Красная Л.В., Чернышова А.В., Зуева В.Д., Приваленко А.Н. <i>ФАУ «25 ГосНИИ химмотологии Минобороны России»</i> |
|-------|--|

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

АКАДЕМИК А.А. БАЛАНДИН И ЕГО РОЛЬ В РАЗВИТИИ ТЕОРИИ И ПРАКТИКИ ГЕТЕРОГЕННОГО КАТАЛИЗА

Локтева Е.С.

ACADEMICIAN A.A. BALANDIN AND HIS CONTRIBUTION TO THE THEORY AND PRACTICE OF HETEROGENEOUS CATALYSIS

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

E-mail: e.lokteva@rambler.ru

Трудно переоценить вклад выдающегося химика А.А. Баландина в мировую науку. Его работы способствовали разработке теории гетерогенного катализа. На основе принципов, заложенных в мультиплетную теорию катализа, возникли и получили дальнейшее развитие новые представления о механизмах каталитического действия, в первую очередь гетерогенных катализаторов гидрирования. А.А. Баландин постоянно работал над усовершенствованием предложенного подхода к объяснению и предсказанию каталитического действия гетерогенных катализаторов, и многие выдающиеся химики в России и в мире считают себя его последователями. А.А. Баландин и созданная им на химическом факультете МГУ имени М.В. Ломоносова кафедра органического катализа (сейчас – химии нефти и органического катализа) подготовили сотни специалистов в области катализа, среди которых крупнейшие ученые и практики.

Теоретические представления, предложенные и развитые А.А. Баландиным, послужили основой для создания практически важных процессов гидрирования и дегидрирования, которые позволили в промышленных масштабах получать мономеры для искусственного каучука.

Настоящий ученый-исследователь, А.А. Баландин благодаря работе смог преодолеть трудные повороты судьбы, всегда был полезен своей стране.

В лекции будут представлены данные об исторических аспектах и современном состоянии разработок, основанных на теоретических разработках и практических достижениях в области гетерогенного катализа, изложенных в работах А.А. Баландина.

Литература

1. А.А.Баландин. К теории гетерогенных каталитических реакций. Модель гидрошенизационного катализа. // Журн. Росс. Физ.-хим. об-ва. Ч. химич. 1929. Т.61. Вып. 6. С. 909-937.

2. А.А.Баландин. Мультиплетная теория катализа. Часть I. Структурные факторы в катализе. Изд-во МГУ. 1963. 104 с.
3. А.А.Баландин. Мультиплетная теория катализа. Часть II. Энергетические факторы в катализе. Изд-во МГУ. 1964. 244 с.
4. А.А.Баландин. Современное состояние теории гетерогенного катализа. М.: Изд-во Наука. 1968. 202 с.
5. А.А.Баландин. Мультиплетная теория катализа. Часть III. Теория гидрогенизации. Классификация каталитических органических реакций. Теория сложных реакций. Структурная алгебра в химии. М.: Изд-во МГУ. 1970. 476 с.
6. Алексей Александрович Баландин (Материалы к библиографии ученых СССР. Сер. химических наук, вып. 28). М.: Изд-во АН СССР, 1958. 73 с.
7. Алексей Александрович Баландин. Очерки. Воспоминания. Материалы. Отв.ред.В.М.Грязнов. М.: Наука. 1995. 302 с.
8. Е.И.Клабуновский, Ю.И.Соловьев. Алексей Александрович Баландин. 1898-1967. К 100-летию со дня рождения. М.: Наука. 1998. 184 с.

**КАТАЛИЗ В ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ
В НЕФТЕПЕРЕРАБОТКЕ И НЕФТЕХИМИИ**

Максимов А.Л.

**CATALYSIS IN DISPERSED MEDIA IN PETROLEUM PROCESSING AND
PETROCHEMISTRY**

*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Московский
государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва
E-mail: director@ips.ac.ru*

**КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ГИДРИРОВАНИЕ В НЕФТЕХИМИИ
И ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ.
ЧТО ВАЖНЕЕ – АКТИВНОСТЬ ИЛИ СЕЛЕКТИВНОСТЬ?**

Бухтияров В.И.

**CATALYTIC HYDROGENATION IN PETROLEUM CHEMISTRY
AND ORGANIC SYNTHESIS.**

WHAT IS MORE IMPORTANT – ACTIVITY OR SELECTIVITY?

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

E-mail: bic@catalysis.ru

На рубеже столетий была сформулировано положение о том, что ключевым вызовом каталитической науки в XXI веке будет достижение 100% селективности в процессах нефтехимического синтеза. Данный вызов имеет огромное значение не только с практической точки зрения, позволяя отказаться от утилизации ненужных (побочных) продуктов и, как следствие, перейти к разработке "зеленых" химических технологий, но и с фундаментальной точки зрения, так как это требует решения одной из основополагающих проблем катализа – установление взаимосвязи "структура-свойство". Если зависимость каталитической активности от структуры активных центров для многих каталитических систем в значительной степени установлена и нашла, например, свое отражение в работах Баландина А.А. о геометрическом и энергетическом соответствии катализатора и реагирующих веществ, то вопрос о влиянии этих факторов на селективность каталитической реакции остается открытым и требует систематического изучения по различным группам каталитических реакций.

Вышеозначенные тенденции актуальны и для области каталитического гидрирования. Действительно, большинство промышленно важных реакций гидрирования требует получения какого-либо продукта из ряда возможных, что может быть решено созданием каталитической системы, обеспечивающей преобладающее превышение скорости реакции получения целевого продукта над всеми остальными маршрутами превращений. даже в ущерб значению скорости превращения исходных веществ. Проблема падения каталитической активности может быть эффективно решена технологическими приемами, например, организацией рецикла реакционной смеси после отделения целевого продукта в "голову" процесса при условии его реализации в проточном режиме.

Как правило, это достигается использованием традиционного катализатора гидрирования (металлические никель, палладий и др.), свойства которого модифицированы определенным образом. Так, модификация частиц палладия цинком или индием в нанесенных Pd/Al₂O₃ катализаторах приводит к увеличению селективности

каталитического гидрирования ацетилена в этилен – промышленно важной реакции, которая лежит в основе тонкой очистки этилена, используемого в качестве сырья в производстве полиэтилена.

Следует также отметить, что модификация активного компонента может происходить и без введения специальных промоторов, а только за счет воздействия компонентов реакционной среды. Очевидно, что в последнем случае модификация может быть изучена только в режиме *in situ*, т.е. непосредственно в ходе протекания каталитической реакции. В качестве примера, демонстрирующего справедливость данного утверждения, будут представлены результаты исследования реакции селективного гидрирования 1-пентина в соответствующий олефин, выполненного методом РФЭС в режиме *in situ*.

Еще один пример, показывающий перспективы использования менее активного, но гораздо более селективного катализатора, связан с хемоселективным гидрированием функционализированных C1, C=C или C=O группами нитробензолов в соответствующие амины на Au/Al₂O₃ катализаторах в проточном реакторе. Продемонстрировано, что замена палладия на менее активное золото, позволяет достичь высоких значений селективности (до 100%) по целевым продуктам при условии реализации процесса в кинетическом режиме.

Кроме того, в лекции будут представлены результаты изучения структуры и химического состояния поверхностных центров частиц активного компонента методами РФЭС, IRAS, XAS, и др. Будет показано, что понимание природы активных центров в моно- и биметаллических катализаторах создает возможность выяснения взаимосвязи “структура-селективность” и, как следствие, разработке подходов к регулированию каталитических свойств в процессах нефтехимии и органического синтеза.

**ПРИМЕНЕНИЕ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР *IN SITU* ДЛЯ
УСТАНОВЛЕНИЯ МЕХАНИЗМОВ ФОРМИРОВАНИЯ И
КАТАЛИТИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ ЦЕОЛИТНЫХ
КАТАЛИЗАТОРОВ**

Иванова И.И.

**IN SITU NMR SPECTROSCOPY FOR INVESTIGATING MECHANISM OF
FORMATION AND CATALYTIC ACTIVITY OF ZEOLITE CATALYSTS ACTIVE
CENTERS**

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва

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

E-mail: iivanova@phys.chem.msu.ru

Современная теория гетерогенного катализа рассматривает концепцию активных центров как основу для развития представлений о механизме действия катализаторов. Поэтому проблема направленного формирования активных центров катализаторов занимает центральное место в теории и практике гетерогенного катализа. Решение этой проблемы открывает новые возможности для направленного регулирования каталитических свойств, а, следовательно, и для создания высокоэффективных каталитических систем для широкого круга процессов.

Неорганические молекулярные сита - цеолиты, микропористые алюмофосфаты и однородно мезопористые материалы - занимают особое место среди катализаторов гетерогенно-каталитических процессов. Наряду с молекулярно-ситовыми свойствами эти катализаторы проявляют кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства, обладают высокой каталитической активностью и находят широкое применение в процессах нефте- и газохимии, органического и тонкого органического синтеза.

В настоящее время в литературе накоплено большое количество сведений по структуре, составу и типам активных центров молекулярно-ситовых катализаторов. По типу активных центров их можно разделить на четыре основные группы: бренstedовские кислоты, льюисовские кислоты, основные системы и окислительно-восстановительные системы. Бренstedовские кислотные центры в неорганических молекулярных ситах представляют собой протонные центры, которые компенсируют отрицательный заряд анионного каркаса материала. В случае цеолитов возникновение бренstedовской кислотности связывают с замещением атомов кремния Si^{4+} в кремне-кислородной решетке на атомы алюминия Al^{3+} или другие трехвалентные элементы. В случае силикоалюмофосфатов бренstedовские центры образуются в результате замещения фосфора на атомы кремния. Льюисовские кислотные центры образованы координационно-ненасыщенными атомами Al, Sn, Zr и др., которые могут быть локализованы как в структуре молекулярного сита, так и в соединениях включения.

Основные центры возникают в щелочных и щелочноземельных формах молекулярных сит. В качестве таких центров могут выступать основные атомы кислорода структуры молекулярного сита, а также частицы основных оксидов и гидроксидов щелочных и щелочноземельных металлов, находящиеся во внеячейчатом пространстве. Окислительно-восстановительные свойства связывают с атомами переходных металлов, входящих в анионный или катионный состав структуры молекулярного сита, а также с различными соединениями включения: частицами металлов, оксидов, иммобилизованными ферментами или активными металлокомплексами.

Сила различных центров определяется их строением, локализацией в структуре цеолита и ближайшим окружением. В литературе накоплено большое количество информации о влиянии структуры и состава центров на их каталитические свойства в различных гетерогенно-каталитических процессах. Однако сведения по механизму формирования различных центров в процессе синтеза и пост-синтетического модифицирования весьма ограничены, что связано с отсутствием методов прямого наблюдения за процессами, происходящими в ходе синтеза этих материалов.

Между тем, успехи в развитии спектральных методов исследования открывают совершенно новые перспективы в изучении синтеза гетерогенных катализаторов. Основным прогрессом в этой области связан с возможностью использования этих методов для прямого наблюдения за реагирующими веществами непосредственно в ходе гидротермального синтеза и пост-синтетического модифицирования (*in situ*). Поэтому в первой части доклада будут рассмотрены основные подходы к исследованию механизмов синтеза неорганических молекулярных сит; проанализированы достоинства и недостатки традиционных «*ex situ*» методов, а также преимущества новых подходов «*in situ*», позволяющих осуществлять прямое наблюдение за процессом непосредственно в ходе синтеза.

Во второй части доклада будут проанализированы данные по механизмам формирования бренстедовских и льюисовских кислотных центров, основных и окислительных центров ряда базовых молекулярно-ситовых катализаторов, как в ходе их синтеза, так и пост-синтетического модифицирования. Формирование бренстедовских центров будет рассмотрено на примере Al-содержащих цеолитов со структурой MFI и BEA, силикоалюмофосфатов со структурой SAPO-34 и SAPO-18, а также микро-мезопористых материалов на основе цеолитов. Для обсуждения формирования льюисовских кислотных центров выбраны Zr- и Sn-содержащие цеолиты со структурой BEA. Окислительные центры будут проанализированы на примере Ti- и V-содержащих цеолитов со структурой MFI. Основные центры будут рассмотрены для

щелочных форм цеолитов со структурой FAU, мезопористых материалов со структурой MCM-41 и микро-мезопористых материалов.

В заключительной части доклада будут обсуждены возможности направленного формирования активных центров неорганических молекулярных сит для создания высокоэффективных каталитических систем.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №14-23-00094).

**КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ СУЛЬФИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ
МЕТАЛЛОВ В ПЕРЕРАБОТКЕ НЕФТЯНОГО И ВОЗОБНОВЛЯЕМОГО
УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ**

Никульшин П.А.

**TRANSITION METAL SULFIDES BASED CATALYSTS FOR OIL AND
RENEWABLE HYDROCARBON REFINING**

*Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти, Москва
Самарский государственный технический университет, Самара
E-mail: nikulshinpa@vniinp.ru*

Катализаторы на основе сульфидов переходных металлов играют важнейшую роль в современной нефтепереработке благодаря необходимости получения экологически чистых нефтепродуктов, повышения глубины переработки нефти, а также возможности расширения сырьевых ресурсов благодаря использованию возобновляемых углеводородных источников [1].

В докладе рассматриваются основные этапы развития катализа сульфидами переходных металлов, а также современное состояние вопроса. Отдельное внимание уделяется способам направленного синтеза нанесенных и массивных сульфидных наноразмерных частиц активного компонента Ni(Co)Mo(W)S, влиянию состава и морфологических характеристик на глубину и селективность превращения гетероатомных и ароматических соединений, физико-химическим методам исследования катализаторов, в т.ч. активации катализаторов *in situ*.

Обсуждаются современные методы приготовления носителей и триметаллических катализаторов гидропереработки различных нефтяных фракций (KCoMoS селективной гидроочистки бензинов каталитического крекинга, NiCoMoS и NiMoWS глубокой гидроочистки дизельных фракций и вакуумного газойля, гидрокрекинга вакуумного газойля) и возобновляемого биосырья.

Работа поддержана грантом Российского Научного Фонда (Соглашение № 17-73-20386).

Литература

1. Toulhoat H., Raybaud P. Catalysis by transition metal sulfides. From molecular theory to industrial application. Paris, Editions Technip, 2013. 787 p.

ОСОБЕННОСТИ ПЕРЕРАБОТКИ ТЯЖЕЛОГО НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ**Головко А.К.****FEATURES OF HEAVY PETROLEUM FEEDSTOCK PROCESSING***Институт химии нефти СО РАН, г. Томск**E-mail: golovko@ipc.tsc.ru*

В результате исследований, выполненных в ИХН СО РАН, получены новые данные о закономерностях термических превращений высокомолекулярных соединений на основе расчетов геометрии молекул исходных нефтяных смол и асфальтенов и продуктов их крекинга. Установлена зависимость степени конверсии тяжелых нефтей от содержания высокомолекулярных компонентов и показано, что в отсутствие асфальтенов деструкция молекул смол и парафинов протекает глубже, при этом образуется минимальное количество газообразных продуктов и кокса.

Установлено, что структурными фрагментами макромолекул смол и асфальтенов тяжелых нефтей являются практически все присутствующие в ней углеводороды и нафтеноароматические и ароматические циклы, содержащие атомы серы, азота и кислорода. Изучена зависимость глубины деструкции смол и асфальтенов от структурной организации их молекул, продолжительности и температуры термического воздействия.

Впервые показана возможность использования узких фракций магнитных ферросфер (микросфер) энергетических зол, получаемых при сжигании углей, и наноразмерных порошков (НРП) металлов в качестве активных гетерофазных добавок, инициирующих процесс крекинга и являющихся центрами коксообразования. Ферросферы и наноразмерные частицы металлов способны инициировать реакции разрыва связей внутри крупных молекул смол и асфальтенов. Процесс термического крекинга в их присутствии может протекать без применения уникальных по составу катализаторов, дорогостоящего водорода в отличие от каталитического гидрокрекинга.

При использовании в качестве инициирующих добавок ферросфер при термическом крекинге тяжелой нефти выход светлых фракций возрастает с 30 до 60-75 % мас. и более по сравнению с термокрекингом без добавок. В присутствии 1-2 % НРП никеля образуется 37 % бензиновых и 28 % дизельных фракций, крекинг с НРП железо+никель позволяет получить 44 % бензиновых и 14 % дизельных фракций. На каталитической системе «цеолит HY+нанопорошок Ni» образуется более 30 % бензиновых и 36 % дизельных фракций, при этом количество газообразных продуктов не превышает 5 %, кокса образуется 5 % и менее, количество вакуумного газойля – 15 %, остатка выше 500 °С не превышает 11 % мас. Добавка 0,10 % мас. НРП Ni-W-Cr способствует изменению

направленности протекающих реакций при крекинге природных битумов: замедляется образование продуктов уплотнения за счет увеличения деструкции асфальтенов, происходит глубокая деструкция высокомолекулярных компонентов, увеличивается выход бензиновых и дизельных фракций.

Показано, что применение карбоната кальция позволяет увеличить глубину термической деструкции высокомолекулярных компонентов гудрона, снизить количество газа и твердых продуктов крекинга на 10 %, выход светлых фракций увеличить на 34 % мас. по сравнению с составом продуктов крекинга без добавки.

Изучен состав ЖП конверсии асфальтенов тяжелой нефтенной усинской нефти в среде гексана при сверхкритических условиях. Сопоставление полученных результатов с данными автоклавного термолиза асфальтеновых веществ усинской нефти показало, что применение СК флюидной экстракции в потоке гексана позволяет снизить температуру максимальной степени деструкции асфальтенов с 450 °С до 400 °С и увеличить выход масляных компонентов. По данным ГХ-МС состав полученных масел аналогичен составу жидких продуктов автоклавного термолиза асфальтенов. Это свидетельствует о том, что идентифицированные в маслах пиролизата соединения являются нативными структурными фрагментами макромолекул асфальтенов нефти.

ХИМИЯ БИОМАССЫ – НОВЫЕ БИОТОПЛИВА И БИОПЛАСТИКИ
Варфоломеев С.Д.
BIOMASS CHEMISTRY – NEW BIOFUELS AND BIOPLASTICS
Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Москва
E-mail: sdvarf@sky.chph.ras.ru

ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ПРОПИЛЕНА: ЧТО НОВОГО?**Лавренов А.В., Булучевский Е.А., Карпова Т.Р., Сайфулина Л.Ф.****THE TECHNOLOGIES FOR PRODUCING PROPYLENE: WHAT' NEW?***Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск**E-mail: lavr@ihcp.ru*

Пропилен, относится к базовым сырьевым компонентам современной промышленности нефтехимического и органического синтеза. В последние годы в связи с бурным развитием производства полипропилена наблюдается тенденция опережения роста потребления пропилена по сравнению с этиленом. Кроме полимеризации около 30% производимого в мире пропилена расходуется на получение пропиленоксида, оксоспиртов, акрилонитрила, кумола и других ценных химических веществ.

Традиционные процессы пиролиза и каталитического крекинга углеводородного сырья, на которые приходится около 80% мирового производства пропилена, не позволяют в полной мере удовлетворять растущий спрос нефтехимического рынка на пропилен, поскольку предназначены для одновременного получения широкого спектра продуктов. Поэтому исключительно активно разрабатываются методы целевого получения пропилена – пиролиз в присутствии катализаторов, глубокий каталитический крекинг, дегидрирование пропана, метатезис и др.

В работе проведен анализ как действующих в промышленности, так и перспективных для практического использования технологий и способов получения пропилена из нефтяного и газового сырья, в том числе комбинированные процессы, а также процессы на основе сырья биологического происхождения. Показано, что сегодня, как и 50 лет назад, процесс пиролиза углеводородного сырья составляет основу мирового производства пропилена. Использование для пиролиза легкого газового сырья и связанное с этим снижение производительности по пропилену может быть компенсировано интеграцией пиролизных мощностей с установками метатезиса и одностадийного превращения этилена в пропилен. Такое комбинирование технологий позволяет обеспечивать гибкое регулирование соотношения производимых мономеров и соответствовать рыночной конъюнктуре их потребления.

Использование этилена как единственного источника для получения пропилена позволяет регулировать соотношение производимых мономеров и соответствовать рыночной конъюнктуре их потребления. Наиболее очевидным вариантом технологии получения пропилена на базе этиленового сырья является проведение процесса в две стадии. На первой осуществляют димеризацию этилена в бутен-1. Вторая связана с

протеканием реакций изомеризации бутена-1 в бутены-2 и метатезиса с этиленом. С целью упрощения аппаратного оформления и снижения как капитальных, так и эксплуатационных затрат сегодня активно разрабатываются варианты одностадийного получения пропилена из этилена. Развитие исследований одностадийного получения пропилена из этилена идет в направлении поиска эффективного полифункционального катализатора, обеспечивающего реализацию соответствующих реакционных маршрутов.

В ближайшие годы еще более возрастут мощности глубокого каталитического крекинга тяжелых нефтяных фракций, остаточного и побочного углеводородного сырья. С учетом высокой селективности образования пропилена и специфичности сырьевого обеспечения можно ожидать, что именно этот процесс скоро станет базовым для нефтехимии и промышленности органического синтеза.

Процесс дегидрирования пропана конкурирует в своем сырьевом обеспечении с процессом пиролиза и, по-видимому, это сдерживает его распространение. Обеспечивая очень высокую селективность, он является оптимальным для предприятий, продуктовая линейка которых почти исключительно базируется на использовании пропилена как исходного вещества. Считается, что использование газового сырья на основе легких алканов не только значительно увеличивает рентабельность получения пропилена, но и позволяет решать экологические проблемы, связанные с необходимостью утилизации попутных нефтяных газов.

Получение пропилена на основе природного газа до сих пор не имеет масштабных промышленных перспектив из-за высоких капитальных и эксплуатационных затрат на производство, прежде всего связанных со стадиями предварительного получения синтез-газа и его перевода в метанол или ДМЭ. Технологии прямой конверсии природного газа в пропилен еще только ждут своих разработчиков. Возможности производства пропилена на основе биосырья ограничены из-за его существенно более высокой стоимости в сравнении с нефтяным и малой доступности в силу своего происхождения.

**КОНВЕРСИЯ СИНТЕЗ-ГАЗА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ**

Куликова М.В.

SYNGAS CONVERSION OVER ULTRADISPERSED CATALYSTS

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

E-mail: m_kulikova@ips.ac.ru

По мнению мирового эксперта Дэниеля Ергина в ближайшие несколько десятилетий нефть независимо от ее цены останется в центре мировой политики. Однако потребность в новых источниках энергии породила волну инноваций и исследований во всех сферах энергетики.

Нефть начала оказывать серьезную конкуренцию углю, начиная с 1960-х годов. В этот период разработка месторождений дешевой нефти Ближнего Востока и Западной Сибири привела к расширению использования нефтепродуктов в энергетической сфере и в химической промышленности и заметному ослаблению углепереработки.

Однако уже в 1972 г. в связи с нефтяным кризисом стало ясно, что углепереработку списывать в архив еще рано, так как в большинстве развитых стран много угля и мало или совсем нет нефти. Кроме того, запасы нефти ограничены и распределены крайне неравномерно. В то же время, запасы же угля и других твердых горючих ископаемых распределены более равномерно, и сроки их исчерпания оцениваются многими сотнями лет.

В 1970-1980 гг. была начата разработка новых технологических процессов на основе угля, причем приоритетным было получение жидкого топлива, как прямым ожигением угля, так и косвенным, т.е. синтезом жидких углеводородов из "угольного" синтез-газа. Основной задачей этих "альтернативных" процессов была замена нефти на другие виды сырья.

В ИНХС РАН созданы основы новой гибкой технологии получения углеводородов из любого углеродсодержащего сырья. Возможности создаваемой технологии будут предусматривать получение синтетической нефти и ценных органических продуктов, таких как метанол, ДМЭ, спирты. При этом вся линейка продуктов может быть обеспечена без кардинального изменения технологического процесса в целом, т.е. без замены основного оборудования.

Процесс, на описании которого хотелось бы остановиться подробнее, и который успешно реализован в рамках создаваемой гибкой технологии это получение синтетической нефти по методу Фишера-Тропша на наноразмерном катализаторе в blacking-реакторе.

Смесь жидких углеводородов, так называемая «синтетическая нефть», получаемая из любого углеродсодержащего сырья, имеет ряд преимуществ по сравнению с природным аналогом, в частности по своим экологическим характеристикам: отсутствие серу-содержащих компонентов, отсутствие ароматических соединений и других канцерогенных примесей.

В современной мировой практике существуют две основные модификации синтеза Фишера-Тропша:

-низкотемпературный синтеза Фишера-Тропша, протекающий при температуре 220-240⁰С на Fe и Co катализаторах.

-высокотемпературный синтез, катализируемый Fe-катализаторами при 300⁰С и выше.

Низкотемпературная и высокотемпературная модификация синтеза Фишера-Тропша различается также составом продуктов.

Наиболее перспективными в настоящий момент считаются технологии с трехфазными сларри реакторами. В этом случае в жидкой фазе распределяют микрометрические гранулы уже готового, активированного катализатора, который удерживается в зоне реакции в токе реакционного газа. Поддержание стабильности такой системы представляется затруднительным, учитывая ее сложные гидродинамические характеристики и склонность к расслоению. Эта проблема может быть решена путем использования высокодисперсных, наноразмерных катализаторов, свойства которых существенно отличаются от гранулированных макрометрических контактов.

Так как практически все ведущие нефтяные компании мира проявляют интерес к работам в области синтеза углеводородов из CO и H₂ и именно нанотехнологии занимают все большее место в списке наиболее востребованных в мировом масштабе, ИНХС РАН была создана высокоэффективная отечественная технология получения синтетической нефти по методу Фишера-Тропша в трехфазном сларри-реакторе с наноразмерным катализатором.

Хотелось бы отметить преимущества созданной технологии:

- высокие температуры проведения процесса позволяют получать смеси углеводородов, обогащенные олефинами, и как следствие, расширить спектр товарных продуктов.

- применение трехфазного реактора обеспечивает эффективный отвод тепла из реакционной зоны.

Надо сказать, что созданный в ИХХС РАН реактор, не является классическим сларри-реактором. В классическом сларри-реакторе микрометрический катализатор суспендирован в дисперсионной среде реактора. В реакторе, который эксплуатируется по технологии ИХХС РАН, реакционная среда представляет собой коллоидную систему с наноразмерным катализатором. Из-за специфической консистенции и черного цвета контакта разработчики в ИХХС РАН назвали реактор *blacking*.

Очевидные преимущества имеет использование наноразмерного катализатора:

- в первую очередь это, конечно, отсутствие в необходимости, коммерческого партнера для приготовления катализатора. Катализатор готовится в реакционной среде, непосредственно в реакторе, *in situ*.

- отсутствие отдельной технологической стадии восстановления катализатора, так как восстановление контактов также проводится *in situ*.

- в результате наноразмерности применяемых контактов решается проблема седиментации катализаторов и увеличивается производительность единицы реакционного объема.

Созданы новые оригинальные подходы к синтезу наноразмерных активных каталитических систем. Каталитическая суспензия представляет собой наноразмерный металл, суспендированный в углеводородной среде сларри-реактора. Разработанные методы для приготовления высокоэффективных наноразмерных катализаторов синтеза Фишера-Тропша представляют собой:

1. капельный термолиз, т.е. медленное прикапывание раствора соли металла в дисперсионную среду реактора в токе инертного газа;

2. Так называемый flash-пиролиз, который представляет собой впрыск раствора соли металла в дисперсионную среду в зоне реактора;

3. эмульсионный метод, при котором сначала происходит формирование обратной эмульсии, которая представляет собой раствор соли металла в дисперсионной среде, с дальнейшим ее термолизом в реакторе.

В качестве доказательства наноразмерности катализаторов представлены данные атомно-силовой микроскопии. Средний размер частиц в пробе соответствует 41,2 нм.

ИК спектры чистого парафина разнятся с ИК-спектрами парафина с наноразмерными частицами железа (наноразмерного катализатора). Этот факт свидетельствует о том, что по средствам конформации парафина относительно наноразмерной железосодержащей частицы происходит стабилизация каталитической системы.

Применение трех разработанных методов, привело к высокой активности контактов в синтезе Фишера-Тропша. Наибольшей активностью обладал образец, приготовленный капельным термолизом. Выход жидких углеводородов на нем достигал 130 г/м^3 при высокой удельной производительности – 600 г/кг металла в час. Состав конечного продукта – жидких углеводородов – может регулироваться методом приготовления катализатора. Так при необходимости получения смеси углеводородов, обогащенной бензиновой и дизельной фракциями, рекомендуются катализаторы, приготовленные эмульсионным методом и flash-пиролизом. Поскольку содержание фракции C_{19+} в жидких продуктах, полученных на образцах, синтезированных этими методами, не превышает 6 масс%.

При необходимости получения жидких углеводородов с более равномерным фракционным составом, катализатор необходимо готовить методом капельного термолиза.

Содержание ненасыщенных углеводородов в жидких продуктах синтеза на катализаторах, приготовленных всеми тремя методами, соответствовало ~50%. Такое распределение олефин/парафин в продуктах синтеза Фишера-Тропша соответствует классическому высокотемпературному исполнению процесса.

Современные технологии синтеза Фишера-Тропша не используют автоклавный реактор с лопастной мешалкой из-за неудобств, связанных с конструктивными особенностями: необходимость в отводе тепла как из реакционной зоны так и от вращающихся элементов агрегата. В связи с этим автоклавный реактор с лопастной мешалкой загрузкой 100 мл катализаторной суспензии при масштабировании был заменен на барботажную колонну вместимостью 2л по катализаторной суспензии. В связи с увеличением количества загружаемого катализатора увеличилась и нагрузка реактора по сырью с 25 л/час до 500 л/час. При этом расчетные габариты реактора составили: 4,8 см – диаметр агрегата и 1,25 м – высота.

Данная технология предполагает достижения следующих показателей синтеза:

Съем синтетических жидких углеводородов не ниже 1900мл/сутки;

Конверсия CO не ниже 80%

Селективность по целевому продукту не ниже 85%

При стабильной работе в течение не менее 72 часов.

Запуск установки был осуществлен в апреле 2015 года.

В последнее время в ИНХС РАН начаты систематические фундаментальные исследования по разработке нового поколения высокодисперсных катализаторов

получения кислородсодержащих продуктов из синтеза-газа. Поиск и разработка этих систем вписывается в общую концепцию гибкой технологии получения углеводородов.

Впервые показана возможность получения метанола в присутствии наноразмерных катализаторов в трехфазной системе газ-жидкость-твердое тело (сларри-реактор). Оригинальные Cu-Zn катализаторы с размером частиц не более 200 нм были сформированы методом термического термолиза по технологии ИНХС РАН. В первую очередь, хотелось бы отметить высокую производительность наноразмерных каталитических систем, и очень высокую селективность по метанолу.

Второй класс высокодисперсных катализаторов, разработанных в ИНХС РАН – композиционных материалов, содержащих наноразмерные частицы металлов – позволяют получать смеси кислородсодержащих продуктов, обогащенные спиртами C₂-C₄.

Исследование выполнено на базе ИНХС РАН за счет гранта Российского научного фонда (проект №17-73-30046).

**ГРАФЕНОВАЯ ПРИРОДА АМОРФНЫХ ПРИРОДНЫХ И
СИНТЕТИЧЕСКИХ УГЛЕРОДОВ****Шека Е.Ф.****GRAPHENE NATURE OF AMORPHOUS NATURAL AND SYNTHETIC
CARBON MATERIALS***Российский университет дружбы народов, Москва**E-mail: sheka@icp.ac.ru*

Исключительно богатая аллотропия – одна из выдающихся характеристик углерода, одна из ниш которой занята аморфным углеродом, или углеродными аморфиками. Казалось бы, простая на первый взгляд, эта ниша покрывает большой набор углеродных веществ, как природных, так и синтетических, среди которых первая часть довольно скудна и обычно представлена сажами и углями, включая древесный уголь, в то время как последняя довольно богата, включая в себя черный, стекловидный, активированный уголь, углеродную нанопену, углерод сарбидного происхождения, углеродные волокна, алмазоподобный аморфный углерод (α -C: Н и (ta) -C) и другие (см. обзоры [1-9] и ссылки в них).

Список синтетических аморфных углеродов постоянно расширяется, поскольку все больше и больше разрабатывается новых методов, которые создают этот материал с высокой степенью потребности. Очевидно, что его следует дополнить «техническими графенами», которые охватывают большой класс восстановленных оксидов графена [10]. Что касается перечня природных аморфиков, то он долгое время оставался неизменным, пока скрупулезные исследования шунгитового углерода [11, 12] и антраксолита [13] убедительно не указали, что эти два минеральных продукта должны быть добавлены в список.

Природные аморфики являются продуктом деятельности природной лаборатории в течение геологического времени жизни, измеряемого миллиардами лет. Будучи разнообразными, как и любые другие геологические минералы, эти продукты, тем не менее, хорошо определены и обладают рядом довольно стандартных физико-химических свойств. Синтетические аморфики промышленно производятся в виде сотен различных коммерческих продуктов, которые различаются по размеру первичных частиц, размеру заполнителя, форме, пористости, площади свободной поверхности и т. Д., обеспечивая тем самым очень широкую шкалу многообразия их физических и химических свойств. На этом фоне естественные аморфности выглядят хорошо охарактеризованными опорными объектами, сравнение с которыми позволяет пролить свет на природу микроскопических особенностей синтетических углеродов. В

настоящем докладе показано, что такое сравнение может быть эффективным и плодотворным. В качестве объектов сравнения выбраны три аморффика: два природных, а именно шунгитовый углерод и антраксолит, и черный углерод (технический углерод) как один из наиболее широко используемых синтетических аморфных углеродов. Так, его мировой спрос в 2016 году составлял ~ 12,625 млн. тонн, главным образом для применения в качестве армирующих наполнителей в шинах, автомобильных и других резиновых изделий общего пользования. Сравнительно небольшие рынки включают краски и покрытия, печатные краски, тонеры и пластмассы. Общая стоимость этого рынка составляет приблизительно 12,9-13 млрд долларов.

Шунгитный углерод, антраксолиты, сажа, с одной стороны, и технический углерод, с другой, рассматриваются как единое аллотропное семейство sp^2 углеродов, обладающих уникальной общностью. Микро- и наноразмерные графеновые фрагменты, пакующиеся столбиками, составляют основу этой общности. Графеновые фрагменты, в свою очередь, обрамлены химическими группами, состав которых определяется условиями формирования аморффика. Обычно среди элементов, входящих в состав этих групп, наблюдаются водород, кислород, сера, азот и др. Образованные таким образом обрамленные графеновые фрагменты (ОГФ) являются базовыми структурными элементами sp^2 аморффиков. Широко варьируемый состав обрамляющих групп составляет основу различия свойств рассматриваемых углеродов. Приводится подробный генетический анализ структуры ОГФ применительно к шунгитовому углероду, антраксолиту, саже и техническому углероду в виде carbon black.

Литература

1. J. Robertson, Amorphous carbon. *Adv.Phys.*, **35**, 317-374 (1986).
2. N.-H. Cho, K.M. Krishnan, D.K. Veirs, M.D. Rubin, C.B. Hopper, B. Bhushan, and D.B. Bogy, Power density effects in the physical and chemical properties of sputtered diamond-like carbon thin films. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **164**, 309-314 (1990).
3. J.-B. Donnet, Fifty years of research and progress on carbon black. *Carbon*, **32**, 1305-1310 (1994)
4. O.A.Shenderova, V.V. Zhirnov, D.W. Brenner. Carbon nanostructures. *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, **27**, 227–356 (2002).
5. S.M. Manocha, Porous carbons. *Sādhanā*, **28**, 335–348 (2003).
6. P. J. F. Harris. New Perspectives on the structure of graphitic carbons. *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, **30**, 235–253 (2005).
7. E.H.L. Falcao, F.Wudl. Carbon allotropes: beyond graphite and diamond. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **82**, 524–531 (2007).

8. A. Oberlin and S. Bonnamy. A realistic approach to disordered carbons. In *Chemistry and Physics of Carbon*, Vol. 31 (Ed. L.R.Radovic) (CRC Pres, Taylor and Francis group: Boca Raton, 2013) pp. 1-84.
9. L. Shabalin. *Carbon (Graphene/Graphite) in Ultra-High Temperature Materials I* (Springer: Dordrecht, 2014) pp. 7-235.
10. E. Sheka. *Spin Chemical Physics of Graphene* (Pan Stanford: Singapore, 2017).
11. M.M. Filippov. *Shungite-bearing rocks of the Onega structure*. Karelian Science Centre, Petrozavodsk, 280 p. (in Russian) (2002).
12. N.N. Rozhkova, *Shungite Nanocarbon* (in Russian), Karelian Research Centre of RAS, Petrozavodsk, 2011.
13. M.M. Filippov. *Anthraxolites*. VNIGRI, St. Petersburg, 296 p. (in Russian) (2013).

**ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ РЕСУРСЫ: ПРОБЛЕМЫ И ПРОГНОЗЫ.
МОГУТ ЛИ ВОЗОБНОВЛЯЕМЫЕ ИСТОЧНИКИ ЭНЕРГИИ ЗАМЕНИТЬ
ИСКОПАЕМОЕ ТОПЛИВО?**

Арутюнов В.С.^{1,2}, Лисичкин Г.В.², Стрекова Л.Н.¹

ENERGY RESOURCES: PROBLEMS AND FORECASTS.

IS IT POSSIBLE TO REPLACE FOSSIL FUELS BY RENEWABLE SOURCES?

¹ *Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН,*

E-mail: v.arutyunov@mail.ru

² *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова*

Дан анализ современного состояния и основных тенденций развития мировой энергетики. Сделан вывод о том, что альтернативные источники энергии в принципе не способны удовлетворить растущие потребности человечества в энергии и на протяжении всего XXI века их роль будет оставаться достаточно скромной. Основным источником энергии до конца века останется ископаемое топливо. Из-за сокращения доступных ресурсов нефти ее доля в мировом энергобалансе будет постоянно снижаться, а доля природного газа – расти. В долгосрочной перспективе, несмотря на серьезные научно-технические проблемы, у человечества пока нет других источников, кроме термоядерной энергетики. Однако для преодоления энтропийных процессов развитие цивилизации требует постоянного увеличения потребления энергии. В будущем это неизбежно приведет к нарушению теплового баланса планеты безотносительно концентрации парниковых газов в атмосфере и типа используемых источников энергии.

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных исследований Российской академии наук на 2013-2020 гг. по теме ИХФ РАН №47.16.

**АСФАЛЬТЕНОВЫЕ АГРЕГАТЫ ДЛЯ ХАРАКТЕРИСТИКИ
ТЕХНОГЕННЫХ И ЭВОЛЮЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В НЕФТЯНОЙ ЗАЛЕЖИ
Ганеева Ю.М., Юсупова Т.Н., Барская Е.Е., Охотникова Е.С., Романов Г.В.
ASPHALTENE AGGREGATES FOR CHARACTERIZATION OF TECHNOGENIC
AND EVOLUTION PROCESSES IN OIL DEPOSITS**

*ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН
E-mail: ganeeva@iopc.ru*

В докладе будут изложены современные представления о структуре и поведении асфальтенов, их влиянии на свойства нефтяной системы. Будет рассмотрена взаимосвязь асфальтенов со смолами и порфириновыми комплексами, дано представление о фазовом составе асфальтенов, в частности, о температурной зависимости фазового состава асфальтенов и составе и свойствах жидкокристаллической фазы в них. На основе анализа состава и свойств асфальтенов пластовых (резервуарных) битумов будут охарактеризованы природные и техногенные процессы в нефтяной залежи и выявлены причины преобразования извлекаемых запасов нефти в практически неизвлекаемые. На основе анализа адсорбированных и окклюдированных в асфальтенах углеводородов будут охарактеризованы эволюционные процессы, происходящие в залежи, и оценена степень трансформации исходного органического вещества.

СЕКЦИЯ I.
КАТАЛИЗАТОРЫ И ПРОЦЕССЫ
НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ

НОВЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ КРЕКИНГА ТЯЖЕЛЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Дементьев К.И.

NOVEL CATALYTIC SYSTEMS FOR CRACKING OF HEAVY HYDROCARBONS

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

E-mail: kdementev@ips.ac.ru

Каталитический крекинг нефтяных фракций уже более 70 лет является одним из основных процессов глубокой переработки нефти. Кислотная природа катализатора, используемого в процессе, обуславливает протекание реакций крекинга по карбокатионному механизму, что в свою очередь определяет высокую степень превращения исходных соединений, а также образование в качестве продуктов изомерных и ароматических углеводородов, являющихся компонентами высококачественного моторного топлива.

Классический каталитический крекинг характеризуется определенными ограничениями, главным из которых является невозможность ввода дополнительного водорода в реакцию. Таким образом, степень превращения сырья во многом определяется его соотношением Н/С – чем тяжелее сырье, тем меньше его конверсия. Кроме того, вовлечение в сырье крекинга тяжелых остаточных компонентов приводит к закупорке пор катализатора, соответственно, к его быстрой дезактивации.

Основные усилия по повышению степени превращения сырья в процессе крекинга в настоящее время направлены на модифицирование катализатора: введение в цеолит мезопор [1], регулирование соотношения цеолит/матрица [2], изменение кислотности отдельных компонентов катализатора [3] и т.д. Очевидно, однако, что применяемые подходы не могут снять фундаментальных ограничений реакции; необходим принципиально новый подход к катализу реакций крекинга.

В качестве такого подхода привлекательно выглядит использование концепции наногетерогенного катализа, которая состоит в применении катализаторов с размером зерна, находящимся в нанометровой области – 1-200 нм. Снижение размеров зерна катализатора до порядков размеров реагирующих молекул позволяет существенно увеличить удельную активность катализатора и снизить скорость его дезактивации [4]. Концепция успешно опробована на примере процессов гидроконверсии [5], синтеза углеводородов из синтез-газа [6], синтеза олефинов из диметилового эфира [7] и т.д., причем процесс гидроконверсии на наноразмерных катализаторах в настоящее время доведен до опытно-промышленной стадии.

Тем не менее, использование подходов наногетерогенного катализа для крекинга углеводородов сопряжено с рядом проблем. Одной из особенностей наногетерогенного катализа является обязательное наличие жидкой дисперсионной среды для катализатора, создающей структурно-механический барьер, который препятствует агрегации наночастиц катализатора. Температура процесса, таким образом, существенно ограничена; необходим высокоактивный катализатор, проявляющий высокую кислотность в таких условиях. Традиционные кислотные катализаторы – цеолиты – имеют невысокую активность в реакциях крекинга при температурах менее 450 °С; кроме того, в настоящее время отсутствуют способы *in situ* синтеза цеолитов в неводной среде с финальным размером зерна менее 300 нм. Известные суперкислотные материалы, такие как WO_3/ZrO_2 или SO_4/ZrO_2 также не могут быть синтезированы *in situ*, т.к. требует высокой температуры для формирования активной поверхности (свыше 500 °С).

Наиболее перспективным материалом для крекинга углеводородов в жидкой фазе представляются гетерополикислоты. Некоторые представители этого класса соединений имеют кислотность на уровне цеолитов (ZSM-5, морденит), а формирование активных кислотных центров для гетерополикислот может быть осуществлено при температуре 300-400 °С. Для синтеза нанодисперсных катализаторов крекинга в случае гетерополикислот пригодны традиционные методы – термолиз обратных микроэмульсий, содержащих прекурсор катализатора, капельный термолиз и т.д. В результате синтеза возможно формирование систем, содержащих кислотную твердую фазу с размером частиц менее 10 нм.

Применение синтезированных дисперсных систем на основе фосфор- и кремневольфрамовых гетерополикислот для крекинга смеси *n*-алканов C_{20} - C_{30} показывает перспективность катализаторов данного типа. Гетерополикислоты проявили высокую активность в превращениях карбокатионов – в продуктах наблюдалось значительное количество низкомолекулярных изомерных углеводородов, ароматических углеводородов при практически полном отсутствии алкенов. Снижения активности катализатора в течение длительного времени не наблюдалось.

Таким образом, гетерополикислоты на основе вольфрама являются перспективным материалом для разработки высокоактивных катализаторов крекинга нового типа; введение в катализатор гидрирующей функции позволит вовлечь в реакцию внешний водород и снять принципиальные ограничения на степень превращения исходного нефтяного сырья.

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

Литература

1. Zhengxing Q., Baojian S., Zhiwu Y. et al. Journal of Catalysis. 2013. Vol. 298. P. 102.
2. Wang B., Li N., Zhang Q. et al. Journal of Energy Chemistry. 2016. Vol. 25. I.4. P.641.
3. Ballmoos R.V., Hayward Ch.-M. T. Studies in Surface Science and Catalysis. 1991. Vol.65. P.171.
4. Хаджиев С.Н. Нефтехимия. 2011. Т. 51. №1. С.3.
5. Хаджиев С.Н., Кадиев Х.М., Кадиева М.Х. Нефтехимия. 2014. Т.54. №5. С.327.
6. Хаджиев С.Н., Лядов А.С., Крылова М.В., Крылова А.Ю. Нефтехимия. 2011. Т.51. №1. с.1.
7. Колесниченко Н.В., Коннов С.В., Павлов В.С. и др. Наногетерогенный катализ. 2017. Т.2. №1. С.29.

**СЕРОПОНИЖАЮЩИЕ ДОБАВКИ К КАТАЛИЗАТОРАМ КРЕКИНГА НА
ОСНОВЕ АЛЮМОСИЛИКАТА Al-MCM-41 И ГАЛЛУАЗИТНЫХ
НАНОТРУБОК**

**ГЛОТОВ А.П.¹, Левшаков Н.С.¹, Артемова М.И.¹, Вутолкина А.В.², Лысенко С.В.²
SULFUR REDUCTION ADDITIVES BASED ON ALUMINOSILICATE Al-MCM-41
AND HALLOYSITE NANOTUBES TO CRACKING CATALYSTS**

¹ *Российский государственный университет нефти и газа (Национальный
исследовательский университет) им. И.М. Губкина, Москва,*

E-mail: glovov.a@gubkin.ru

² *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва*

Постоянно ужесточаются требования к моторным топливам по содержанию серы. Каталитический крекинг – один из основных процессов получения компонентов моторных топлив. Один из перспективных способов снижения концентрации серы в жидких продуктах крекинга без потери октанового числа – применение серопонижающих добавок.

Ранее нами были исследованы добавки на основе мезопористых оксидов кремния MCM-41 и HMS [1, 2]. Основными преимуществами таких материалов являются высокая удельная площадь поверхности, термостабильность, высокая адсорбционная емкость по отношению к сернистым соединениям, возможность контроля текстурных характеристик и кислотности в процессе синтеза. Однако мезопористые силикаты обладают низкой гидротермальной устойчивостью, что ограничивает возможности их применения в качестве компонентов добавок к катализаторам крекинга [3] и требует проведения предварительной модификации.

Галлуазитные нанотрубки – это алюмосиликаты с полый микро- и нано трубчатой структурой, схожие по составу с цеолитами и обладающие геометрическим сходством с углеродными нанотрубками. Следует отметить, что галлуазит обладает высокой адсорбционной способностью [4] и термостабильностью [5]. Таким образом, армирование мезопористых алюмосиликатов галлуазитными нанотрубками позволит получить материалы, обладающие высокой гидротермальной стабильностью, с заданными текстурными характеристиками и кислотностью.

В работе, были получены материалы состава: Al-MCM-41/Hal, Hal/Al₂O₃, Al-MCM-41/Al₂O₃ с соотношением компонентов 60/40 %мас. и Zn-, Mg-, La-содержащие добавки на их основе. Все образцы были охарактеризованы методами ИК-спектроскопии, ТПД аммиака, низкотемпературной адсорбции/десорбции азота и РФА.

Установлено влияние кислотности материалов, входящих в состав добавок, на фракционный состав продуктов и содержание кокса (таблица). Одновременно с

увеличением кислотности, растет выход бензиновой фракции и содержание кокса. Это объясняется повышением доли реакций переноса водорода, что приводит к увеличению крекирующей активности. Так, для материала Al-MCM-41/Al₂O₃ кислотность больше в 3 раза, чем для Al-MCM-41 и в 2 раза больше, чем для Al₂O₃.

Таблица. Данные по кислотности добавок, выходов бензиновой фракции и содержания кокса

| Образец | Кислотность* | Выход фракции н.к.-200 °С, %мас | Содержание кокса, %мас |
|---|--------------|------------------------------------|---------------------------|
| Al-MCM-41 | 115 | 41 | 5 |
| Al ₂ O ₃ | 214 | 42 | 5 |
| Al-MCM-41/Al ₂ O ₃ | 433 | 44 | 8 |
| 5%La-Al-MCM-41/Al ₂ O ₃ | 522 | 44 | 9 |

*Общее количество десорбированного аммиака, мкмоль/г

Показано, что указанные материалы при добавлении в количестве 10 %мас к промышленному равновесному цеолитсодержащему катализатору обеспечивают снижение серы в жидких продуктах крекинга негидроочищенного вакуумного газойля на 25% по сравнению с аналогичным показателем для катализатора без добавки. Для добавок на основе носителя Na/Al₂O₃ наблюдается снижение концентрации серы в жидких продуктах на 10-15 % и повышенный выход бензиновой фракции на 2-3 % по сравнению с использованием катализатора без добавки.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №17-79-10301).

Список литературы

1. Anisimov A. V. et al. Sulfur-reduction additives based on ordered hexagonal mesoporous silica in the catalytic cracking of vacuum gas oil //Theoretical Foundations of Chemical Engineering. – 2017. – V. 51. – №. 5. – P. 825-829.
2. Karakhanov E. A. et al. Catalytic cracking additives based on mesoporous MCM-41 for sulfur removal //Fuel Processing Technology. – 2016. – V. 153. – P 50-57.
3. Liu Y., Pinnavaia T. J. Aluminosilicate mesostructures with improved acidity and hydrothermal stability //Journal of Materials Chemistry. – 2002. – V. 12. – №. 11. – P. 3179-3190.
4. Belkassa K. et al. Physicochemical and adsorptive properties of a heat-treated and acid-leached Algerian halloysite //Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2013. – V. 421. – P. 26-33.

5. Du M., Guo B., Jia D. Thermal stability and flame retardant effects of halloysite nanotubes on poly (propylene) //European Polymer Journal. – 2006. – V. 42. – №. 6. – P. 1362-1369.

**ПРЕВРАЩЕНИЯ МОДЕЛЬНЫХ СМЕСЕЙ N-УНДЕКАН – ИНДОЛ НА
КАТАЛИЗАТОРАХ КРЕКИНГА УСТОЙЧИВЫХ К ДЕЙСТВИЮ АЗОТИСТЫХ
СОЕДИНЕНИЙ**

Бобкова Т.В., Потапенко О.В., Доронин В.П., Сорокина Т.П.

**TRANSFORMATIONS OF N-UNDECANE–INDOLE MODEL MIXTURES
OVER THE CRACKING CATALYSTS RESISTANT TO NITROGEN COMPOUNDS**

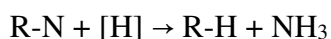
Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск

E-mail: tvchern@ihcp.ru

Одной из главных задач нефтепереработки является повышение эффективности превращения тяжелого сырья в светлые продукты. Каталитический крекинг является основным процессом глубокой переработки нефти. В качестве сырья крекинга используют вакуумный газойль широкого фракционного состава и тяжелое остаточное сырье. Наряду с углеводородами в сырье содержатся органические соединения металлов, кислорода, серы и азота [1], которые оказывают существенное влияние на состав получаемых продуктов крекинга. Общее содержание азота в сырье крекинга достигает 0,3 мас. %.

Возможным способом уменьшения дезактивирующего действия азотсодержащих соединений на катализатор крекинга является использование специальных добавок [2 – 4]. Действие добавок заключается либо в селективной адсорбции соединений азота, либо в превращении органических соединений азота в менее основные соединения, например азот. Таким образом, добавки предотвращают блокировку кислотных центров активного компонента катализатора (ультрастабильного цеолита типа Y) и поддерживают его высокую каталитическую активность в реакциях крекинга. Добавка должна обладать ярко выраженными кислотными свойствами и быть стабильной при температуре регенерации катализатора, которая достигает 700 °С.

Mg, Al – смешанные оксиды, а также системы, модифицированные Zn, Co, Cu или Se, проявляют активность при удалении оксидов SO_x и NO_x [5]. Эти добавки могут служить для повышения устойчивости катализаторов к действию соединений азота в процессе крекинга. Возможный механизм реакции



основан на реакциях переноса водорода и ароматизации, которые приводят к образованию промежуточных гидрированных производных азота, которые легко подвергаются крекингу с образованием аммиака [6]. Кроме того, очень сложно контролировать полный цикл превращений соединений азота в условиях каталитического крекинга по сравнению с соединениями серы. Прежде всего, это

связано с существованием очень большого числа возможных направлений превращений и, как следствие, с широким спектром азотсодержащих соединений в продуктах реакции.

Кислотно-активированные глины также могут использоваться в качестве добавок. Известно [7], что обработка глинистых минералов растворами кислот в условиях высоких температур значительно повышает их каталитическую и адсорбционную активность.

Устойчивые к действию азотистых соединений каталитические системы демонстрируют высокую активность и позволяют эффективнее перерабатывать сырье для получения более высокого выхода бензина.

Целью данной работы является синтез и исследование добавки к цеолитсодержащему катализатору крекинга углеводородов для повышения его устойчивости к отравлению азотистыми соединениями (индолом и хинолином).

Крекинг модельного сырья проводили на каталитических системах с добавкой глин активированных растворами серной кислоты (монтмориллонит – ММ, палыгорскит – ПГ) и смешанных Me, Mg, Al-оксидов (Me = Co, Zn, Cu, Ce) с различным соотношением $Me^{2+} : Me^{3+}$.

Использование монтмориллонита (ММ) или палыгорскита (ПГ), обработанного 5% -ным раствором серной кислоты, позволяет улучшить активность катализатора крекинга (конверсия н-ундекана в присутствии индола на 4,2 мас.% выше по сравнению с эталонным образцом кат-1). Катализатор крекинга в меньшей степени отравляется азотом, и его активность остается относительно высокой (относительная конверсия 91,3 и 92,4 для ММ и ПГ соответственно, рис. 1).

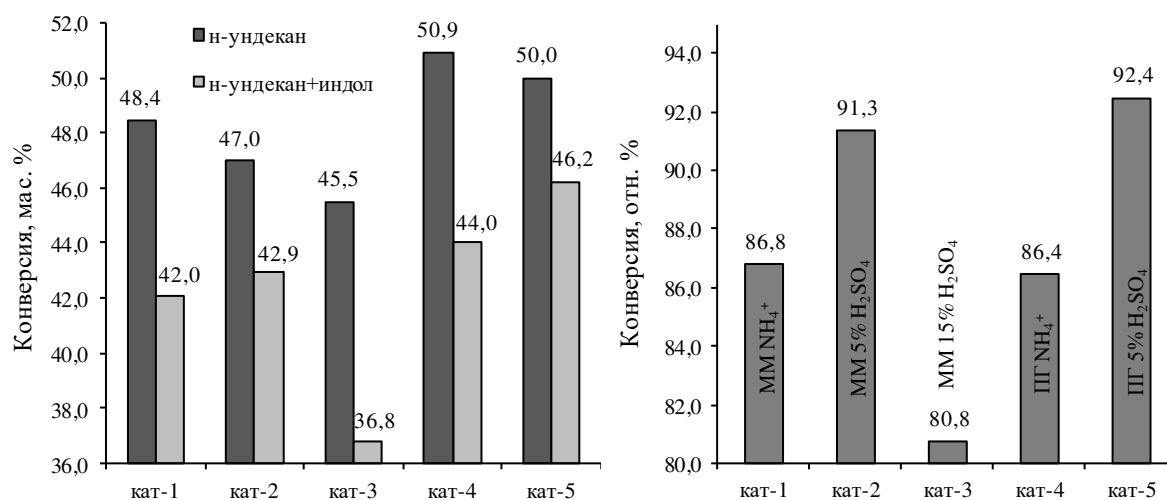


Рис. 1. Влияние кислотной активации глины, входящей в состав катализатора, на

конверсию н-ундекана в присутствии индола (сырье: н-ундекан, индол (500 ppm N); кат-1—кат-5; 456°C; c/o = 2,7; WHSV = 7,4 ч⁻¹).

Стабилизирующий эффект Mg, Al-смешанных оксидов сильно зависит от отношения $Me^{2+} : Me^{3+}$ и типа модифицирующего металла. Уменьшение отношения $Me^{2+} : Me^{3+}$ сопровождается увеличением абсолютных значений каталитической активности. Однако относительное значение конверсии (отношение конверсии н-ундекана в присутствии и в отсутствие индола) выше для образцов с молярным соотношением $Me^{2+} : Me^{3+} = 1,90 : 1$. Модификация смешанных оксидов металлами, а именно кобальтом и цинком, увеличивают концентрацию кислотных центров на поверхности добавки (до 1,90 мкмоль / м² для Co и 2,08 мкмоль / м² для Zn); это повышает каталитическую активность (конверсия н-ундекана составляет 58,1%) и устойчивость к отравлению азотом (конверсия н-ундекана в присутствии индола составляет 48,7%).

Модификация каталитической системы добавлением Co, Mg, Al - смешанного оксида с молярным отношением $Me^{2+} : Me^{3+}$, равным 0,50 : 1, и введение в ее состав палыгорскита, активированного 5% раствором серной кислоты, позволяет получить азотоустойчивый катализатор крекинга, который может превращать тяжелое сырье, содержащее большое количество азота.

Литература

1. W.C. Cheng, E.T. Habib, K. Rajagopalan, T.G. Roberie, R.F. Wormsbecher, M.S. Ziebarth, Fluid Catalytic Cracking. Handbook of Heterogeneous Catalysis. 13:13.5 (2008) 2741–2778.
2. G. Caeiro, P. Magnoux, P. Ayrault, J. M. Lopes, F.R. Ribeiro, Chemical Engineering Journal 120 (2006) 43 – 54.
3. A. Corma, F.A. Mocholí, Applied Catalysis A: General 84 (1992) 31 – 46.
4. A. Corma, F.A.Mocholi, US Patent 5,492,874 (1996) Active component for the capture of basic nitrogen for the catalytic cracking catalysts (FCC)
5. C.M.S. Polato, C.A. Henriques, A.C.C. Rodrigues, J.L.F. Monteiro, Catalysis Today 133 – 135 (2008) 534 – 550.
6. O.V. Potapenko, V.P. Doronin, T.P. Sorokina, V.P. Talsi, V.A. Likholobov, Applied Catalysis B: Environmental 117–118 (2012) 177–184.
7. A.K. Panda, B.G. Mishra, D.K. Mishra, R.K. Singh, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 363 (2010) 98–104.

**РЕГУЛИРОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ ПРОЧНОСТИ
КОМПОЗИЦИОННЫХ НОСИТЕЛЕЙ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ
ОКСИДА АЛЮМИНИЯ, ПРИГОТОВЛЕННЫХ С ДОБАВЛЕНИЕМ ОТСЕВА
НОСИТЕЛЯ**

Белопухов Е.А.^{1,2}, Трегубенко В.Ю.^{1,2}, Белый А.С.^{1,2}

**REGULATION OF MECHANICAL STRENGTH OF COMPOSITE SUPPORTS OF
CATALYSTS BASED ON ALUMINA PREPARED WITH ADDITION OF THE
SUPPORT SIFTING**

¹ *Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск
E-mail: eugebel@ihcp.ru*

² *Омский государственный технический университет, Омск*

Механическая прочность носителей и катализаторов – важная эксплуатационная характеристика, которая напрямую связана с их составом и текстурными свойствами – пористостью, удельной поверхностью, размером первичных частиц и так далее. Целью работы является исследование прочностных характеристик композиционных носителей для катализаторов на основе Al_2O_3 , приготовленных с добавлением отсева носителя, в зависимости от их текстуры, состава и способа приготовления.

Исследования прочностных характеристик и связь их с физико-химическими свойствами подобных систем в научной литературе представлены крайне мало. Ввиду отсутствия общих правил теоретического расчета механической прочности композиционных тонкодисперсных материалов, малоисследованности прочностных характеристик носителей и катализаторов, высокой промышленной значимости данного вопроса, а также увеличения темпов внедрения в российской нефтепереработке технологий вторичных процессов, в которых применяются катализаторы на основе окиси алюминия исследования в данной области несомненно являются актуальными и своевременными.

В работе рассмотрено положительное влияние на прочность носителей введения в их состав отсева, сушеного при 120 °С носителя. Показано, что процентное содержание в катализаторе отсева сушеного при 120 °С носителя может быть увеличено вплоть до 100 % без отрицательного влияния на целевые показатели работы катализатора (на примере процесса риформинга). При этом, по экспериментальным данным, высокое содержание такого отсева в носителе (от 50 до 100 % мас.) увеличивает механическую прочность носителя до 30 % абс., что связано с повторным модифицированием структуры гидроксида алюминия во время его "ресинтеза". На рисунке 1 представлена зависимость прочности носителя и катализатора от содержания отсева сушеного при 120 °С носителя.

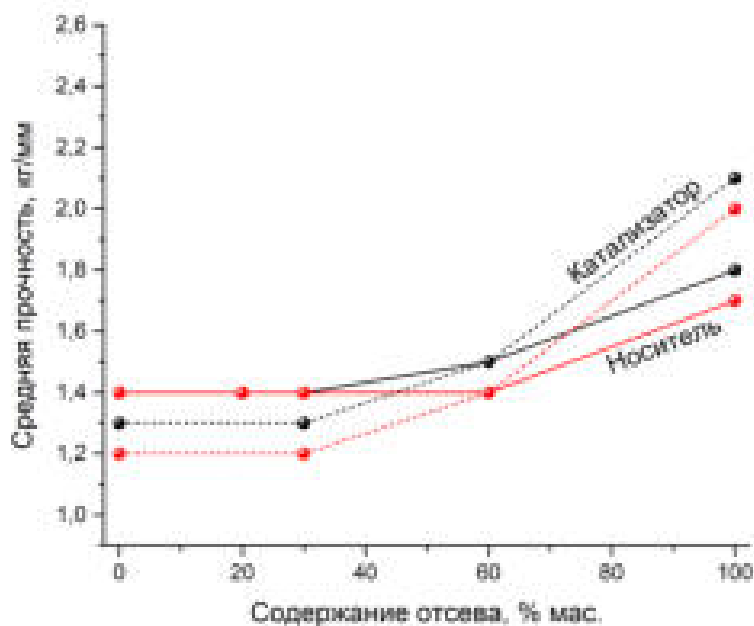


Рис. 1. Зависимость прочности носителя и катализатора от содержания отсева сушеного при 120 °С носителя.

Также в работе будет показана возможность вовлечения в процесс приготовления носителя помола отсева прокаленного носителя в количествах 1-2 %, что, по предварительным данным, практически не влияет на снижение механической прочности, а также не сказывается на целевых показателях работы катализатора. Данный подход основан на разбавлении исходного псевдобемита прокаленным Al_2O_3 на стадии пептизации.

В докладе представлены основные закономерности типа состав-прочность и способ приготовления-прочность, а также связи прочности с физико-химическими характеристиками образцов носителей.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований – грант № 18-33-00791.

**ЭКСПРЕСС-МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СУММЫ СЕРО-
И АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В
УГЛЕВОДОРОДНЫХ ТОПЛИВАХ**

Пархоменко А.А., Удовиченко А.Н.

**EXPRESS METHOD OF DETERMINING THE AMOUNT OF SULFUR- AND
NITRO-CONTAINING ORGANIC COMPOUNDS IN HYDROCARBON FUELS**

*Российский государственный университет нефти и газа (Национальный
исследовательский университет) имени И.М. Губкина, Москва*

E-mail: anparkhomenko@mail.ru

На сегодняшний день возможность осуществления экспресс-контроля качества топлива является важной задачей. Требования Технического регламента Таможенного Союза к топливу экологического класса 5 запрещают с 2016 года присутствие N-метиланилина (ММА) в бензине и ограничивают содержание сероорганических соединений до 10 мг/кг. Превышение предельных значений таких показателей может привести к повышенному нагарообразованию, коррозии деталей автомобильных двигателей, выводу из строя каталитических нейтрализаторов.

Контроль содержания серы и ММА в настоящее время осуществляется только в условиях стационарной лаборатории. Для этого используется достаточно дорогостоящее оборудование, затрачиваются время и средства на доставку проб в лабораторию. В связи с этим, для контроля качества топлива требуется более оперативное получение результатов химического анализа и непосредственно на месте отбора пробы.

Нами разработан новый экспресс-метод идентификации и количественного определения органических серо- и азотсодержащих соединений при их совместном присутствии в углеводородных средах. Экспресс-метод основан на сочетании хроматографического разделения веществ, цветометрического и спектрофотометрического методов.

Для количественного определения соединений нами был использован обычный офисный сканер и полиграфический портативный спектрофотометр [1]. Для проведения анализа достаточно 0,01-0,05 мл пробы, а чувствительность метода достигает 10-50 мг/кг исследуемого топлива.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках выполнения государственного задания «Ведущие исследователи на постоянной основе», проект 4.6718.2017/6.7 (анкета 1422) и государственного задания в сфере научной деятельности, проект № 10.5422.2017/БЧ.

Литература

1. Дедов А.Г., Зрелова Л.В., Беляева Е.А., Иванова Е.А., Дедова О.В., Марченко Д.Ю., Санджиева Д.А., Зрелов А.П. Способ количественного определения биоцидного азотсодержащего органического соединения гидразида изоникотиновой кислоты (изониазида) в водном растворе этого соединения // Патент №2633080 от 11.10.2017.

ГИДРИРОВАНИЕ ЖИДКИХ ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА И КОКСОВАНИЯ С ПОЛУЧЕНИЕМ КОМПОНЕНТОВ РЕАКТИВНЫХ ТОПЛИВ

Самойлов В.О.¹, Иванов С.В.¹, Князева М.И.¹, Куликов А.Б.¹, Максимов А.Л.^{1,2}

HYDROGENATION OF STEAM CRACKING AND COKING TARS INTO JET FUEL COMPONENTS

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

E-mail: samoilov@ips.ac.ru

² *МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва*

Термические процессы переработки компонентов ископаемого сырья, такие как пиролиз углеводородного сырья, коксование нефтяных остатков и каменных углей, занимают важное место в структуре перерабатывающей промышленности. Одной из проблем, связанных с использованием этих процессов, является получение наряду с целевым побочным продуктом, характеризующимся относительно низким качеством и требующих утилизации (например, смола пиролиза углеводородного сырья, газойли замедленного коксования, каменноугольная смола). Указанные продукты обычно выступают как сырье для получения темных нефтепродуктов – нефтяных вяжущих материалов, технического углерода, остаточных топлив.

Ряд таких побочных продуктов – в частности, каменноугольная смола и тяжелая смола пиролиза – состоят практически исключительно из ароматических углеводородов (главным образом, би- и полициклических) и вследствие этого являются подходящим сырьем для исчерпывающего гидрирования с получением нафтеновых концентратов. В связи с тем, что эти продукты заметно различаются между собой по содержанию гетероатомных соединений, фракционному и компонентному составу, каждый из них требует отдельного подхода, обеспечивающего рациональный способ переработки с получением высококачественного компонента светлых моторных топлив.

Для получения реактивных топлив на основе продуктов переработки каменного угля нами была предложена схема, включающая фракционирование каменноугольной смолы с получением дистиллятной фракции (с выходом до 40% масс.) и её последующее глубокое гидрирование на NiW-катализаторе ($T = 360-400^{\circ}\text{C}$, $p(\text{H}_2) = 10-20$ МПа). Остаток фракционирования возможно использовать как сырье для газификации (наряду с углем или коксом), что впоследствии позволяет получать синтетическую углеводородную фракцию в синтезе Фишера-Тропша (СФТ). Гидроизомеризация парафинистых фракций – продуктов СФТ – в присутствии бифункциональных катализаторов Pt/Al-HMS ($T = 300-360^{\circ}\text{C}$, $p(\text{H}_2) = 4-5$ МПа) позволяет получать изопарафиновую фракцию $150-270^{\circ}\text{C}$, обладающую температурой начала кристаллизации ниже минус 50°C . Компаундированием полученных нафтенового и

изопарафинового концентратов в различных соотношениях можно получать фракцию с плотностью от 0,78 до 0,86 кг/дм³, содержанием серы менее 5 м.д., суммарным содержанием ароматических углеводородов менее 2% масс., температурой вспышки выше 50°C, объемной теплотой сгорания до 37,6 МДж/дм³ и температурой начала кристаллизации от минус 52 до минус 64°C. Таким образом, указанная схема обеспечивает максимизацию выхода синтетического реактивного топлива, полученного из угля, и гибкость результирующих показателей качества за счет стадии компаундирования.

Другим отходом термической конверсии углеводородного сырья, привлекательным с как сырье для исчерпывающего гидрирования, является тяжелая смола пиролиза (ТСП). Примечательной особенностью ТСП является относительно низкое содержание гетероатомных соединений (содержание серы в смоле пиролиза смеси газообразного сырья и нефти может составлять 200-500 м.д.), а также присутствие заметных количеств непредельных неароматических углеводородов, в частности, циклоалкадиенов.

Первой стадией подготовки ТСП к переработке является дистилляция с получением «светлой» дистиллятной фракции с концом кипения 320-340°C. К переработке полученной дистиллятной фракции нами было предложено два подхода. В рамках первого подхода дистиллят вовлекался в совместную переработку с прямогонной нефтяной фракцией с интервалами кипения 180-280°C. Гидроочистка смесового сырья, содержащего 30% масс. дистиллята смолы пиролиза и 70% прямогонной фракции, на промышленном NiMo-катализаторе протекала в стандартных условиях ($T = 340-380^\circ\text{C}$, $p(\text{H}_2) = 5 \text{ МПа}$) и позволяла получать фракцию с содержанием серы 2-3 м.д.

Дальнейшая деароматизация полученной фракции на промышленном палладиевом катализаторе ($T = 180-220^\circ\text{C}$, $p(\text{H}_2) = 3-5 \text{ МПа}$) приводила к продукту, по показателям качества превышающему требования к топливу марки Т-8В, причем выработка такого продукта из прямогонной фракции, не утяжеленной дистиллятом смолы пиролиза, была невозможна. Второй подход предполагал переработку чистого дистиллята ТСП по аналогичной схеме, в результате чего была получена нафтеновая фракция 160-250°C с температурой начала кристаллизации ниже минус 60°C, плотностью до 0,88 кг/дм³ и объемной теплотой сгорания не менее 37,6 МДж/кг. Полученная комбинация показателей качества позволяет рассматривать полученный продукт как компонент реактивных топлив, который может быть добавлен в их состав с

целью повышения энергоемкости, снижения содержания ароматических углеводородов и гетероатомных соединений, а также повышения термоокислительной стабильности.

Работа выполнена в рамках Госзадания ИХХС РАН (Тема 1, Госрегистрация №АААА-А18-118011990216-3)

**ПОЛУЧЕНИЕ МАЛОСЕРНИСТОГО КОМПОНЕНТА СУДОВОГО
ТОПЛИВА В ПРОЦЕССЕ ГИДРООЧИСТКИ НА NiW/Al₂O₃ КАТАЛИЗАТОРАХ,
СИНТЕЗИРОВАННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ХЕЛАТИРУЮЩИХ
РЕАГЕНТОВ**

**Юсовский А.В.¹, Минаев П.П.^{1,2}, Шмелькова О.И.¹, Гуляева Л.А.¹,
Никульшин П.А.^{1,2}**

**OBTAINING A LOW-SULFUR MARINE FUEL COMPONENT BY
HYDROTREATING ON NiW/Al₂O₃ CATALYSTS PREPARED WITH USING
CHELATING AGENTS**

¹ АО «ВНИИ НП», Москва

E-mail: iusovkiiav@vniinpr.ru

² Самарский государственный технический университет, Самара

Одним из способов получения малосернистого судового топлива является косвенное гидрообессеривание мазута, включающее перегонку мазута с выделением вакуумного газойля (ВГ) и гудрона с последующей совместной гидроочисткой ВГ и тяжелого газойля с установки замедленного коксования.

Глубокая гидроочистка высокосернистого сырья возможна за счет использования современных катализаторов, обладающих высокой каталитической активностью в целевых реакциях гидрирования (ГИД), гидрообессеривания (ГДС), гидродеазотирования (ГДА), а также стабильностью. Анализ исследований, посвященных гидроочистке тяжелого нефтяного и остаточного сырья, а так же продуктов вторичных процессов позволяет отметить некоторые тенденции. Наиболее часто для гидроочистки этих продуктов используются NiMo, NiW [1] и NiMoW катализаторы [2, 3].

В данной работе были приготовлены и исследованы NiW/Al₂O₃ катализаторы гидроочистки на основе фосфорновольфрамовой гетерополикислоты (PW), метавольфрамата аммония (W), гидроксокарбоната никеля или нитрата никеля, с использованием хелатирующих агентов, таких как лимонная (ЛК) или этилендиаминтетрауксусная (ЭДТА) кислоты. Полученные образцы исследовали методами низкотемпературной адсорбции азота, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения.

Каталитические свойства образцов изучали на лабораторной проточной гидрогенизационной установке. Процесс проводили при $t = 360$ °С, $P = 5.0$ МПа, $ОСПС = 1.0$ ч⁻¹ и соотношении H_2 :сырье 800 нл/л в течение 50 часов до достижения стационарной активности. Активность оценивали по конверсии серо-азотсодержащих соединений и ПАУ.

Установлено, что различные хелатирующие агенты, используемые при синтезе катализаторов, по-разному влияют на размерные характеристики и состав активной фазы. Катализатор, полученный с использованием РВ и ЛК, характеризовался наибольшей дисперсностью частиц активной фазы, в то время как использование ЭДТА обеспечило максимальное содержание промотированных активных центров NiWS. Наиболее высокую активность в реакциях гидрообессеривания показал образец Ni-ЛК-РВ/Al₂O₃, полученный с использованием фосфорновольфрамовой гетерополикислоты и цитрата никеля. Данный катализатор также характеризовался наибольшей ГДА активностью и невысоким содержанием кокса. Остаточное содержание серы в полученном компоненте судового топлива составило 0,049% масс. при относительно мягких условиях эксплуатации катализатора, что соответствует требованиям Приложения VI Международной конвенции MARPOL 73/78, по запрету использования судовых топлив с содержанием серы выше 0,5% масс. с 2020 года [4].

Ni-МТА/Al₂O₃ катализатор, полученный без использования хелатирующего агента, обладал самой низкой каталитической активностью во всех целевых реакциях гидроочистки вакуумного газойля, также по наиболее высокому содержанию кокса можно судить о его наименьшей стабильности.

Была установлена взаимосвязь ГДС активности с физико-химическими характеристиками частиц активной фазы синтезированных катализаторов (рисунок 1).

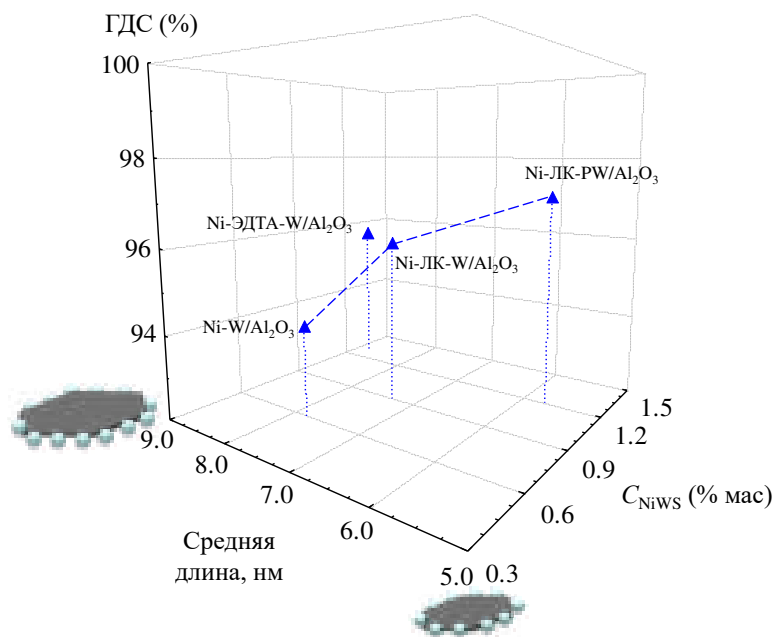


Рис. 1. Трехмерная зависимость ГДС активности NiW/Al₂O₃ катализаторов в гидроочистке вакуумного газойля от средней длины NiWS частиц и содержания промотированных активных центров

Было показано, что ГДС активность изученных катализаторов возрастает с уменьшением длины частиц NiWS и синхронным увеличением содержания промотированных активных центров. Более низкая активность Ni-W/Al₂O₃ и Ni-ЭДТА-W/Al₂O₃ катализаторов может быть также следствием образование «NiWSN» фазы, в которой азот частично отравляет кислотные активные центры.

Прикладные научные исследования выполняются при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках Соглашения о предоставлении субсидии № 14.576.21.0088 от 26.09.2017 (уникальный идентификатор RFMEFI57617X088).

Литература

1. Boahene, P.E. Hydrotreating of coker light gas oil on Ti-modified HMS supports using Ni/HPMo catalysts [Text] / P.E. Boahene, K. Soni, A.K. Dalai, J. Adjaye // Applied Catalysis B: Environmental. – 2011. – V.101. – P.294–305.
2. González–Cortésa, S.L. Deep hydrotreating of different feedstocks over a highly active Al₂O₃–supported NiMoW sulfide catalyst [Text] / S.L. González–Cortésa, S. Rugmini, T. Xiao, M.L.N. Green, Rodulfo–Baechler, F.E. Imbert // Applied Catalysis A: General. – 2014. – V.475. – P.270–281.
3. Huirache–Acuna, R. The use of a natural Mexican zeolite as support of NiMoW sulphide hydrotreating catalysts [Text] / R. Huirache–Acuna, E.M. Rivera–Munoz, B. Pawelec, M. Ostrooumov, R. Maya–Yescas, J.L. Rico . // Catalysis Today. – 2014. – V.220–222. – P.301–309.
4. Международная конвенция по предотвращению загрязнения с судов 1973 г., измененная протоколом 1978 г. к ней. МАРПОЛ 73/78 [Text] : в 3 кн. Кн. III / АО "Центр. науч.-исслед. и проект.-конструкт. ин-т мор. флота" (АО "ЦНИИМФ"). - Санкт-Петербург : ЦНИИМФ, 2017. – 412 с.

ОПЕРАТИВНЫЙ МОНИТОРИНГ АКТИВНОСТИ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ УСТАНОВОК ГИДРООЧИСТКИ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА В ООО «ЛУКОЙЛ-НИЖЕГОРОДНЕФТЕОРГСИНТЕЗ»

Якупов Ш.И.¹, Голубев И.Ю.¹, Гришин Д.Ф.²

OPERATIONAL MONITORING OF ACTIVITY OF CATALYTIC SYSTEMS FOR DIESEL FUEL HYDRODESULPHURIZATION AT LUKOIL- NIZHEGORODNEFTORGSINTEZ

¹ ООО «ЛУКОЙЛ-Нижегороднефтеоргсинтез», г. Кстово,

² ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» (ННГУ), г. Нижний Новгород

E-mail: Shamil.Yakupov@lukoil.com

Предметом работы являются установки гидроочистки дизельного топлива на предприятии ООО «ЛУКОЙЛ-Нижегороднефтеоргсинтез». В процессе эксплуатации данных установок наблюдаются следующие основные проблемы:

- планирование даты останова объектов на ремонт, осуществляется без учета динамики изменения активности каталитических систем;
- в условиях нестабильной загрузки установки по сырью корректировка температуры процесса гидроочистки осуществляется на основе опыта технологического персонала и результатов лабораторного анализа, что является малоэффективным, требует длительного времени выхода на необходимые показатели и приводит к отклонениям качества дизельного топлива по содержанию серы от рекомендуемых значений 7-10 ppm.

Основной задачей поставленной в работе является повышение экономической эффективности работы установок за счет стабилизации качества продуктового дизельного топлива по содержанию серы, что ведет к снижению риска получения некондиционного продукта, уменьшению деактивации каталитических систем и повышению энергоэффективности установок за счет снижения затрат на нагрев сырья.

В работе проведена математическая обработка и регрессионный анализ статистических данных работы установок гидроочистки с использованием комплекса дифференциальных уравнений, описывающих работу реактора идеального вытеснения. В результате определены эмпирические закономерности, на основе которых разработана система оперативного мониторинга активности каталитических систем гидроочистки, включающая функцию расчета оптимальной температуры процесса. Предложенные в работе решения позволяют снизить инерционность управления процессом гидроочистки за счет своевременного прогнозирования оптимальной температуры в реакторах гидроочистки, что в свою очередь ведет к уменьшению на 70 % случаев отклонения

качества гидроочищенного продукта от установленных требований, а также способствует снижению деактивации катализатора и повышению энергоэффективности установок на 0,5 Гкал/ч. Таким образом, предложенная в работе система оперативного мониторинга позволяет:

- проводить оценку длительности цикла эксплуатации каталитических систем, что позволит более точно планировать время остановки объектов на ремонт, в ходе которого осуществляется замена катализатора;
- прогнозировать оптимальную температуру в реакторах гидроочистки, что позволяет снизить время регулирования процессом гидроочистки, и как следствие уменьшает энергопотребление установок и способствует снижению деактивации катализатора;
- при необходимости проводить корректирующие действия по направлению трудно перерабатываемых компонентов сырья на установку с более активной каталитической системой, что позволяет эксплуатировать установки на максимальной загрузке по сырью с сохранением требуемой длительности цикла каталитической системы.

Минимальный экономический эффект от использования системы оперативного мониторинга составляет 4`275`395 рублей в год при сроке окупаемости менее 0,5 месяца. Полученные в ходе исследования результаты рекомендованы для практического внедрения на предприятиях ПАО «ЛУКОЙЛ».

Литература

1. Корпоративные ресурсы ПАО «ЛУКОЙЛ» и ООО «ЛУКОЙЛ-Нижегороднефтеоргсинтез» в сети Интернет: www.lukoil.ru; www.nnos.lukoil.ru .
2. Майсак О.С. SWOT-анализ: объект, факторы, стратегии. Проблема поиска связей между факторами // Прикаспийский журнал: управление и высокие технологии. - 2013. - № 1 (21). - С. 151-157
3. Романовский Б.В. Основы катализа. М.: Бином. 2015. – 172 с.
4. Majak Mariour, Kinetics and Effects of H₂ Partial Pressure on Hydrotreating of Heavy Gas Oil // University of Saskatchewan. Canada: 2011. – 203 p.
5. Reinaldo M. Machado, Increasing Productivity in Slurry Hydrogenation Processes // Air Products and Chemicals, Inc. Allentown: 2013. – 20 p.
6. Рождественский В.Г. Стратегический менеджмент. Учебно-методическое пособие. Н. Новгород: из-во НГТУ. 2014. – 27 с.

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НОВЫХ ПРЕКУРСОРОВ В СИНТЕЗЕ $KCoMoS$
КАТАЛИЗАТОРОВ СЕЛЕКТИВНОЙ ГИДРООЧИСТКИ БЕНЗИНОВ
КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА**

**Анашкин Ю.В.¹, Ишутенко Д.И.¹, Никульшин П.А.^{1,2}, Пимерзин А.А.¹
NOVEL PRECURSORS IN SYNTHESIZE OF $KCOMOS$ CATALYSTS FOR
SELECTIVE HYDROTREATING OF FCC GASOLINE**

¹ *ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет, Самара
E-mail: yu.anashkin@gmail.com*

² *Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти, г.
Москва*

Данная работа связана с разработкой катализаторов гидроочистки бензинов каталитического крекинга (БКК), обладающих высокой селективностью. БКК характеризуется значительным содержанием серы и присутствием высокооктановых олефинов и нестабильных диенов. Традиционные $Co(Ni)Mo/Al_2O_3$ катализаторы не подходят для селективной гидроочистки БКК, ввиду высокой степени насыщения непредельных углеводородов, что приводит к значительному снижению октанового числа. В то же время, неполное гидрирование диолефинов позволит получить алкены, обладающие высокими значениями октанового числа. Другими словами, комплексная обработка бензинов FCC должна обеспечивать высокий уровень удаления серы (ГДС) и диенов для удовлетворения экологических требований и максимально возможного сохранения октанового числа ввиду снижения гидрирования олефинов (ГИДО).

Целью работы было исследование влияния способов введения активных компонентов на морфологию и каталитические свойства наноразмерных частиц активной фазы $KCoMoS$ при гидроочистке модельного бензина FCC и селективном гидрировании диолефинов.

Серия $(Co)KMo/SiO_2$ катализаторов была получена различными способами (табл. 1). Непромотированный образец катализатора (KMo) был синтезирован пропиткой по влагоемкости SiO_2 раствором K_2MoS_4 в метаноле. Первый промотированный образец катализатора (CoKMo) получали путем пропитки носителя совместным раствором K_2MoS_4 в метаноле и ацетилацетоната кобальта $(Co(acac)_2)$ в ДМФА. Второй промотированный катализатор (Co+KMo) синтезировали обработкой катализатора KMo раствором $Co(acac)_2$ в ДМФА. Образец сравнения (KCoMo) был получен традиционным способом синтеза: пропиткой SiO_2 водными растворами $H_3PMo_{12}O_{40}$, $CoCO_3$ и KOH. Для всех катализаторов поверхностная концентрация атомов Mo и мольные соотношения Co/Mo и K/Mo были одинаковыми.

Катализаторы были охарактеризованы низкотемпературной адсорбцией N_2 , методом термопрограммированного восстановления, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией, просвечивающей электронной микроскопией высокого разрешения, а также были проведены испытания в двух модельных процессах: в гидроочистке смеси тиофена (1000 ppm серы) и 36 % мас. *n*-гексена-1 и в процессе селективного гидрирования смеси 5 % мас. 1,5-гексадиена и 30 % мас. *n*-гептена-1.

Таблица 1 – Характеристика синтезированных образцов катализаторов

| Обознач. | Катализатор | Состав (%мас.) | | | Поверхностная концентрация Мо (ат. Мо/нм ²) | Мольное соотношение | | Геометрические характеристики | | |
|----------|---------------------------|----------------|-----|-----|---|---------------------|------|-------------------------------|------|------|
| | | Mo | Co | K | | Co/Mo | K/Mo | L, нм | N | D |
| КМо | K_2MoS_4/SiO_2 | 8.7 | 0.0 | 7.1 | 2 | - | 2.0 | 4.4 | 2.6 | 0.27 |
| CoКМо | $Co_{0.5}-K_2MoS_4/SiO_2$ | 8.6 | 2.6 | 7.0 | | 3.3 | | 2.3 | 0.35 | |
| Co+КМо | $Co_{0.5}-K_2MoS_4/SiO_2$ | 8.7 | 2.7 | 7.1 | | 0.5 | | 3.4 | 2.2 | 0.34 |
| КCoМо | $CoKM_{0.12}/SiO_2$ | 8.8 | 2.7 | 7.2 | | 5.7 | | 2.8 | 0.21 | |

Было обнаружено, что способ введения активных компонентов в катализатор сильно влияет на морфологию частиц активной фазы, а также на каталитическую активность. Катализаторы, полученные с использованием K_2MoS_4 и $Co(acac)_2$, показали сходные геометрические характеристики, несмотря на количество этапов подготовки.

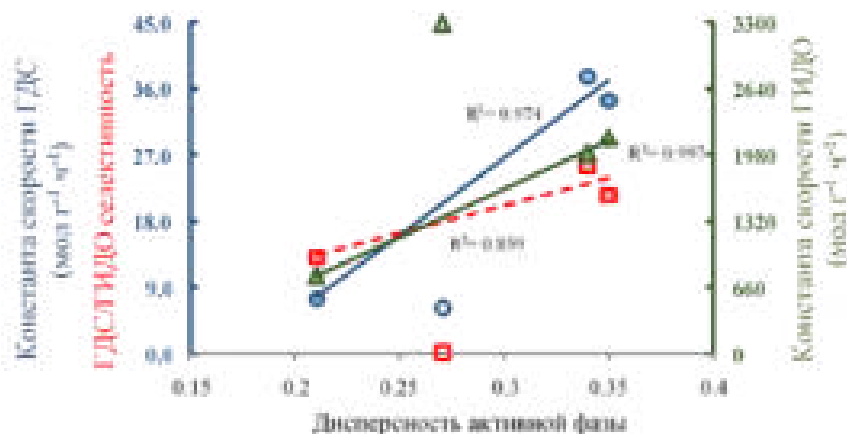


Рис. 1. Зависимость констант скорости ГИДО *n*-гексена-1 (зеленые точки) и ГДС тиофена (синие точки) синтезированных образцов от дисперсности активной фазы (пустые точки – КМо образец, окрашенные точки – промотированный катализатор)

Образец сравнения, полученный традиционным способом, характеризовался значительно более высокой длиной кристаллита и количеством слоев. В результате

активность катализаторов, синтезированных с использованием новых предшественников, при гидроочистке FCC, была выше, чем для эталонного образца (рис. 1).

Для катализатора, полученного из отдельных предшественников – PMo_{12} -гетерополикислоты и KOH – мы наблюдали противоположную зависимость между дисперсностью активной фазы и селективностью ГДС/ГИДО. Низкая дисперсность и большая длина кристаллита, полученные благодаря введению калия, привели к перераспределению активных участков ГДС (реберные) и ГИДО (угловые) с частичным отравлением обоих. По-видимому, введение K из того же соединения, что и Mo , привело главным образом к уменьшению активности только центров ГИДО, тогда как дисперсность в данном случае играет не такую важную роль в ГДС/ГИДО селективности.

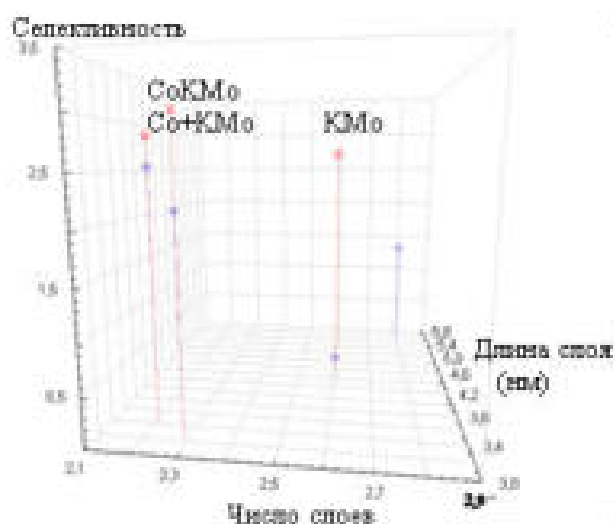


Рис. 2. Трехмерная зависимость селективности ГДС/ГИДО (синие маркеры) и селективности парциального гидрирования диолефина (красные маркеры) синтезированных образцов катализаторов от средней длины и количества слоев кристаллитов активной фазы

Для синтезированных образцов также были построены зависимости селективности ГДС/ГИДО и селективности в частичном ГИД диолефина до полного ГИД диолефина от геометрических характеристик кристаллитов активной фазы (рис. 2). Можно отметить, что наибольшие селективности в обоих процессах соответствуют промотированным катализаторам, синтезированным новыми предшественниками. Однако образец Co+KMo был более предпочтительным для селективной гидроочистки

модельного FCC-бензина, тогда как катализатор CoKMo был более селективным при неполном гидрировании диолефина до олефина. Поэтому катализаторы KCoMo, синтезированные из новых предшественников, являются предпочтительными для гидрооблагораживания FCC-бензина.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 17-73-10446.

РАЗРАБОТКА ПЕРСПЕКТИВНЫХ АВИАБЕНЗИНОВ**Климов Н.А., Ершов М.А.****DEVELOPMENT OF ADVANCED AVIATION GASOLINES***АО «Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти», Москва**E-mail: klinovna@vniinp.ru*

Авиационные бензины – это топлива для авиационной техники, оснащенной поршневыми двигателями внутреннего сгорания. Сегодня суммарный парк поршневой авиатехники в России составляет около 3000 самолетов и 400 вертолетов, из которых 70% самолетов представлены старыми отечественными аппаратами – АН-2, Як-12М/18А/18Т/50/52/54/55, а 30% бортами зарубежного производства – в основном Cessna-172. Около 80% парка поршневых вертолетов в России зарубежного производства.

Для эксплуатации подавляющего большинства зарубежной авиатехники необходим авиабензин марки Avgas 100LL (по стандартам ASTM D910 и DEF STAN 91-90). Бензин марки Avgas 100LL занимает подавляющую долю мирового рынка авиабензина и фактически, может применяться на любых летательных аппаратах, рассчитанных на работу на этилированном авиабензине, в том числе и отечественного производства, поскольку не уступает другим маркам по физико-химическим и эксплуатационным характеристикам. Особенностью авиабензина Avgas 100LL является пониженное содержание тетраэтилсвинца – наиболее дорогой присадки к авиабензину.

В последнее время ряд топливных компаний восстановили производство авиабензина в России, чему предшествовал ряд работ, в том числе проведенных АО «ВНИИ НП».

Актуализован ГОСТ 1012-2013, разработан ГОСТ Р 55493-2013 «Бензин авиационный Avgas 100LL. Технические условия»

В АО «ВНИИ НП» разработаны технологии производства авиабензина Avgas 100LL из компонентов отечественного производства на базе широкой фракции алкилата, имеющего температуру конца кипения выше 170 °С. Особенностью технологии заключается в максимальном снижении доли тяжелого алкилата за счет повышения доли фракций изопарафиновых углеводородов C₆-C₈, с небольшим присутствием углеводородов C₅. Это достигается благодаря использованию вместо широкофракционного изомеризата C₅-C₆ и изопентановой фракции, гексанового изомеризата (фракции преимущественно содержащей углеводороды C₆) и фракции изомеризата C₇₊. Установлено, что оптимальное содержание изомеризата C₆,

позволяющее удовлетворять требованиям к фракционному составу бензина Avgas 100LL в смеси с широкой фракцией алкилата, при постоянной концентрации толуола 25% мас., находится в пределах от 25 до 45% мас.

Также разработана рецептура авиабензина марки Avgas 100VLL, содержащего еще меньшее количество свинца (0,46 г/л в сравнении с 0,56 г/л для Avgas 100LL) на основе технического изооктана с добавлением толуола и изопентановой фракции.

Найдено техническое решение, позволяющее применять импортную этиловую жидкость в условиях холодного климата, которое заключается в ее разбавлении определенными растворителями. Установлено что добавление в этиловую жидкость 20 % толуола, либо 60 % базовых смесей А или Б понижает температуру выпадения кристаллов дибромэтана до минус 40 градусов, что оптимально для большинства регионов России.

Разработаны отечественные марки неэтилированных авиабензинов Б-92/115, Б-92, в которых в качестве высокооктановых добавок используются N-метиланилин. Исследовано влияние N-метиланилина на антидетонационные характеристики высокооктановой базы. Установлено, что увеличение доли N-метиланилина свыше 1% не приводит к увлечению ОЧМ высокооктановой базы, моторное октановое число которой выше 95. Однако он позволяет достичь значительного прироста значения сортности. Для разработанных неэтилированных марок авиабензинов Б-92/115, Б-92 получен допуск к применению на двигателях Rotax. Выработана первая опытно – промышленная партия неэтилированного авиабензина Б-92/115. Ведутся работы по организации стендовых испытаний на авиадвигателе М-14.

**ВЛИЯНИЕ ПРОЦЕССА ПРОИЗВОДСТВА НА СТАБИЛЬНОСТЬ
ДИЗЕЛЬНЫХ ТОПЛИВ ЕВРО**

Митусова Т.Н., Титаренко М.А.

EFFECT OF PRODUCTION PROCESS ON STABILITY OF DIESEL FUELS EURO

*АО «Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти»,
Москва*

E-mail: titarenkoma@yandex.ru

Важным показателем качества дизельных топлив является их стабильность. Известно, что стабильность топлива зависит от качества используемого сырья, технологии производства, условий хранения и характеристик хранилища [1].

Для настоящего исследования влияния технологии производства дизельных топлив на стабильность были выбраны образцы топлив, произведенных по следующим гидрогенизационным технологиям: гидроочистка (ГО), гидрокрекинг (ГК), а также гидродероматизация (ГДА). Так как современные дизельные топлива невозможно производить без вовлечения присадок различного функционального назначения, в образцы дизельных топлив добавляли промотор воспламенения (ПВ) в концентрации 0,2% масс., противоизносную присадку (ПП) в концентрации 0,03% масс. и стабилизатор комплексного действия в концентрации 0,025% масс.

Оценку стойкости дизельных топлив ЕВРО к окислению проводили с помощью ГОСТ Р ЕН ИСО 12205 – «Нефтепродукты. Метод определения окислительной стабильности дистиллятных топлив», внесенного в стандарты ГОСТ 32511 и Р 52368 на дизельное топливо ЕВРО, а также по СТО 11605031-077-2013 «Топлива дизельные. Метод квалификационной оценки химической стабильности в условиях ускоренного хранения».

В табл. 1 приведены результаты окислительной стабильности образцов, произведенных с помощью различных процессов. Видно, что введенный в дизельное топливо пакет присадок, содержащий ПВ и ПП, ухудшает окислительную стабильность дизельных топлив. Введение стабилизатора комплексного действия позволяет уменьшить количество образующегося при испытании осадка.

Таблица 1. Данные по окислительной стабильности дизельных топлив согласно ГОСТ Р ЕН ИСО 12205

| Процесс | Окислительная стабильность, г/м ³ | | |
|-----------|--|-------|-----------------------|
| | - | ПВ+ПП | ПВ +ПП + Стабилизатор |
| ГО, Класс | 2,3 | 6,3 | 3,6 |
| ГО, Сорт | 5,6 | 10,0 | 6,6 |

| | | | |
|-----|-----|------|-----|
| ГК | 3,0 | 6,6 | 5,1 |
| ГДА | 6,4 | 16,0 | 9,0 |

В табл. 2 приведены результаты по количеству образовавшегося осадка в процессе окисления, определяемому по СТО 11605031-077-2013, разработанному в АО «ВНИИ НП». Полученные результаты подтвердили отрицательное влияние присадок на количество, образующегося осадка при окислении топлива.

Таблица 2. Данные по количеству образовавшегося осадка, определяемого согласно СТО 11605031-077-2013

| Процесс | Количество образовавшегося осадка, мг/100 мл | | |
|-----------|--|-------|-----------------------|
| | - | ПВ+ПП | ПВ +ПП + Стабилизатор |
| ГО, Класс | 0,05 | 0,25 | 0,18 |
| ГО, Сорт | 0,38 | 0,78 | 0,50 |
| ГК | 1,40 | 3,68 | 3,63 |
| ГДА | 0,66 | 1,03 | 0,86 |

Так как ПВ и ПП в пакете ухудшают стабильность дизельных топлив ЕВРО, было исследовано влияние присадок на окислительную стабильность в отдельности. В табл. 3 приведены результаты этого исследования для гидроочищенного топлива. Из полученных данных видно, что противоизносная присадка оказывает большее влияние на окислительную стабильность дизельных топлив по сравнению с промотором воспламенения. Для топлив, полученных процессами гидрокрекинга и гидродеароматизации наблюдаются те же закономерности.

Таблица 3. Данные по окислительной стабильности дизельных топлив согласно ГОСТ Р ЕН ИСО 12205

| Процесс | Окислительная стабильность, г/м ³ | | | |
|---------|--|------|------|--------|
| | - | ПВ | ПП | ПВ +ПП |
| ГО | 11,1 | 16,3 | 26,0 | 30,2 |

Производители стабилизаторов комплексного действия утверждают, что данные присадки можно применять в топливах не только при производстве на НПЗ, но и в топливах, подвергшихся хранению в течение определенного времени. В табл. 4 приведены результаты окислительной стабильности образцов топлив полученных в

процессах гидроочистки и гидрокрекинга, хранившихся 3 года, после чего в них вводили стабилизатор. Видно, что стабилизатор не позволяет улучшить окислительную стабильность до нормы 25 г/м³.

Таблица 4. Данные по количеству образовавшегося осадка согласно ГОСТ Р ЕН ИСО 12205 в топливах после 3 лет хранения

| Процесс | Окислительная стабильность, г/м ³ | | |
|--|--|-------|-----------------------|
| | - | ПВ+ПП | ПВ +ПП + Стабилизатор |
| ГО | 12,7 | 25,6 | 27,4 |
| ГК | 32,6 | 42,6 | 30,0 |
| Норма – не более 25,0 г/м ³ | | | |

Таким образом, в результате проведенного исследования выявлено, что:

- Введение ПВ и ПП ухудшает окислительную стабильность топлив, произведенных на основе фракций гидрогенизационных процессов: гидроочистки, гидрокрекинга и гидродеароматизации;
- ПП оказывает значительное влияние на ухудшение окислительной стабильности по сравнению с ПВ, совместное присутствие ПП и ПВ усиливает окисление дизельных топлив.
- Введение стабилизатора в топлива после длительного хранения в течение 3х лет, не позволяет добиться значения окислительной стабильности до нормативных требований.

Литература

1. Митусова Т.Н., Недайборщ А.С., Титаренко М.А. Стабильность дизельных топлив и антиокислительные присадки, материалы Международной научно-практической конференции «НЕФТЕГАЗОПЕРЕРАБОТКА-2015». С. 72-74

**ПЕРОКСИДНОЕ ОКИСЛЕНИЕ МОДЕЛЬНЫХ СУЛЬФИДОВ В
ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ МЕЗОПОРИСТЫХ
НОСИТЕЛЕЙ**

**Поликарпова П.Д., Акопян А.В., Анисимов А.В., Караханов Э.А.
PEROXIDE OXIDATION OF MODEL SULPHIDES IN THE PRESENCE OF
CATALYSTS BASED ON MEZOPORITE SUPPORT**

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва

E-mail: polikarpova@petrol.chem.msu.ru

В современном мире постоянно ужесточаются экологические требования к моторным топливам, в частности по содержанию сероорганических соединений [1]. Это связано с тем, что сернистые соединения приводят к загрязнению атмосферы, отравляют катализаторы нефтепереработки, вызывают коррозию аппаратуры при добыче, транспортировке и переработки нефти. В связи с этим, а также в связи с ростом содержания сернистых соединений в добываемых нефтях, задача разработки новых способов сероочистки нефти и ее дистиллятов является весьма актуальной [2].

Наиболее распространенным в мире способом очистки топлив от серы является гидроочистка, его использование является капиталоемким и энергозатратным, что неприемлемо для небольших нефтеперерабатывающих заводов. В связи с этим большое развитие получают альтернативные безводородные способы сероочистки [3,4], в первую очередь – окислительное обессеривание [5]. Метод окислительного обессеривания основан на окислении серосодержащих соединений до сульфоксидов и сульфонов с последующим извлечением продуктов окисления из нефтяных фракций. Данный метод является перспективным в связи с возможностью дальнейшего использования выделяемых сульфоксидов и сульфонов. В качестве катализаторов окислительного обессеривания широко используются гомогенные системы на основе солей переходных металлов, однако это не всегда целесообразно в связи с трудоемкостью, а в большинстве случаев и с отсутствием возможности регенерации и потерями таких катализаторов. Этих недостатков лишены системы на основе гетерогенных катализаторов, которые обладают хорошими перспективами на их промышленное использование.

Интересными носителями для катализаторов процесса окислительного обессеривания являются мезопористые соединения, размер пор которых соотносится с размером молекул сероорганических веществ, присутствующих в нефтяных фракциях [6]. Наиболее распространенными мезопористыми носителями в окислительном обессеривании выступают SBA-15 и MCM-41. В данной работе для окисления сероорганических соединений пероксидом водорода использовали катализаторы на

основе мезопористого материала (MCM-41), т.к. он обладает более узким распределением пор по размерам по сравнению с SBA-15. Дополнительно на MCM-41 наносили оксиды переходных металлов (молибден, вольфрам, ванадий), учитывая их высокую каталитическую активность в процессах окисления сернистых соединений [7]. Известно, что носитель оказывает существенное влияние на свойства катализатора, следовательно, его совершенствование позволяет улучшить потенциальные свойства катализатора [8]. Ранее было показано, что окисление сернистых соединений протекает лучше в кислой среде [7], поэтому для увеличения кислотности поверхности носителя был получен MCM-41 со встроенным в его структуру алюминием (Al-MCM-41), который в дальнейшем был сульфатирован.

Оксиды переходных металлов (молибдена, вольфрама, ванадия) наносились на MCM-41 в различных количествах методом пропитки (в мольных соотношениях Me:Si от 1:320 до 1:20). Активность полученных катализаторов была исследована на модельной смеси, представляющей раствор дибензотиофена в декане: наиболее активный из них, содержащий нанесенный оксид вольфрама, позволяет полностью удалять дибензотиофен при 60°C за один час.

Более высокую активность при окислении модельных сульфидов по сравнению с катализаторами на основе чистого MCM-41 проявляют катализаторы на основе Al-MCM-41 и его сульфатированные аналоги.

В результате работы получены данные о влиянии природы носителя (количестве нанесенных молибдена, вольфрама, ванадия; количестве внедренного в структуру алюминия; наличия сульфогрупп) на конверсию сернистых соединений и селективность их окисления. Исходя из полученных данных, предложен состав катализатора и условия окисления, позволяющие окислять с высокой конверсией и селективностью различные классы сероорганических соединений, в том числе трудноокисляемые гетероароматические сернистые соединения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства Образования и Науки РФ в рамках ФЦП "Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 гг." мероприятие 1.3, Соглашение о предоставлении субсидии № 14.607.21.0173 от 26.09.2017. Уникальный идентификатор прикладных научных исследований RFMEFI60717X0173.

Литература

1. Технический регламент № 609 «О требованиях к выбросам автомобильной техникой, выпускаемой в обращение на территории Российской Федерации, вредных (загрязняющих) веществ»
2. Babich I.V., Moulijn J.A. *Fuel*. 82 (2003) 607.
3. Javadli R., de Klerk A. *Appl. Petrochem Res.* 1 (2012) 3.
4. Xueni Sun, Bruce J. Tatarchuk. *Fuel*. 183 (2016) 550.
5. Bhutto A.W., Abro R. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 62 (2016) 84.
6. Xie D., He Q., Su Y., Wang T., Xu R., Hu B. *Chinese Journal of Catalysis* 36 (2015) 1205
7. Акопян А.В., Иванов Е.В., Поликарпова П.Д. и др. *Нефтехимия* 55 (2015) 426.
8. Чукин Г.Д. Структура оксида алюминия и катализаторов гидрообессеривания. Механизмы реакций. Москва. 2010.

ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ОБЕССЕРИВАНИЕ СЫРОЙ НЕФТИ ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА В ПРИСУТСТВИИ ЖИРНЫХ КИСЛОТ

Федоров Р.А., Акопян А.В., Анисимов А.В.

OXIDATIVE DESULFURIZATION OF CRUDE OIL BY HYDROGEN PEROXIDE IN THE PRESENCE OF FATTY ACIDS

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва

E-mail: romafedorof@yandex.ru

Увеличение объемов добычи тяжелых высоковязких нефтей и растущие при этом затраты на транспорт и переработку требуют создания технологий, обеспечивающих снижение содержания серы и вязкости. Соединения серы отрицательно влияют на свойства нефтепродуктов, снижая срок службы двигателей внутреннего сгорания и оборудования на НПЗ. Снижение вязкости особенно важно для транспортировки высоковязких нефтей, так как процесс их перекачивания требует увеличения мощности перекачивающих агрегатов. Переработка такой нефти требует усовершенствования технологических схем на всех стадиях, что приводит к увеличению затрат не только на ее транспорт, но также и на добычу и переработку [1].

Вязкость сырой нефти зависит от содержания в ней смол с высокой молекулярной массой и асфальтенов [2]. Существует несколько методов снижения вязкости сырой нефти: термообработка, создание эмульсий нефти в воде, обработка электромагнитным излучением или ультразвуком, деасфальтизация [3]. В данной работе для снижения вязкости нефти был использован метод создания стабильных эмульсий, добавлением в сырую нефть жирных кислот, которые выступают в роли ингибиторов агрегирования асфальтенов [2]. Указанные жирные кислоты в сочетании с солями переходных металлов, а также соли жирных кислот (Fe, Cu, Co) с добавлением пероксида водорода использовались и как компоненты окислительных систем для снижения содержания серы в сырой нефти. В работе использовались стеариновая, лауриновая и олеиновая кислоты, а также их соли, в качестве соединений переходных металлов использовались Na_2MoO_4 и Na_2WO_4 .

В результате проделанной работы была подобрана оптимальная окислительная система на основе пероксида водорода, содержащая жирную кислоту или её соль, при использовании которой присутствие асфальтенов оказывает незначительное влияние на вязкость тяжелой нефти. При использовании данной системы удается снизить содержание асфальтенов в окисленной нефти с 4,5 % до 2,5 % и содержание серы с 12400 ppm до 7200 ppm общей серы.

*Работа выполнена в рамках реализации и при финансовой поддержке
Министерства образования и науки РФ, ФЦП № 14.607.21.0173 от 26.09.2017.
Уникальный идентификатор прикладных научных исследований RFMEFI60717X0173.*

Литература

1. Mullins, O.C., Sheu, E. Y., Hammami, A., Marshall, A. G., Asphaltenes, Heavy Oils, and Petroleomics. 2007. Springer-Verlag, NewYork.
2. Ilyin S., Arinina M., Polyakova M. Asphaltenes in heavy crude oil: Designation, precipitation, solutions, and effects on viscosity. Journal of Petroleum Science and Engineering. 2016. V. 147. P. 211–217
3. Ortega, L.C., Rogel, E., Vien, J., Ovalles, C., Guzman, H., Lopez-Linares, F., Pereira-Almao, P. Effect of precipitating conditions on asphaltene properties and aggregation. Energy Fuels. 2015. V. 29. P. 3664–3674

**ГЕТЕРОГЕННЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ
ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТ В ПРОЦЕССЕ БЕСЩЕЛОЧНОЙ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ
ДЕМЕРКАПТАНИЗАЦИИ**

**Иванова А.Н., Кузнецова И.О., Логинова Е.С., Вержичинская С.В., Бухаркина Т.В.
HETEROGENEOUS CATALYTIC SYSTEMS BASED ON HETEROPOLY ACIDS IN
THE PROCESS OF ALKALI-FREE OXIDATIVE DEMERCAPTANIZATION**

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

E-mail: yiruma96@mail.ru

В настоящее время можно утверждать о бесспорной актуальности развития бесщелочного процесса окислительной демеркаптанализации, достоинствами которого являются мягкие условия проведения, доступность реагентов и относительная простота оборудования. Данный процесс позволяет не только очищать нефтяные фракции от сернистых примесей, но и получать редкие и полезные соединения путём окисления тиолов и диалкилсульфидов.

Основной задачей при проведении процесса является исключение применения дорогих и дефицитных активирующих добавок, повышение степени очистки сырья, подбор наиболее эффективного, стабильного катализатора и снижение его расхода. Наиболее удачными разработками в направлении гетерогенных катализаторов окислительной демеркаптанализации являются системы на основе фосфорно- и молибденсодержащих гетерополикислот (ГПК) кеггиновского типа с имидазольными или пиридиновыми фрагментами, нанесенные на различные виды силикатных и углеродистых подложек.

Гетерополикислоты многие годы привлекают внимание огромного числа исследователей благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам. Несмотря на высокую активность данных соединений, применение ГПК в гомогенном катализе имеет ряд проблем, связанных с химической неустойчивостью соединений. Вероятнее всего, данные проблемы могут быть устранены путем нанесения ГПК на носитель, т.е. созданием твердофазных катализаторов. В качестве носителей, с точки зрения развитой поверхности и доступности, широкое распространение получили Perlkat silica gels (ИМП) и Metallургический кокс (МК). В системе с подложками ГПК формируют стабильную и активную каталитическую систему, востребованную для сероочистки высокоэнергетического сырья, а также являются полноправными участниками «зеленой» химии.

Причиной выбора любого катализатора, в первую очередь, является нацеленность на его эффективное применение, именно поэтому стоит сделать акцент на наиболее подробном изучении структуры и свойств каждой его части. Среди инструментов,

позволяющих проанализировать каталитическую систему по каждому компоненту; выделяется кинетическое исследование, поскольку оно представляет собой базу для создания высокорезультативных химических производств и позволяет оптимизировать проведение химико-технологических процессов.

В данной работе было проведено кинетическое исследование соответствующего процесса в присутствии гетерогенного катализатора на углеродистой подложке (МК) на основе фосфорномолибденовой гетерополикислоты с имидазольными фрагментами (Im), синтезированный на кафедре химической кинетики МГУ им. М.В. Ломоносова-МК(Im)-Mo.

Для изучения работоспособности катализатора по отношению к меркаптанам была проведена серия опытов при постоянном начальном количестве данного катализатора, но различной температуре реакции. В графическом виде результаты экспериментов представлены на рисунке 1. Также, на данном рисунке представлена зависимость изменения концентрации меркаптана (RSH) во времени в системе с катализатором, имеющим такой же активный компонент (Im) на силикатной подложке Silochrome-120 ИМС(Im)-Mo.

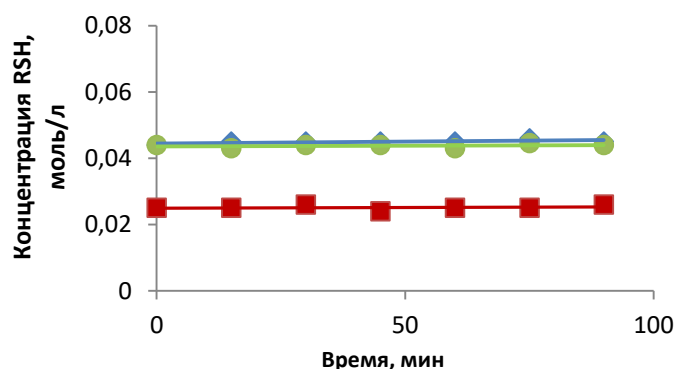


Рис. 1. Зависимость концентраций RSH от времени в системах с разными катализаторами при различных температурах.

◆- МК(Im)-Mo, 50°C; ●- МК(Im)-Mo, 100°C; ■- ИМС(Im)-Mo, 50°C [1]

Из графических зависимостей видно, что катализатор, в состав которого входит Mo, не переводит тиолы в дисульфиды. Постоянство концентрации сохранялось даже при изменении температурных условий ($t=100^{\circ}\text{C}$). Имеет место предположение о том, что катализатор ведет себя подобным образом ввиду специфического взаимодействия активного центра и серосодержащего соединения. Удостовериться в протекании реакции окисления меркаптанов на Mo-содержащем гетерогенном катализаторе возможно путем

повышения температуры ($t = 150^{\circ}\text{C}$), однако, в лабораторных условиях такой эксперимент ограничен, вследствие выкипания среды ($t_{\text{кип}}=125^{\circ}\text{C}$).

При дальнейшем исследовании катализатор МК(Im)-Mo показал хорошие результаты. Он не только переводил диалкисульфиды в сульфоксиды, но также выявил достаточно высокую удельную активность (УКА) в процессе окисления в сравнении с другими катализаторами (ИМС(Im)- Mo и ИМП(Im)-Cu), изученными в работах [1, 2] (рисунок 2).

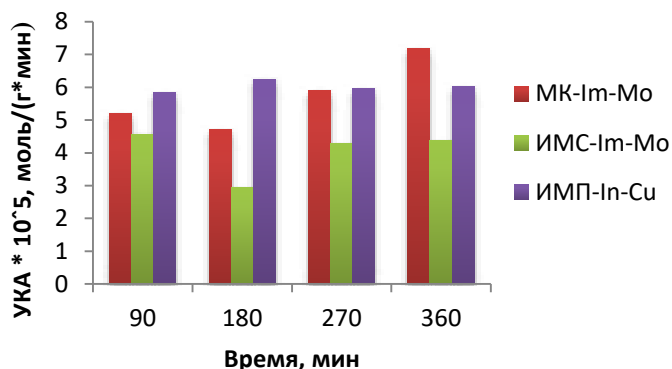


Рис. 2. Каталитическая активность различных катализаторов в процессе окисления диалкилсульфидов

В первом случае отличие в значениях УКА объясняется различными видами носителей. Низкие показатели каталитической активности ИМС(Im)- Mo проявляются ввиду высокой дисперсности катализатора и, соответственно, уноса его частиц в результате эксперимента.

Независимо от типа подложки, как для Perlkat silica gels, так и для Silochrome -120 УКА не превышала $6 \cdot 10^5$ моль/(г·мин), в проведенном опыте самое высокое значение УКА = $7,17 \cdot 10^5$ моль/(г·мин). Следовательно, Mo проявляет большую активность, чем Cu (это объясняет второй случай).

Следует отметить, что при четырехкратном использовании катализатора, включающего в качестве активного центра металл переменной валентности- Mo, УКА падает при переходе ко второму эксперименту и плавно повышается- к третьему и четвертому опытам. Имеет место предположение, что такое поведение катализатора связано с образованием активных центров- комплексов молибдена через кислородные мостики. Явление, наблюдаемое в катализе, предусматривает разработку катализатора от цикла к циклу и свойственно системам, содержащим в своем составе ионы Mo^{2-} и Mo^{3-}

. Это подтверждается и в случае с катализатором ИМС(Im)- Mo, где присутствует похожая возрастающая зависимость.

Далее для проверки на воспроизводимость были проведены эксперименты в присутствии изучаемого катализатора МК(Im)- Mo спустя полгода (рисунок 3).

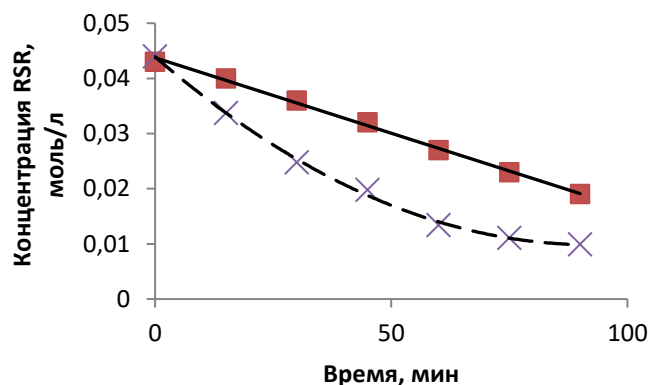


Рис. 3. Зависимость концентраций RSR от времени в экспериментах, проводимых в различное время.

■- m= 0,5 г; ×- m= 0,5 г (данные, полученные полгода назад)

Сравнивая экспериментальные данные, полученные на одном и том же катализаторе, но в различное время (полгода назад и данный период), видно, что концентрации диалкилсульфида в определенные моменты времени значительно различаются, не смотря на использование одного и того же катализатора.

Вероятнее всего, данная каталитическая система (МК(Im)-Mo) ведет себя подобным образом ввиду того, что либо гетерополикислота (активный компонент данного каталитического комплекса) теряет свою устойчивость со временем и разрушается при длительном хранении, либо происходит физическое старение катализатора- разрушение связей ГПК с носителем и смыв активного компонента в жидкую фазу (т.е. наблюдается гомогенный катализ). Проверить второе предположение о протекании гомогенного катализа можно с помощью постановки эксперимента в фильтрате, полученном после опыта, без добавления в систему гетерогенного катализатора МК(Im)-Mo, как это делалось в работе [1].

На основании экспериментальных данных снова была рассчитана удельная каталитическая активность для данного катализатора в определенные моменты времени.

Полученные данные были сопоставлены со значениями, рассчитанными 6 месяцев назад (рисунок 4).

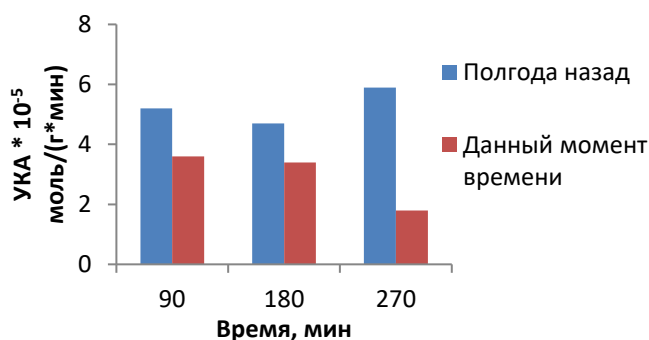


Рисунок 4. Каталитическая активность катализатора МК(Im)- Мо при постановке экспериментов в различное время

Сопоставление данных УКА для одной и той же каталитической системы говорит о том, что гипотеза об изменении состава активного компонента за длительный срок хранения подтверждается.

Привлекая данные источника [3], можно прийти к заключению, что гетерополикислоты являются химически неустойчивыми соединениями и при хранении частично распадаются на ингредиенты, что объясняет резкое различие в экспериментальных данных для одного и того же катализатора в различное время постановки экспериментов.

Так, кремнемолибденовая и фосфорномолибденовая гетерополикислоты, хранившиеся в течение 3х месяцев в хорошо закрытых банках, при частичном распаде могут выделять H_2MoO_4 [3], соединение, которое может не проявлять каталитических свойств в процессе окисления диалкилсульфидов. Примерный срок хранения большинства ГПК без добавления стабилизаторов составляет 3- 5 месяцев.

Таким образом, можно прийти к заключению, что ГПК являются эффективными активными компонентами, однако они крайне неустойчивы. Предположение о том, что носитель может стабилизировать данное соединение, не подтвердилось. Для того, чтобы использовать данные соединения в составе каталитических систем окисления сероорганических соединений, необходимо провести подбор внутренних стабилизаторов, которые будут поддерживать химическую стабильность гетерополикислот со временем.

Литература

1. Исхаков И.Н. Окислительная демеркаптанация нефтяного топлива // Дипломная работа. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева. 2015.

2. Фролова Н.В. Окисление диалкилсульфидов // Дипломная работа. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева. 2015
3. Никитина Е.А. Гетерополисоединения // М.: Всесоюзный научно- исследовательский институт химических реактивов и особо чистых химических веществ. 1962

**ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗОМЕРИЗАЦИИ Н-ГЕПТАНА НА КАТАЛИЗАТОРАХ
Pd/WO₃/ZrO₂**

**Шкүренко В.А.¹, Смоликов М.Д.¹, Яблокова С.С.¹, Кирьянов Д.И.¹, Паукштис
Е.А.², Белый А.С.¹.**

**INVESTIGATION OF n-HEPTANE ISOMERIZATION ON Pd/WO₃/ZrO₂
CATALYSTS**

¹ *Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск*
E-mail: shkurenok@ihcp.ru

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

Качество производимых и выпускаемых в оборот товарных бензинов на территории Российской Федерации регулируется Техническим регламентом Таможенного союза [1]. В данном техническом регламенте особую категорию составляют ароматические углеводороды, которые, с одной стороны, являются высокооктановыми компонентами, а с другой – данный класс углеводородов обладает канцерогенным и отравляющим действием на окружающую среду, в связи с чем допустимое их содержание не должно превышать 35 об. %, а содержание бензола – не более 1 об. % для бензинов пятого экологического класса [1].

В настоящее время в бензинах российских НПЗ содержание ароматических углеводородов близко к предельно допустимому (34 об. %). Это обусловлено тем, что базовым компонентом (около 50%) автобензинов является продукт процесса каталитического риформинга – риформат, который содержит до 75 мас. % ароматических углеводородов, в том числе бензола – до 5 мас. %.

Таким образом, необходимы альтернативные источники высокооктановых экологически чистых компонентов бензинов. Одним из таких компонентов является продукт изомеризации легких бензиновых фракций. За последние 12 лет на НПЗ России построены более 20 установок изомеризации пентан-гексановой фракции суммарной производительностью 10 млн. т/год, что позволило увеличить долю изомеризата в товарном бензине до 20–25 %. Следует отметить, что в настоящее время на половине НПЗ России существует проблема производства товарных бензинов класса 5 с пониженным содержанием ароматических углеводородов. В этой связи предлагается гептановую фракцию (70–105°C) направлять не на риформинг, а на новый процесс изомеризации.

Исследования в направлении изомеризации гептана вызвали широкий интерес исследователей [2–4]. Эффективным катализатором изомеризации н-гептана является система WO₃/ZrO₂ с нанесенными металлами платиновой группы (Pt, Pd) [5, 6].

Закономерностям формирования вольфраматсодержащего диоксида циркония посвящен ряд работ [7, 8].

В настоящей работе приготовлены катализаторы Pd/WO₃/ZrO₂. Проведено исследование по влиянию содержания палладия в вольфраматциркониевых катализаторах, а также условий термической активации катализаторов Pd/WO₃/ZrO₂ на их физико-химические свойства и каталитические показатели (конверсия, селективность, выход изомеров) в реакции изомеризации н-гептана.

Синтез катализаторов Pd/WO₃/ZrO₂ осуществляли путем осаждения гидроксида циркония из водного раствора ZrOCl₂·8H₂O раствором аммиака с последующим анионным модифицированием полученного гидроксида циркония водным раствором метавольфрамата аммония (NH₄)₆H₂W₁₂O₄₀ (Aldrich, > 85 мас. % WO₃). Содержание вольфрама в катализаторах в расчете на WO₃ составляло 25 мас. % [8]. Полученную массу формовали, сушили при 120°C и прокаливания на воздухе при 950°C в течение 2 ч. Палладий в катализатор вводили пропиткой из растворов H₂PdCl₄ требуемой концентрации для получения заданного содержания металла в катализаторе (0,05–2 мас. %) с последующей сушкой при 120°C и прокаливанием в токе воздуха при 450°C в течение 1 ч.

Изомеризацию н-гептана проводили на проточной установке с изотермическим трубчатым реактором с неподвижным слоем катализатора. Загрузка катализатора составляла 2 см³, фракция 0,2–0,7 мм. До проведения реакции катализатор восстанавливали в токе водорода при 200–500°C в течение 3 ч. Условия испытаний: T = 140–220°C, P = 1,5 МПа, мольное соотношение H₂/н-гептан = 3, ОСПС = 1 ч⁻¹.

Было изучено влияние содержания палладия в катализаторах Pd/WO₃/ZrO₂ в диапазоне 0,05–2,0 мас. % на реакцию изомеризации н-гептана. Установлено, что для катализатора без палладия характерен невысокий выход изомеров гептана – сумма изомеров 24,5 мас. %, высокооктановые ди- и триметилзамещенные изомеры (ДТМЗ) – 7 мас. %. Наиболее высокие показатели реакции достигаются при добавлении в катализатор 0,1 мас. % палладия: при 210°C конверсия н-гептана находится на уровне 87,3 мас. %, выход суммы изомеров гептана – 74,2 мас. %, ДТМЗ – 29,1 мас. %. Повышение концентрации палладия до 0,3–2,0 мас. % не приводит к улучшению показателей.

Для обеспечения активной и стабильной работы катализаторов перед проведением реакции необходимо проводить термическую активацию (прокаливание в токе воздуха, восстановление водородом).

Исследование зарядового состояния палладия в вольфраматциркониевых катализаторах в зависимости от условий термической активации проводили методом ИК-спектроскопии адсорбированного СО с применением методики диффузного отражения (табл. 1).

Таблица 6. Зарядовое состояние палладия в катализаторах Pd/WO₃/ZrO₂ (содержание Pd 1 мас. %) по данным ИК-спектроскопии адсорбированных молекул СО

| Условия термической обработки катализатора | O ₂ – 450°C | O ₂ – 450°C H ₂ – 300°C | H ₂ – 300°C |
|--|-------------------------------------|--|------------------------|
| Зарядовое состояние Pd | Полоса поглощения, см ⁻¹ | | |
| Pd ⁰ | – | 1960-1985, 2052 | 1944, 2060 |
| Pd ^{δ+} | 2122 | – | – |
| Pd ⁺ | 2022, 2130-2134 | 2143 | – |
| Pd ²⁺ | 2176 | 2177 | – |

Как видно из табл. 1 прокаленный катализатор характеризуется наличием заряженных форм палладия Pd^{δ+}, Pd⁺, Pd²⁺. При этом на поверхности прокаленного в токе воздуха катализатора Pd/WO₃/ZrO₂ заряженные формы палладия с п.п. 2143 и 2177 см⁻¹ сохраняются после восстановления катализатора в водородной среде. Восстановленный катализатор без предварительного прокаливания характеризуется присутствием атомов палладия только в металлическом состоянии с п.п. 1944, 1960 см⁻¹ (табл. 1).

На рис. 1 представлены температурная зависимость конверсии н-гептана в присутствии катализаторов Pd/WO₃/ZrO₂ с различной температурой прокаливания в токе воздуха. Активность катализаторов оценивали по температуре 50–60%-ной конверсии н-гептана. Видно, что катализатор без прокаливания является менее активным. Прокаливание катализатора при температурах 350–550°C способствует увеличению его активности – конверсия гептана на уровне 50–60% в прокаленных катализаторах достигается при более низких на 20–30°C температурах по сравнению с непрокаленным образцом (рис. 1).

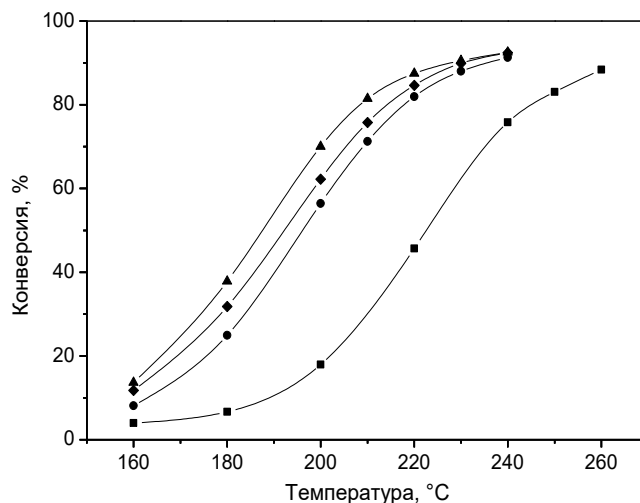


Рис. 1. Зависимость конверсии н-гептана от температуры реакции для Pd/WO₃/ZrO₂ с различной температурой прокаливания в токе воздуха (°C): ■ – без прокаливания; ● – 350; ▲ – 450; ◆ – 550.

Следующим этапом исследований являлось исследование влияния температуры восстановления катализаторов Pd/WO₃/ZrO₂ на кислотные и каталитические свойства. Температуру восстановления варьировали в диапазоне 200–500°C. На рис. 2 представлена зависимость конверсии гептана от температуры реакции для катализаторов, восстановленных в диапазоне 200–500°C.

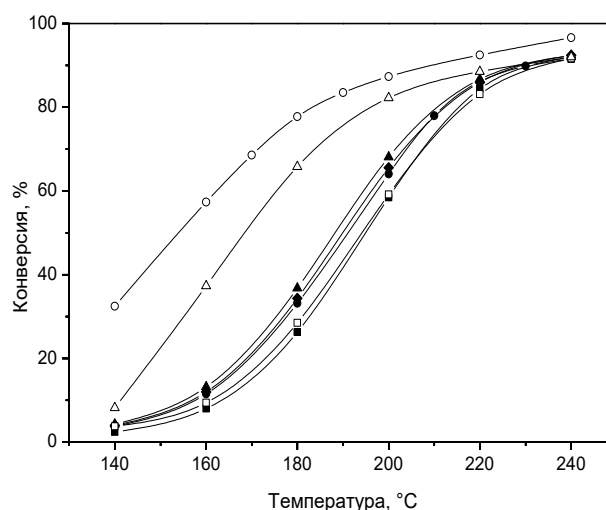


Рис. 2. Температурная зависимость конверсии н-гептана для катализатора Pd/WO₃/ZrO₂ с различной температурой восстановления (°C): ■ – 200; ● – 250; ▲ – 300; ◆ – 350; □ – 400; Δ – 450; ○ – 500.

Из рис. 2 видно, что в диапазоне температур 200–350°C конверсия гептана практически не меняется и находится на уровне 84,4–86,7% при температуре реакции 220°C. Повышение температуры восстановления до 450–500°C приводит к значительному увеличению активности – конверсия н-гептана 82,2–82,7% достигается при 190–200°C. При этом увеличение температуры восстановления от 200 до 500°C приводит к снижению селективности изомеризации от 88,9 до 65,9%, что связано с частичным восстановлением атомов вольфрама на поверхности катализатора [9].

Проведенные исследования показали, что оптимальными условиями термоактивации катализаторов Pd/WO₃/ZrO₂ является прокаливание в токе воздуха при 450°C и восстановление в среде водорода при температурах 200–300°C. При этих условиях достигаются высокие выходы целевых продуктов реакции – высокооктановых ди- и триметилзамещенных изомеров гептана (ДТМЗ) на уровне 27–30 мас. %.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФАНО России в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013-2020 годы по направлению V.46, проект № V.46.2.4 (AAAA-A17-117021450095-1).

Литература

1. Технический регламент таможенного союза ТР ТС 013/2011.
2. Hanafi S.A., Gobara H.M., Elmelawy M.S. et al. Egyptian Journal of Petroleum. 2014. Vol. 23. P. 119.
3. Xu X., Liu T., Xie P. et al. Catalysis Communications. 2014. Vol. 54. P. 77.
4. Kaucký D., Sazama P., Sobalík Z. et al. British Journal of Applied Science & Technology. 2015. Vol. 10. P. 1.
5. Jermy B.R., Khurshid M., Al-Daous M.A. et al. Catalysis Today. 2011. Vol. 164. P. 148.
6. Nie Y., Shang S., Xu X. et al. Applied Catalysis A: General. 2012. Vol. 433–434. P. 69.
7. Song K., Zhang H., Zhang Y. et al. Journal of Catalysis. 2013. Vol. 299. P. 119.
8. Smolikov M.D., Shkurenok V.A., Yablokova S.S. et al. Catalysis in Industry. 2017. Vol. 9. P. 54.
9. Шкurenok В.А., Смоликов М.Д., Яблокова С.С. и др. Химия в интересах устойчивого развития. 2017. Том 25. С. 103.

**ВЛИЯНИЕ ЦИРКОНИЯ НА СВОЙСТВА АЛЮМОПЛАТИНОВЫХ
КАТАЛИЗАТОРОВ РИФОРМИНГА**
Трегубенко В.Ю.¹, Белопухов Е.А.¹, Виниченко Н.В.^{1,2}, Удрас И.Е.¹, Белый А.С.^{1,2}
**EFFECT OF ZIRCONIUM ON PROPERTIES OF ALUMINAPLATINUM
REFORMING CATALYSTS**

¹ *Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск*

E-mail: kalinina_ihcp1@mail.ru

² *Омский государственный технический университет*

Увеличение выхода целевых продуктов при нефтепереработке и возрастание глубины переработки сырья в значительной мере решается путем повышения эффективности каталитических процессов, к которым относится один из основных - каталитический риформинг. Повышение конверсии и выхода целевых продуктов, высокооктановых углеводородов, достигается модифицированием катализаторов - химическим, структурным, текстурным, в том числе за счет совершенствования параметров синтеза и введения в их состав различных активных добавок.

Часто применяют прием модифицирования катализаторов путем использования различных добавок кислотного характера. В данной работе изучено влияние циркония (0,1-2,0 %мас.) и/или SO_4^{2-} (0,3 и 3,0 %мас.) на кислотные свойства и каталитические показатели Pt/Al₂O₃ в реакциях риформинга. При этом варьировали как предшественник циркония (гидроксид, оксинитрат и сульфат циркония) так и источник сульфат-ионов (H₂SO₄ и (NH₄)₂SO₄).

Для носителей и катализаторов изучено влияние химического модифицирования на текстурные и структурные характеристики. Введение SO_4^{2-} и увеличение их концентрации сопровождается снижением $S_{\text{БЭТ}}$ и суммарного $V_{\text{п}}$. Для Pt/Al₂O₃-Zr-SO₄²⁻ определена дисперсность платины по адсорбции СО и Н₂. С помощью метода просвечивающей электронной микроскопии определены размеры частиц платины в катализаторах.

Результаты исследования кислотных свойств носителей методом ИК спектроскопии адсорбированного СО при давлении 10 торр представлены в таблице 1. Пики 2240-2190 см⁻¹ относятся к колебаниям СО, адсорбированного на сильных катионных центрах. Адсорбция СО на слабых люисовских кислотных центрах (ЛКЦ) и кислотных ОН-группах вызывает появление пиков при 2190-2170 и 2180-2150 см⁻¹. Модифицирование оксида алюминия сульфат-ионами и/или цирконием приводит к изменению состояния поверхности носителя. Наименьшая концентрация ЛКЦ наблюдается для образца сравнения. Модифицирование оксида алюминия 3 %мас. сульфат-иона приводит к исчезновению центров ЛКЦ-2, появляются более сильные

центры ЛКЦ-3. Так же концентрация центров ЛКЦ-2 при допировании Al_2O_3 цирконием существенно увеличивается. Известно, что цирконий обладает менее сильными ЛКЦ, чем алюминий.

Таблица 1. Положения полос поглощения и концентрация ЛКЦ (мкмоль/г) по данным ИК-спектроскопии адсорбированного СО

| Образец | ЛКЦ -1 | ЛКЦ-2 | ЛКЦ-3 | ЛКЦ-4 | Отношение ЛКЦ-2/ЛКЦ-3 | Сумма всех ЛКЦ, мкмоль/г |
|--|--------------------|---------------|---------------|-------|--------------------------|-----------------------------------|
| | мкмоль/г | | | | | |
| | 2178- 2184 | 2190- 2193 | 2195- 2197 | 2235 | | |
| | (см^{-1}) | | | | | |
| Al_2O_3 | 55 | 250 | - | - | - | 305 |
| 1,7 %мас. SO_4^{2-} Al_2O_3 | 70 | 120 | 120 | - | 1 | 310 |
| 3,0 %мас. SO_4^{2-} Al_2O_3 | 290 | - | 260 | - | - | 550 |
| 0,3 %мас. SO_4^{2-} 0,3 %мас. Zr- Al_2O_3 | 360 | 320 | 38 | 5,5 | 8,42 | 723,5 |

Катализаторы, содержащие 0,25 %мас. Pt и 0,3 %мас. Re, были испытаны в реакции дегидроциклизации н-гептана. Для всех катализаторов отмечена зависимость изменения содержания ароматических углеводородов от соотношения кислотных центров Льюиса 2-го и 3-го типа, что может указывать на участие данных центров в реакции ароматизации.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФАНО России в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013-2020 годы по направлению V.46, проект № V.46.2.4.

Физико-химические исследования исходных материалов и опытных образцов проведены с использованием приборной базы Омского регионального центра коллективного пользования СО РАН, г. Омск.

**ВЛИЯНИЕ СМОЛ С РАЗЛИЧНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ
ВАНАДИЛПОРФИРИНОВ НА УСТОЙЧИВОСТЬ ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЕЙ К
ОСАЖДЕНИЮ АСФАЛЬТЕНОВ**

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

**INFLUENCE OF RESINS WITH VARIOUS CONTENT OF
VANADYLPORPHYRINS ON STABILITY OF HEAVY OILS TO ASPHALTENE
DEPOSITION**

*Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр РАН»,
Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского НЦ РАН,
Казань*

E-mail: abiliti7@yandex.ru

В последние десятилетия активно ведется освоение ресурсов тяжелых нефтей и природных битумов, особенно в ряде регионов с падающей добычей. Тяжелые нефти (ТН) отличаются повышенным содержанием асфальтено-смолистых компонентов и гетероатомов – S, N и O, а также ванадия и никеля. Для освоения такого углеводородного сырья, по сравнению с традиционными нефтями, необходимо использование более затратных технологий на всех стадиях добычи, транспортировки и переработки. Одной из важных проблем является образование асфальтеновых отложений в пласте и технологическом оборудовании в различных процессах, например, в технологиях транспортировки ТН, где используется разбавление сырья углеводородными растворителями для снижения вязкости и смешение нефтей из разных месторождений [1-3].

Возможным способом избежать осаждения асфальтенов при добыче и транспортировке ТН с использованием растворителей является добавление в них стабилизатора (ингибитора) осаждения асфальтенов [4, 5]. Наиболее используемыми стабилизаторами асфальтенов являются растворители асфальтенов – ароматические углеводороды (толуол, ксилол и т.д.). Однако данные добавки не отвечают нормам экологической безопасности, поэтому в качестве альтернативного варианта добавок можно использовать ряд ингибиторов, действующих как сольватирующие агенты по отношению к асфальтенам: нефтяные смолы, деасфальтизат и синтетические амфифилы на основе алкилфенолов и алкилсульфокислот.

Смолы в нефтяной коллоидной системе выполняют роль стабилизаторов частиц асфальтенов и предотвращают их агрегацию. Известно, что смолы увеличивают устойчивость асфальтенов и снижают их количество при осаждении, а также могут уменьшать размеры асфальтеновых агрегатов [6]. Однако, в зависимости от химических и структурных характеристик, стабилизирующая активность смол разных нефтей может

различаться. Кроме природных амфифилов в составе смол особое влияние на стабильность асфальтенов могут оказывать металлопорфирины [7]. Основная доля порфириновых металлокомплексов в ТН представлена ванадилпорфиринами [8] и их аналогами, содержание которых в составе смол может достигать 1-2 мас.%, поэтому основное внимание в изучении влияния на осаждение асфальтенов посвящено ванадилпорфиринам.

Ванадилпорфирины, обладая плоской ароматической структурой с периферийными алкильными заместителями, парамагнетизмом и сопоставимым размером с асфальтевыми молекулами действительно должны оказывать определенное влияние на процессы флокуляции асфальтенов и, соответственно, на их устойчивость.

Для определения склонности нефтей к осаждению асфальтенов и определения влияния различных соединений на устойчивость асфальтенов нами использован метод, основанный на регистрации оптической плотности деасфальтизата при разбавлении нефти петролейным эфиром (П.Э.).

Оптическую плотность или коэффициент светопоглощения ($K_{сп}$) нефти главным образом определяется содержанием асфальтенов. При нарушении коллоидной устойчивости нефти и выпадении асфальтенов происходит снижение светопоглощения, что дает возможность оценивать количество осадка асфальтенов по $K_{сп}$.

С целью оценки возможности использования $K_{сп}$ для экспериментальной оценки эффективности ингибиторов осаждения асфальтенов проведена серия экспериментов. В качестве объектов исследования использованы 12 проб ТН различных месторождений, разрабатываемых в России (табл. 1).

Таблица 1. Характеристики тяжелых нефтей

| № п/п | Нефть, № скважины | А/С | Ксп | |
|-------|-------------------|------|-------|-------------------|
| | | | нефть | деасфальтиза т |
| 1 | Зюзеевское, 2370 | 0.28 | 4.4 | 1.68 |
| 2 | Зюзеевское, 956 | 0.22 | 3.7 | 1.65 |
| 3 | Зюзеевское, 2365 | 0.13 | 2.5 | 1.21 |
| 4 | Сборновское, 217 | 0.08 | 3.1 | 2.37 |
| 5 | Сборновское, 221 | 0.22 | 6.0 | 2.95 |
| 6 | Сморозинское, 502 | 0.44 | 10.3 | 2.98 |
| 7 | Сморозинское, 254 | 0.65 | 12.0 | 2.88 |
| 8 | Майоровское, 133 | 0.17 | 3.4 | 2.25 |

| | | | | |
|----|----------------------|------|------|------|
| 9 | Юганское, 403 | 0.36 | 4.1 | 1.78 |
| 10 | Ашальчинское, 232 | 0.25 | 5.2 | 1.98 |
| 11 | М-Кармальское, 177 | 0.27 | 4.3 | 1.55 |
| 12 | Екатериновское, 6072 | 0.37 | 10.4 | 3.53 |

Установлено, что для нефтей с более высоким соотношением А/С требуется до 35% толуола в смеси с петролейным эфиром для полного ингибирования осаждения асфальтенов. В нефтях с минимальными значениями соотношения А/С необходимое для предотвращения осаждения асфальтенов количество толуола составляет 15-20%.

При нарушении коллоидной устойчивости нефти и флокуляции асфальтенов происходит снижение светопоглощения. Полученные данные по Ксп позволяют экспрессно оценивать количество выпавших асфальтенов. Зависимость Ксп исследованных ТН от содержания асфальтенов приведена на рис. 1.

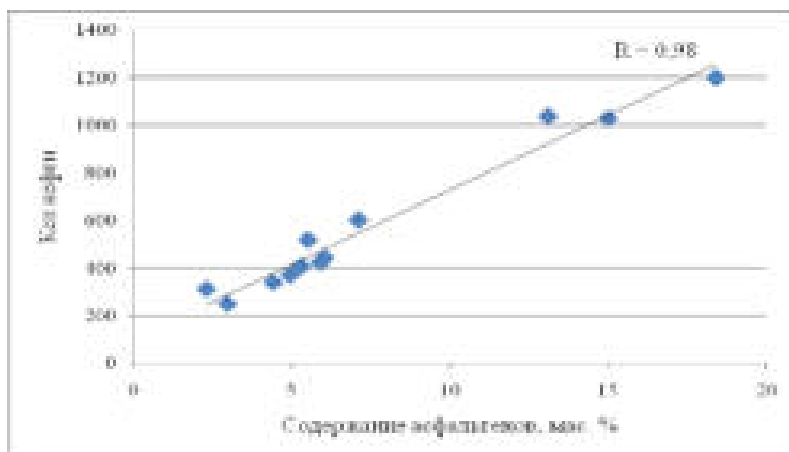


Рис. 1. Зависимость Ксп тяжелых нефтей от содержания асфальтенов в них

Для всех ТН проведена оценка влияния доли толуола в смеси с П.Э. (от 5 до 35% с шагом в 5%) на количество образующегося осадка асфальтенов. После разбавления нефтей смесью толуол/П.Э. в соотношении 1:20 определялась масса осадка асфальтенов (гравиметрический метод). На примере нефти Ашальчинского месторождения показано (рис. 2), что с ростом доли толуола в смеси с П.Э. увеличивается Ксп деасфальтизата (ДА).

Для оценки влияния ванадилпорфиринов (ВП) в смолах на устойчивость асфальтенов была проведена серия экспериментов. Сравнивались образцы смол с добавлением концентрата ВП от 1 до 5 мас. % с шагом в 1%. Все исследования проведены на примере ТН Ашальчинского месторождения. Изменение Ксп ДА в зависимости от изменения доли смол с добавками концентрата ВП в смеси с

петролейным эфиром для нефти Ашальчинского месторождения представлено на рис 3. Из этих экспериментов можно оценить степень влияния ВП в смолах на их активность, как ингибитора осаждения асфальтенов.

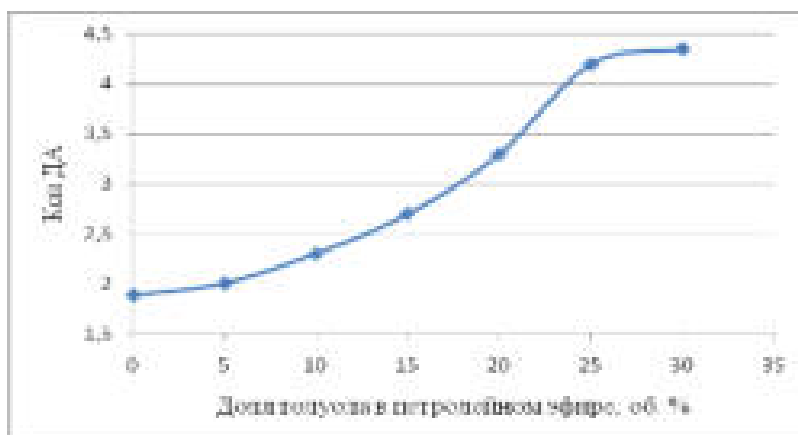


Рис. 2. Изменение Ксп деасфальтизата в зависимости от доли толуола в смеси с петролейным эфиром для ТН Ашальчинского месторождения

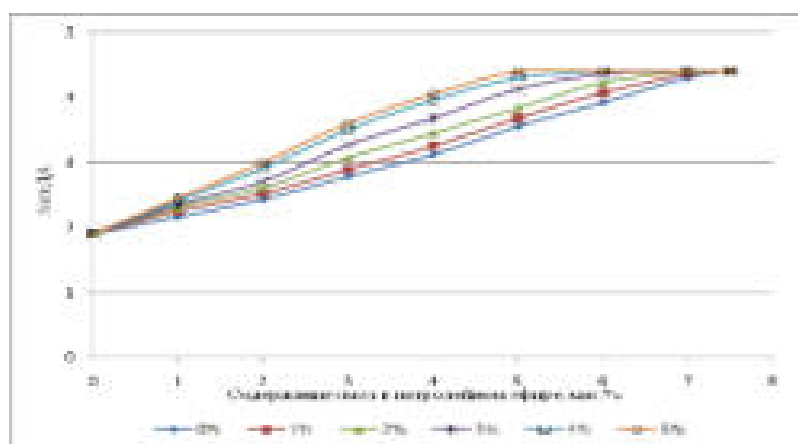


Рис. 3. Изменение Ксп деасфальтизата в зависимости от изменения доли смол с добавками концентрата ВП в смеси с петролейным эфиром

Проведена серия экспериментов с определением количества выпавших асфальтенов при разбавлении нефти смесью П.Э. и 4 мас.% смол с добавлением от 1 до 5 мас.% концентрата ВП. По полученным данным (рис. 4) наблюдается прямопропорциональное снижение количества осадка асфальтенов от 5,1 до 0,9 мас.% при увеличении содержания ВП в смолах от 0,09 до 0,56 мас.%.

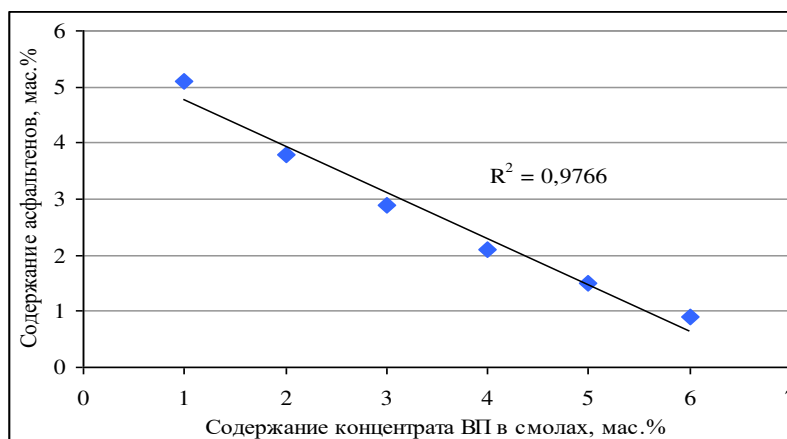


Рис. 4. Содержание асфальтенов, полученное при разбавлении нефти смесью П.Э. и смол с различным содержанием концентрата ВП

Изменение количества осадка асфальтенов, получаемых при разбавлении нефти смесью П.Э. и смол с различным содержанием ВП, свидетельствует об их влиянии на процессы флокуляции и агрегирования асфальтенов. Экспериментально показано, что при увеличении содержания ванадилпорфиринов в смолах снижается количество асфальтенов, осаждаемых смесью П.Э. с этими смолами. Полученные результаты могут иметь перспективы практического использования в процессах интенсификации добычи нефти с использованием ингибиторов осаждения асфальтенов.

Литература

1. Idris M., Okoro L.N. EurChem Bull. 2013. Vol. 2. I. 6. P. 393.
2. Gawel I., Bociarska D., Biskupski P. ApplCatal A- Gen. 2005. Vol. 295. I. 1. P. 89.
3. Якубов М.Р., Амерханов М.И. Электронный журнал «Нефтяная провинция». 2016. №3. С.114.
4. Rogel E. Energy Fuels. 2011. Vol. 25. P. 472.
5. Oh K., Deo M.D. Energy Fuels. 2002. Vol. 16. P.694.
6. Goual L., Firoozabadi A. AIChE Journal. 2004. Vol. 50. I. 2. P. 470.
7. Yakubov M.R., Milordov D.V., Yakubova S.G., et al. Petroleum Science and Technology. 2016. Vol. 34. I. 2. P. 177.
8. Yakubov M.R.; Milordov D.V.; Yakubova S.G.; et al. Petroleum Chemistry. 2016. Vol. 56. I. 1. P. 16.

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ
В ЖИДКОМ УГЛЕВОДОРОДНОМ СЫРЬЕ И ПРОДУКТАХ ЕГО
ПЕРЕРАБОТКИ МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ**

Арыстанбекова С.А., Лапина М.С., Волынский А.Б.

**DETERMINATION OF INDIVIDUAL SULFUR-CONTAINING COMPOUNDS IN
LIQUID HYDROCARBON RAW MATERIALS AND THEIR PROCESSING
PRODUCTS BY GAS CHROMATOGRAPHY**

ООО «Газпром ВНИИГАЗ», Московская обл.

E-mail: M_Lapina@vniigaz.gazprom.ru

Проблема определения индивидуальных серосодержащих соединений (ССС) является актуальной в связи с постоянным повышением требований к качеству моторных топлив. Снижение содержания в них серы [1] является одним из ключевых направлений мировой газо- и нефтепереработки. Одним из наиболее эффективных способов решения данной задачи для топливных фракций является гидроочистка. Условия ее проведения во многом определяются природой содержащихся в сырье ССС.

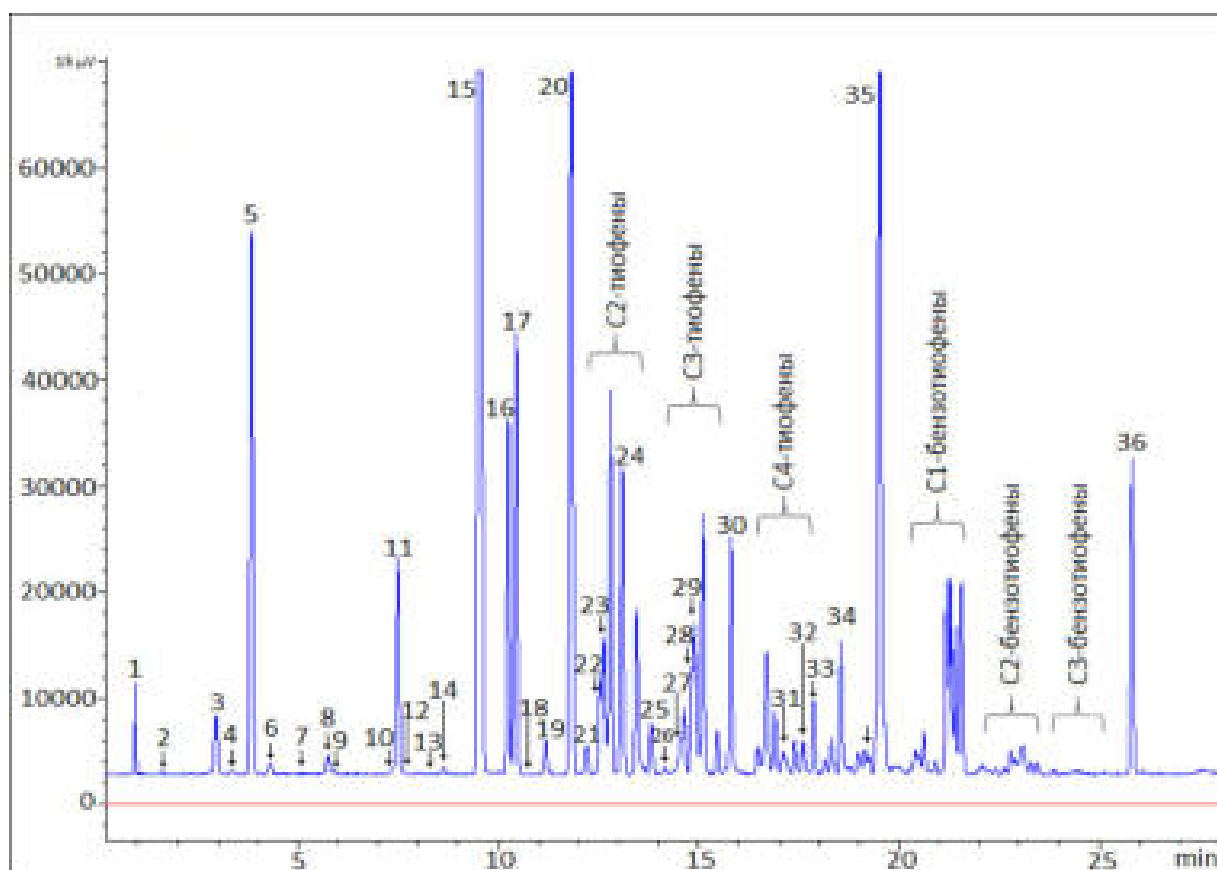
Согласно данным работы [2], в дистиллятах, выкипающих в диапазоне 150–450 °С, может содержаться более 10000 индивидуальных ССС. Известно, что реакционная способность в процессах гидроочистки значительно различается у ССС разных классов [3]. Меркаптаны и органические сульфиды довольно легко подвергаются гидрогенолизу, образуя углеводороды и сероводород. Реакционная способность тиофена на много порядков ниже реакционной способности меркаптанов, органических сульфидов и дисульфидов. Процесс десульфуризации полиароматических ССС с двумя (бензотиофены, БТ) и четырьмя (бензонафтотиофены) кольцами протекает несколько легче, чем у полиароматических ССС с тремя кольцами (дибензотиофены, ДБТ) [4]. При гидроочистке газойлей и нефтяных остатков реакционная способность 4-метилдибензотиофена и 4,6-диметилдибензотиофена намного ниже, чем других ССС [5]. Удаление ССС с незначительной реакционной способностью требует ужесточения технологического режима гидроочистки. В связи с этим особое внимание уделяется формам нахождения серы в жидком углеводородном сырье и технологических потоках.

В ООО «Газпром ВНИИГАЗ» разработана методика определения более 20 легко- и среднелетучих ССС (до производных дибензотиофена включительно) в жидком углеводородном сырье и моторных топливах методом капиллярной газовой хроматографии с использованием сероселективных детекторов [6]. При использовании хроматографической колонки GS-GasPro (тип PLOT) и пламенно-фотометрического детектора (ПФД) количественное определение ССС проводили с помощью внешней градуировки с применением газовых стандартных образцов либо жидких

градуировочных растворов. При использовании хроматографической колонки Optima-5 (типа WCOT) и хемилюминесцентного детектора (ХЛД) количественный расчет проводили методом внутреннего стандарта. Оба развитых подхода близки по своим характеристикам

к ASTM D 5623 [7] и положены в основу ГОСТ Р 56718-2015 «Дистилляты и конденсат газовой стабильный. Определение серосодержащих соединений методом газовой хроматографии». Предел определения ССС в жидком углеводородном сырье и моторных топливах при использовании разработанной методики анализа составляет $1 \cdot 10^{-4}\%$ масс. К настоящему времени методика определения с использованием ХЛД усовершенствована, и число определяемых с ее помощью ССС превысило 60.

В качестве примера на рис. 1 приведена хроматограмма ССС в бензине одного из российских предприятий. Большая часть содержащихся в данном образце бензина ССС относится к органическим дисульфидам.

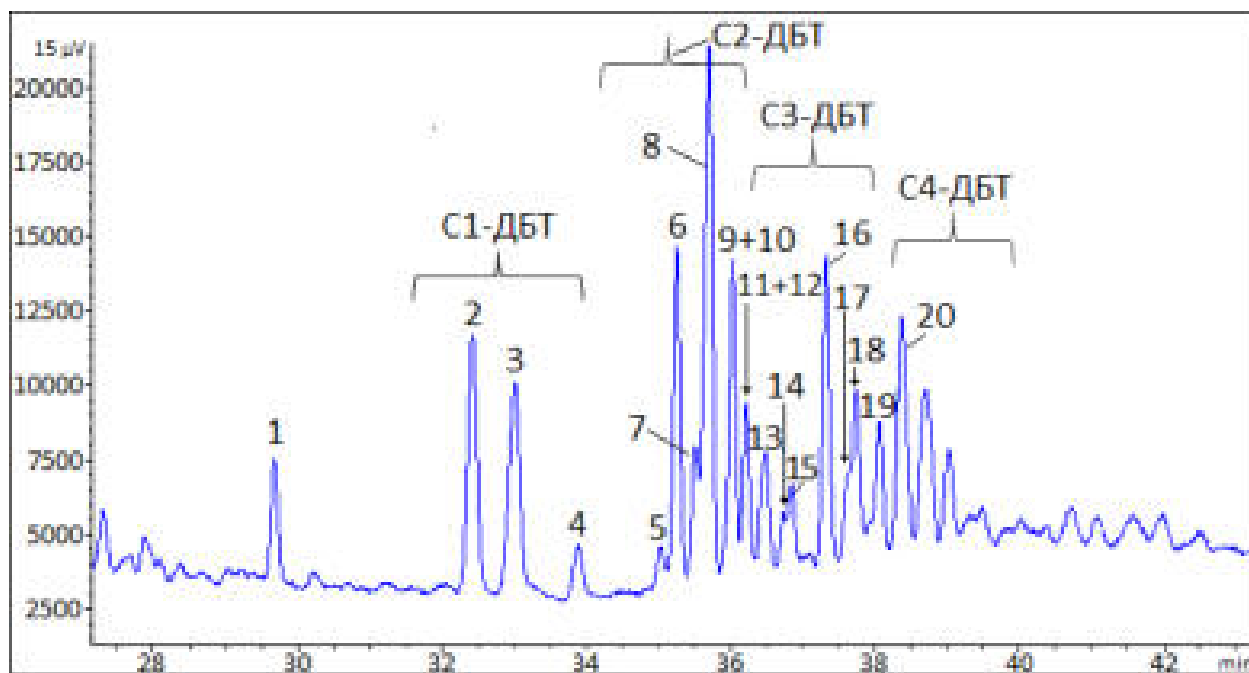


- 1) серооксид углерода; 2) метилмеркаптан; 3) этилмеркаптан; 4) диметилсульфид;
- 5) сероуглерод; 6) *i*-пропилмеркаптан; 7) 2-метил-2-пропилмеркаптан;
- 8) *n*-пропилмеркаптан; 9) метилэтилсульфид; 10) 1-метил-1-пропилмеркаптан; 11) тиофен; 12) 2-метил-1-пропилмеркаптан; 13) диэтилсульфид; 14) *n*-бутилмеркаптан;

- 15) диметилдисульфид; 16) 2-метилтиофен; 17) 3-метилтиофен; 18)
 диизопропилсульфид;
 19) тетрагидротиофен; 20) метилэтилдисульфид; 21) 2-метилтетрагидротиофен;
 22) 2-этилтиофен; 23) 2,5-диметитиофен; 24) ди-*n*-пропилсульфид;
 25) диэтилдисульфид; 26) метил-*n*-пропилдисульфид; 27) 2-пропилтиофен;
 28) тиофенол; 29) диметилтрисульфид; 30) диизопропилдисульфид;
 31) 2-метилтиофенол; 32) ди-*n*-пропилдисульфид; 33) ди-*трет*-бутилдисульфид;
 34) 2,6-диметилтиофенол; 35) бензотиофен; 36) дифенилсульфид (**внутренний стандарт**)

Рис. 1. Хроматограмма ССС в бензине

Разработанная нами методика анализа позволяет определять более высококипящие и менее реакционноспособные производные дибензотиофена и может быть использована как для стабильного газового конденсата, так и для дизельного топлива. Высокотемпературная часть хроматограммы ССС в стабильном газовом конденсате приведена на рис. 2.



- 1) дибензотиофен; 2) 4-метилдибензотиофен; 3) 2-/3-метилдибензотиофены;
 4) 1- метилдибензотиофен; 5) 4-этилдибензотиофен; 6) 4,6-диметилдибензотиофен;
 7) 2,4-диметилдибензотиофен; 8) 2,6-/3,6- диметилдибензотиофены;
 9) 2,8-/2,7-/3,7-диметилдибензотиофены; 10) 1,4-/1,6-/1,8-диметилдибензотиофены;

- 11) 1,3-диметилдобензотиофен; 12) 3,4-диметилдобензотиофен;
- 13) 2,4,6-триметилдобензотиофен; 14) 2,4,8-триметилдобензотиофен;
- 15) 2,4,7-триметилдобензотиофен; 16) 1,4,8-триметилдобензотиофен;
- 17) 1,4,7-триметилдобензотиофен; 18) 2-метил-3-этилдобензотиофен;
- 19) 1,3,7- триметилдобензотиофен; 20) 4,6-диэтилдобензотиофен

Рис. 2. Высокотемпературная часть хроматограммы ССС в стабильном газовом конденсате

Внедрение разработанных нами методик анализа позволит оптимизировать условия сероочистки жидкого углеводородного сырья, что будет способствовать повышению экономичности технологических процессов, а также повышению качества получаемой продукции.

Литература

1. Knudsen K.G., Cooper B.H., Topsøe H. Catalyst and process technologies for ultra low sulfur diesel / *Applied Catalysis A: General*. 1999. V. 189. № 2. P. 205.
2. Beens J., Tijssen R. The characterization and quantitation of sulfur-containing compounds in (heavy) middle distillates by LC-GC-FID-SCD / *J. High Resol. Chromatogr.* 1997. V. 20. P. 131.
3. Радченко Е.Д., Нефедов Б.Г., Алиев Р.Р. Промышленные катализаторы гидрогенизационных процессов. - М.: Химия. 1987. - 224 с.
4. Moustafa N.E., Andersson J.T. // *Fuel Process. Technol.* 2011. V. 92. № 3. P. 547.
5. Topsøe H., Clausen B.S., Massoth F.E. Hydrotreating Catalysis / *Catalysis-Science and Technology*. 1996. V. 11. P. 1.
6. И. П. Афанасьев, Т. А. Горшкова, С. А. Арыстанбекова, М. С. Лапина, А. Б. Волынский, Определение индивидуальных серосодержащих соединений в газовом конденсате и бензине методом газовой хроматографии // *Ж. аналит. химии.* – 2017. - Т. 72, № 10. – С. 924-931.
7. ASTM D 5623-94 (2014). Standard Test Method for Sulfur Compounds in Light Petroleum Liquids by Gas Chromatography and Sulfur Selective Detection. - ASTM International, 2004. - 6 p.

**НОВЫЕ ПОДХОДЫ К ПОЛУЧЕНИЮ АСФАЛЬТЕНОВЫХ
СУЛЬФОКАТИОНИТОВ ИЗ НЕФТЯНЫХ ОСТАТКОВ**
Милордов Д.В., Синяшин К.О., Грязнов П.И., Якубов М.Р.
**NEW APPROACHES TO OBTAINING ASPHALTENE SULFOCATIONITES FROM
OIL**

*Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр РАН»,
Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского НЦ РАН,
Казань
E-mail: milordov@iopc.ru*

Нефтяные остатки являются перспективным сырьем для получения недорогих и эффективных ионитов и сорбентов. Ранее нами [1-4] в результате воздействия серной кислотой на асфальтены и тяжелое нефтяное сырье в различных условиях был получен ряд продуктов, обладающих свойствами катионитов. В других работах были изучены процессы сульфирования 95%-ной серной кислотой или 20%-ным олеумом тяжелых смолистых нефтяных остатков нефтепереработки (остаток термического крекинга, полумазут прямой перегонки, нефтяные битумы, тяжелая смолистая нефть), нефтяных смол и асфальтенов, асфальтеновых концентратов, а также гранул асфальтенов 0,42-0,84 мм [5-8]. Как было отмечено в этих работах [8] образование зерненного сульфопродукта наблюдается в первые несколько минут, однако для завершения процесса сульфирования требуется не менее 2 часов, что связано с диффузией сульфорирующего агента внутрь нефтяного объекта. В данной работе изучена возможность сульфирования тяжелых нефтяных остатков в растворе с целью получения продуктов, способных к адсорбции катионов металлов из водных растворов. Сульфирование нефтяных остатков в растворенном виде позволит избежать ограничений, связанных с диффузионными процессами, которые возникают при использовании гранулированных асфальтенов в качестве сырья. Поэтому одновременное осаждение и сульфирование асфальтенов в растворе нефтяного остатка серной кислотой можно рассматривать как новую возможность получения асфальтеновых сульфокатионитов без предварительного выделения асфальтенов.

В качестве нефтяных объектов были использованы вакуумные (550°C) остатки (ВО) завода ТАНЕКО (ПАО «Татнефть»), а также специально полученные из ВО в лабораторных условиях асфальтеновый концентрат (АК) и асфальтены (Асф). Для выделения АК и Асф вакуумные остатки ВО разбавляли бензолом в соотношении 20:1 и добавляли 5-ти (АК) и 30-ти (Асф) кратный избыток н-гексана, выпавший осадок отфильтровывали и высушивали.

Нефтяные объекты (ВО и АК) предварительно растворяли в хлороформе, бензоле или толуоле. Полученные растворы нагревали до температуры кипения растворителя и смешивали с 6-ти кратным количеством 94 %-ной серной кислотой, далее реакционную смесь перемешивали 2 часа. После остывания реакционную массу центрифугировали, твердый остаток промывали и фильтровали. После высушивания получали черный порошок – сульфированные нефтяные продукты СНП-1 – СНП-6 (Табл. 1). Сульфированные асфальтены получали в соответствии с методикой, описанной нами ранее [1]: асфальтены обрабатывали 20-ти кратным избытком 94 %-ной серной кислоты 2 часа при 100°C.

Таблица 1. Условия реакции сульфирования нефтяных объектов.

| Исходный нефтяной объект | Условия сульфирования | | Продукт сульфирования | Выход, % |
|--------------------------|-----------------------|-----------------|-----------------------|----------|
| | Растворитель | Температура, °С | | |
| ВО | хлороформ | 60 | СНП-1 | 41,6 |
| | бензол | 80 | СНП-2 | 45,9 |
| | толуол | 100 | СНП-3 | 48,1 |
| АК | хлороформ | 60 | СНП-4 | 78,7 |
| | бензол | 80 | СНП-5 | 82,3 |
| | толуол | 100 | СНП-6 | 86,0 |
| Асф | – | 100 | СНП-7 | 114,3 |

При сульфировании растворенных нефтяных объектов первоначально происходит осаждение асфальтенов серной кислотой; при этом смолы, под действием серной кислоты при повышенных температурах, частично преобразуются в асфальтены. Далее, по данным ИК Фурье спектроскопии в результате протекания процессов сульфирования, сульфообразования, окислительного dealкилирования, дегидрирования и конденсации образуются сульфированные нефтяные продукты, имеющие ионогенные сульфо-, сульфоно-, фенольно-гидроксильные и карбоксильные функциональные группы. Анализ продуктов сульфирования показывает, что содержание серы в образцах СНП-4, СНП-5, СНП-6 и СНП-7, полученных из асфальтенового концентрата АК и асфальтенов Асф, выше, чем в образцах СНП-1 – СНП-3, полученных из вакуумных остатков ВО.

Были оценены сорбционные характеристики сульфированных нефтяных продуктов по отношению к катионам кальция и меди в статических условиях в течение 3-х суток при комнатной температуре. При сопоставлении продуктов СНП-1 и СНП-4,

СНП-2 и СНП-5, СНП-3 и СНП-6 (рис. 1) наблюдается, что сорбционная емкость продуктов, полученных из асфальтенового концентрата АК, выше этого параметра для продуктов, полученных из вакуумных остатков ВО. При сравнении продуктов в рядах СНП-1, СНП-2, СНП-3, и СНП-4, СНП-5, СНП-6 обнаруживается увеличение сорбционной емкости, что можно связать с повышением температуры проведения процесса сульфирования и увеличением содержания асфальтенов и смол в исходном нефтяном объекте. Таким образом, использование в процессах сульфирования исходных нефтяных объектов с большим содержанием асфальтенов и смол способствует получению сульфированных нефтяных продуктов с более высокой степенью сульфирования и более высоким содержанием ионогенных сульфо- и сульфоногрупп, что в конечном итоге предоставляет возможность получения продуктов, обладающих более высокой адсорбционной емкостью. Показано, что повышение температуры проведения процесса сульфирования приводит к увеличению адсорбционной емкости получаемых сульфированных продуктов. Таким образом, сульфирование нефтяных остатков с высоким содержанием асфальтено-смолистых компонентов при температуре 100°C позволяет получить сульфокатиониты с сорбционными характеристиками, сопоставимыми с сульфированными асфальтенами без их предварительного выделения.

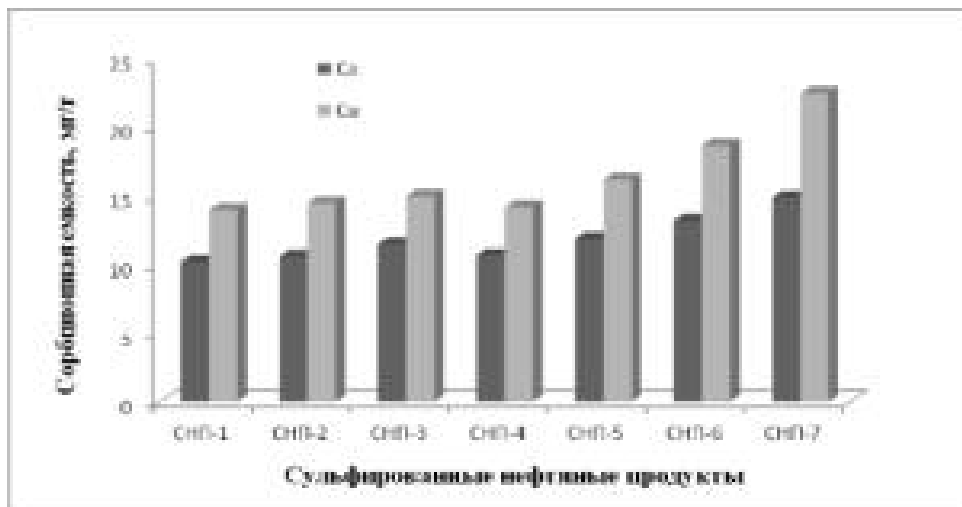


Рис. 1 Сорбционная емкость полученных сульфированных нефтяных продуктов.

Литература

1. Патент 2623574 РФ.
2. Yakubov M.R., Gryaznov P.I., Yakubova S.G. et al. Petroleum Science and Technology. 2017. Vol. 35. P. 2152

3. Yakubov M.R., Gryaznov P.I., Yakubova S.G. et al. *Petroleum Science and Technology*. 2016. Vol. 34. P. 1805.
4. Yakubov M.R., Gryaznov P.I., Abilova G.R. et al. *Indian Journal of Science and Technology*. 2015. Vol. 8. P. 1.
5. Pokonova, Yu.V. *Chem. Technol. Fuels. Oils*. 2007. Vol. 3. P. 43.
6. Поконова Ю.В. *Нефтяные остатки*. СПб., Рикон, 2007. 219 с.
7. Dergozhin E.E., Kabulova G.K., Nikitin A.I. et al. *Journal of Basic and Applied Chemistry*. 2008. Vol. 81. P. 1277.
8. Aeisyah A., Ismail M.H.S., Lias K. et al. *Research Journal of Chemistry and Environment*. 2014. Vol. 18. P. 91.

ЭПР И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЙ
Сорокина А. Т.¹, Доломатов М. Ю.^{2,3}, Петров А. М.^{2,4}, Гафуров М. Р.¹,
Орлинский С.Б.¹, Бахтизин Р. З.², Хайрудинов И. Р.^{3,4}, Еремина С. А.³
ESR AND ELECTROPHYSICAL PROPERTIES OF OIL FRACTIONS

¹ Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань

E-mail: alexandrasortim@gmail.com

² Башкирский государственный университет,

³ Уфимский государственный нефтяной технический университет,

⁴ ГУП Институт нефтехимпереработки РБ, Уфа

Известно, что стабильные свободные радикалы в больших количествах (порядка 10^{14} - 10^{20} спин/г) присутствуют в нефтяных дисперсных системах (НДС) [1]. Основными носителями парамагнетизма в нефтяных высококипящих фракциях являются полициклические структуры и химические элементы в виде соединений d –элементов, входящих в порфириновые комплексы.

Существует гипотеза о происхождении и поддержании постоянной концентрации стабильных свободных углеродных радикалов в НДС в результате гомолитического распада слабых С-С связей [2], в пользу которой говорит существование значительного роста концентрации свободных углеродных радикалов как в остаточных фракциях, так и в высококипящих дистиллятных фракциях при увеличении температуры [3-5]. Данная экстремальная температурная зависимость интенсивности сигнала ЭПР углеродных радикалов была исследована в работе [6]. Такую зависимость можно интерпретировать усилением процесса рекомбинации радикалов из-за уменьшения вязкости углеводородных среды.

Нефтяные дисперсные системы представляют собой перспективный органический материал, так как в них содержатся замещенные нафтеноароматические, полисопряженные ароматические фрагменты и неспаренные электроны, присутствующие в органических электропроводящих структурах. Это позволяет рассматривать их в качестве перспективного объекта нанотехнологий.

Целью работы является исследование спектров ЭПР и электрофизических свойств высококипящих нефтяных фракций кунгурской нефти, применяемых для производства промышленных масел.

В качестве объектов исследования была использована кунгурская нефть, которую разделяли на 20-градусные масляные фракции.

ЭПР-спектр исходной кунгурской нефти представлен на рисунке 1.

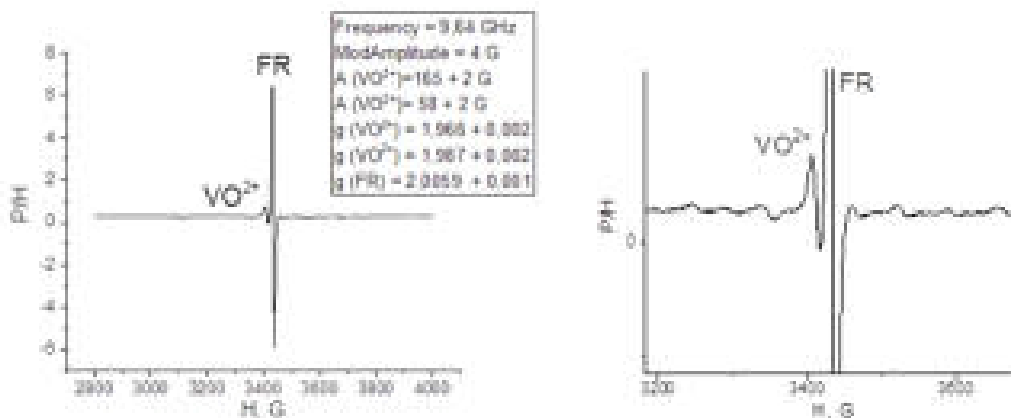


Рис. 1. Первая производная линии поглощения кунгурской нефти: слева – полная развертка, справа – увеличенный масштаб в области линии от свободного радикала (FR).

В спектре ЭПР исходной нефти наблюдаются линии ванадиловых комплексов анизотропной структуры и линия свободного углеводородного радикала. В гудроне ($T_{\text{кип}} > 500^\circ\text{C}$) кунгурской нефти на спектре ЭПР видны линии свободного углеводородного радикала и один (наиболее интенсивный) пик ванадилового комплекса [7].

На ЭПР спектрах 20-градусных высококипящих нефтяных фракций с температурой кипения выше 400°C присутствуют только линии свободных углеводородных радикалов. В более легких фракциях с температурой кипения ниже 400°C сигнала свободных углеводородных радикалов замечено не было.

В работе [8] показано, что электропроводность высококипящих дистиллятов связана с накоплением свободных радикалов, в результате чего возможны фазовые переходы диэлектрик-полупроводник, обусловленными процессами распада углеродных связей. Поэтому электропроводность может служить мерой концентрации электронных спинов в углеводородной среде.

На рисунке 2 приведены зависимости десятичного логарифма электропроводности исходной нефти и ее фракций от температуры.

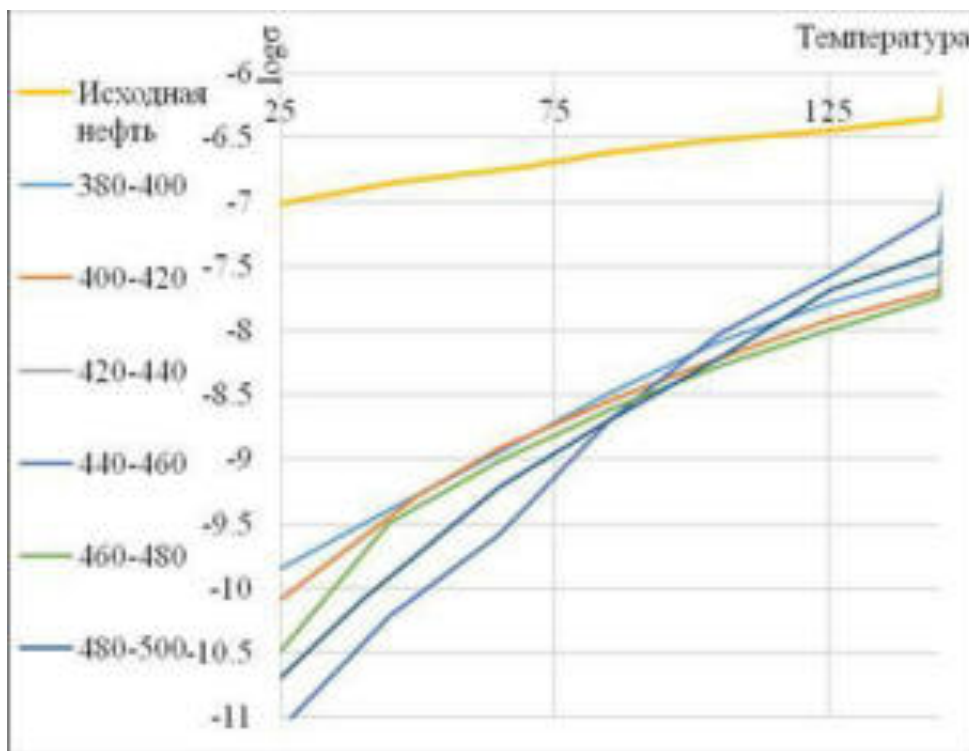


Рис. 2. Зависимости электропроводности исходной нефти и ее фракций от температуры

В таблице 3 представлены отношения концентраций свободных углеводородных радикалов и ванадилпорфириновых комплексов, посчитанные по площади и амплитуде соответствующих сигналов, а также абсолютная концентрация. По мере уменьшения температуры фракций относительная интенсивность свободного углеводородного радикала уменьшается.

Таблица 3. Абсолютные интенсивности свободных радикалов и ванадилпорфириновых комплексов и их отношение друг к другу по площади (S) и по амплитуде (A)

| Амплитуда модуляции 3.39 Гс | S_{FR}/S_V | A_{FR}/A_V | I_{FR} , у.е. | C, 10^{13} спин/мг | |
|-----------------------------|--------------|--------------|-----------------|----------------------|-----------|
| | | | | FR | VO^{2+} |
| Исходная нефть | 10.8 | 13.9 | 609.6 | 3000 | 1760 |
| Гудрон >500 | 7.2 | 9.3 | 88.6 | 402 | 365 |
| Фракция 480-500 | - | - | 4.2 | 40.0 | <1 |
| Фракция 460-480 | - | - | 3.3 | 27.9 | <1 |
| Фракция 440-460 | - | - | 3.3 | 20.2 | <1 |
| Фракция 420-440 | - | - | 1.9 | 11.3 | <1 |
| Фракция 400-420 | - | - | 1 | 4.6 | <1 |

На рисунке 3 приведена зависимость десятичного логарифма электропроводности 20-градусных фракций нефти от средней температуры кипения. Наблюдается общая тенденция к снижению электропроводности с ростом температуры кипения фракции. Это объясняется увеличением плотности, и, как следствие вязкости. Заметно отклонение от данной тенденции для фракции с температурой кипения 440-460°С.

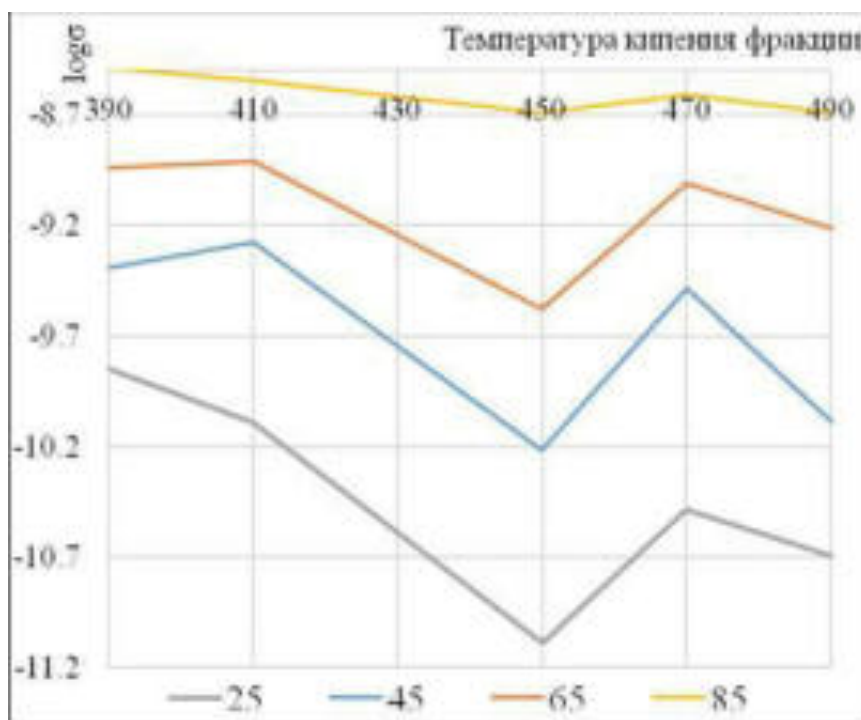


Рис. 3. Зависимость десятичного логарифма электропроводности при различных температурах (25,45,65,85°С) 20-градусных высококипящих фракций нефти от средней температуры кипения

На основании полученных экспериментальных данных можно сделать вывод, что плотность и вязкость дистиллятных фракций оказывают большее влияние на электропроводность, чем концентрация свободных радикалов. Однако рост температуры постепенно увеличивает вклад концентрации свободных радикалов в электропроводность дистиллятных фракций.

Полученные результаты подтверждают гипотезу о роли процессов генерации-рекомбинации свободных углеродных радикалов в асфальтенах. Кроме того, в нефтяных дисперсных системах с большим числом неспаренных электронов существенны явления спин-спинового и спин-решеточного взаимодействия, которые объясняют особенности и формы сигнала ЭПР.

Работа выполнена в рамках программы повышения конкурентоспособности Казанского федерального университета. Сорокина А.Т. благодарит компанию ВР за предоставленную стипендию.

Литература

1. Унгер Ф.Г., Варфоломеев Д.Ф., Андреева Л.Н. и др. Применение метода ЭПР к анализу парамагнетизма в нефтях и нефтепродуктах. Методы исследования состава органических соединений нефти и битумоидов. Москва: Наука. 1985. С.181.
2. Унгер Ф.Г., Андреева Л.Н. Фундаментальные аспекты химии нефти. Природа смол и асфальтенов. Новосибирск: Наука. 1995. С.192.
3. Ботова В.И., Иорданиди Г.К., Сагиндыков А.А. Парамагнитные свойства нефтенасыщенной породы месторождения Каражанбас и их изменение при термолизе. Нефтехимия. 1989. Том 29. №4. С. 154.
4. Железко Е. П., Печеный Б. Г. О кинетике образования и рекомбинации свободных радикалов в битумах. Труды СОЮЗДОРНИИ. Вып. 46. 1970. С. 137.
5. Унгер Ф.Г., Андреева Л.Н., Ахметов М.М. и др. Исследование дистиллятов вторичного происхождения методами радиоспектроскопии и масс-спектрометрии. ЦНИИТЭнефтехим. 1983. С. 17.
6. Dolomatov M.U., Rodionov A.A., Gafurov M.R. et al. Concentration of paramagnetic centres at low-temperature thermal destruction of asphaltenes of heavy petroleum distillates. Magnetic Resonance in Solids. Electronic Journal. 2016. Vol. 18. P.1.
7. Gafurov M.R., Volodin M.A., Rodionov A.A. et al. EPR study of spectra transformations of the intrinsic vanadyl-porphyrin complexes in heavy crude oils with temperature to probe the asphaltenes aggregation. Journal of Petroleum Science and Engineering. 2018. Vol. 166. P. 363.
8. Dolomatov M.Y., Bakhtizin R.Z., Ryzhikov O.L. et al. Features of temperature dependence of electrical conductivity in multicomponent organic spin glasses. Inorganic materials: applied research. 2016. Vol.4. P. 453.

**РАЗРАБОТКА НОСИТЕЛЯ КАТАЛИЗАТОРА ГИДРООБЛАГОРАЖИВАНИЯ
ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ**

Баканев И.А., Архипова И.А.

**DEVELOPMENT OF THE SUPPORT FOR THE CATALYST OF
HYDROTREATING VACUUM GAS OIL**

ООО «Объединенный центр исследований и разработок», Москва

E-mail: BakanevIA@rn-rdc.ru

При разработке катализаторов гидрооблагораживания вакуумных газойлей большое значение уделяется носителю, так как именно химический и фазовый состав носителя, а также его пористая структура во многом определяют селективность и активность катализатора. Носитель оказывает существенное влияние на распределение и доступность активных центров катализатора, и его совершенствование позволяет улучшить потенциальные возможности самого катализатора. Основным компонентом носителя, обеспечивающего сочетание высокой активности и селективности катализаторов гидрооблагораживания, является $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [1]. Помимо данного компонента в настоящее время появилась возможность использования в составе носителя порообразующих и порорегулирующих материалов, а также материалов с мезопористой структурой. Это позволяет синтезировать принципиально новые носители, характеризующиеся высокоразвитой поверхностью, большим объемом пор в сочетании с высокой механической прочностью, что обеспечивает беспрепятственную диффузию молекул сырья и продуктов реакции, а также возможность внесения многокомпонентной активной фазы, состоящей из оксидов металлов с высокой концентрацией.

Также, одним из способов повышения эффективности катализатора гидрооблагораживания вакуумных газойлей, как в части активности, так и доступности каталитических центров является создание бидисперсной структуры носителя [2]. Экспериментально доказано, что гидрообессеривающая активность катализатора повышается, если его структура является бидисперсной, за счет более высокой степени использования внутренней поверхности зерна и улучшения условий массообмена [3].

Целью данной работы явилось изучение влияния бидисперсной структуры и содержания мезопористых алюмосиликатов с различным соотношением $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ в составе носителя катализатора гидрооблагораживания вакуумного газойля на его структурные и механические свойства.

Все носители были приготовлены методом соэкструзии. В их составе варьировалось соотношение порошков гидроксида алюминия марки Pural SB, оксида алюминия ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), полученного прокаливанием гидроксида алюминия марки Pural SB,

и мезопористых алюмосиликатов с различным соотношением $Al_2O_3:SiO_2$. Носители готовили механическим смешением исходных реагентов с последующим увлажнением, пептизацией и добавлением порообразующего агента. Полученную пасту экструдировали, сушили и прокаливали.

Удельную площадь поверхности, средний радиус пор и распределение пор по диаметрам синтезированных образцов определяли по изотермам адсорбции и десорбции азота на приборе ASAP 2020, а механическую прочность образцов измеряли на тензиметре H5KS марки HOUNSFIELD.

С целью создания бидисперсной структуры в носителе и изучения ее влияния на структурные и механические свойства образца была приготовлена серия образцов носителей (образцы №1-1.2), где в качестве структурообразующих материалов использовали смеси порошков гидроксида алюминия марки Pural SB и $\gamma-Al_2O_3$, полученного прокаливанием гидроксида алюминия марки Pural SB, а также базовый образец носителя, приготовленный полностью из гидроксида алюминия марки Pural SB (таблица 1).

Таблица 1. Составы синтезированных образцов носителей

| № п/п | Наименование образца | Содержание, %масс. | |
|-------|----------------------|--------------------------------|----------|
| | | $\gamma-Al_2O_3$ (из Pural SB) | Pural SB |
| 1 | Образец 1 | - | 100 |
| 2 | Образец 1.1 | 20 | 80 |
| 3 | Образец 1.2 | 30 | 70 |

В таблице 2 приведены структурные и механические свойства приготовленных образцов.

Таблица 2. Структурные и механические свойства образцов носителей

| № п/п | Наименование образца | Удельная поверхность (по БЭТ), m^2/g | Общий объем пор, cm^3/g | Механическая прочность, $kg/гранула$ |
|-------|----------------------|--|---------------------------|--------------------------------------|
| 1 | Образец 1 | 251 | 0,49 | 4,7 |
| 2 | Образец 1.1 | 266 | 0,55 | 2,1 |
| 3 | Образец 1.2 | 250 | 0,51 | 1,4 |

По данным, приведенным в таблице 2, повышение содержания $\gamma-Al_2O_3$ в образцах носителя от 0 до 30 % масс., приводит к линейному снижению механической прочности образцов с 4,7 до 1,4 кг/гранулу. Хотя, для образцов носителя 1 и 1.1 данный показатель остается на достаточно высоком уровне, не менее 2,0 кг/гранулу.

Максимальное значение общего объема пор ($0,55 \text{ см}^3/\text{г}$) и удельной поверхности ($266 \text{ м}^2/\text{г}$) были достигнуты на образце 1.1, содержащем 20% масс. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Из рисунка 1 в интервале диаметров пор от 20 до 150 Å видно, что только в образце носителя 1.1, содержащем 20% масс. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, начинает формироваться бидисперсная структура с максимумами диаметра пор равными 52 и 73 Å. Также, для образцов, содержащих $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, распределение пор по размерам становилось более широким и наблюдалось увеличение среднего диаметра пор от 65 до 84 Å (рисунок 1).

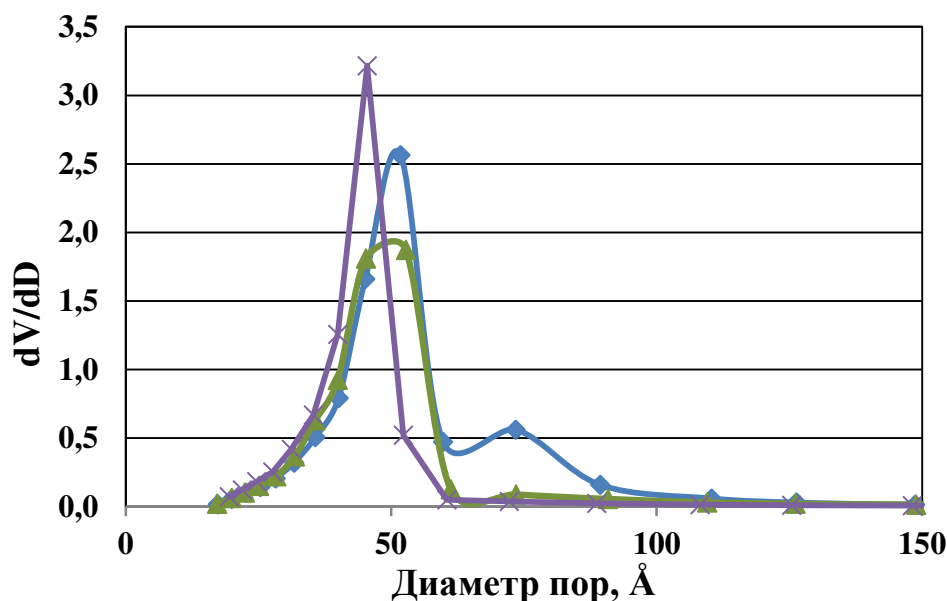


Рис. 1. Дифференциальные кривые распределения объема пор по диаметрам образцов с различным содержанием $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$: \times – образец 1, не содержащий $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; \square – образец 1.1, содержащий 20% масс. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; \blacksquare – образец 1.2, содержащий 30% масс. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Таким образом, при введении 20% масс. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, был получен образец носителя катализатора с бидисперсной структурой и достаточной механической прочностью, что в дальнейшем позволит синтезировать катализатор с высокой каталитической активностью в процессе гидрооблагораживания вакуумного газойля [4].

Для получения носителя с высокоразвитой удельной поверхностью и большим объемом пор были приготовлены две серии образцов носителя катализатора гидрооблагораживания вакуумного газойля [5]. В первой серии образцов носителя (образцы 2.1-2.5) при приготовлении использовался гидроксид алюминия марки Pural SB и мезопористый алюмосиликат 1 ($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2=60:40$). Во второй серии образцов носителя (образцы 3.1-3.5) при приготовлении использовался мезопористый алюмосиликат 2 ($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2=90:10$). Составы синтезированных образцов приведены в таблице 3.

Таблица 3. Составы образцов носителей, содержащих мезопористые алюмосиликаты с различным соотношением $Al_2O_3:SiO_2$

| № п/п | Наименование образца | Содержание, %масс. | | |
|-------|----------------------|--------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| | | Pural SB | Мезопористый алюмосиликат 1 | Мезопористый алюмосиликат 2 |
| 1 | Образец 2.1 | 70 | 30 | - |
| 2 | Образец 2.2 | 60 | 40 | - |
| 3 | Образец 2.3 | 50 | 50 | - |
| 5 | Образец 2.4 | 30 | 70 | - |
| 6 | Образец 2.5 | 20 | 80 | - |
| 7 | Образец 3.1 | 70 | - | 30 |
| 8 | Образец 3.2 | 60 | - | 40 |
| 9 | Образец 3.3 | 50 | - | 50 |
| 10 | Образец 3.4 | 30 | - | 70 |
| 11 | Образец 3.5 | 20 | - | 80 |

В таблице 4 приведены структурные и механические свойства синтезированных образцов.

Таблица 4. Структурные и механические свойства образцов носителя, содержащих мезопористые алюмосиликаты с различным соотношением $Al_2O_3:SiO_2$

| № п/п | Наименование образца | Удельная поверхность (по БЭТ), m^2/g | Общий объем пор, cm^3/g | Механическая прочность, $kg/гранула$ |
|-------|----------------------|--|---------------------------|--------------------------------------|
| 1 | Образец 2.1 | 325 | 0,56 | 3,1 |
| 2 | Образец 2.2 | 338 | 0,68 | 3,2 |
| 3 | Образец 2.3 | 389 | 0,75 | 2,7 |
| 5 | Образец 2.4 | 402 | 1,02 | 2,5 |
| 6 | Образец 2.5 | 471 | 1,04 | 1,7 |
| 7 | Образец 3.1 | 298 | 0,52 | 4,8 |
| 8 | Образец 3.2 | 300 | 0,54 | 4,6 |
| 9 | Образец 3.3 | 310 | 0,57 | 5,5 |
| 10 | Образец 3.4 | 322 | 0,68 | 3,9 |
| 11 | Образец 3.5 | 326 | 0,76 | 2,5 |

По данным таблицы 4, для образцов 2.1-2.5 отмечено линейное увеличение удельной поверхности (от 325 до 471 m^2/g) и общего объема пор (от 0,56 до 1,04 cm^3/g) при незначительное снижение механической прочности образцов носителя.

Для образцов 3.1-3.5 при повышении содержания мезопористого алюмосиликата 2 также происходит увеличение удельной поверхности (от 298 до 326 m^2/g), общего объема пор (от 0,52 до 0,76 cm^3/g) и снижение механической прочности (таблица 4).

Хотя во всех полученных образцах (образцы 2.1-2.5 и 3.1-3.5) наблюдалось снижение механической прочности при добавлении мезопористого алюмосиликата в их состав, тем не менее, данный показатель оставался на достаточно высоком уровне, не менее 2,0 кг/гранулу (кроме образца 2.5), при высоких показателях пористой структуры образцов носителя.

Следовательно, использование мезопористых алюмосиликатов с различным соотношением $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ при приготовлении образцов носителя катализатора гидрооблагораживания вакуумного газойля позволяет увеличить удельную поверхность и общий объем пор носителя.

Таким образом, использование разработанных носителей для приготовления катализатора гидрооблагораживания вакуумного газойля позволит повысить эффективность последнего как по глубине удаления серо- и азотсодержащих соединений, так и селективность по целевому продукту – сырью установок каталитического крекинга.

Литература

1. Leprince P. Conversion processes // Paris: Technip. 2001. V. 3. P. 693.
2. Анчита Х., Спейт Дж. (ред.) Переработка тяжелых нефтей и нефтяных остатков. Гидрогенизационные процессы: пер. с англ. // Под ред. Глаголевой О.Ф. - СПб.: ЦОП «Профессия». 2012. 384 с.
3. Trueba M., Trasatti S.P.. γ -Alumina as support for catalysts: A review of fundamental aspects. // Eur. Journal of Inorganic Chemistry. 2005. V. 2005. № 17. P. 3393-3403.
4. Иванова А.С., Литвак Г.С., Крюкова Г.Н., Цыбуля С.В., Паукштис Е.А. Реальная структура метастабильных форм оксида алюминия. // Кинетика и катализ. 2000.Т. 41. № 1. С. 137-141.
5. Морозова Я.В., Кашкина Е.И., Логинова А.Н., Фадеев В.В. Подходы к приготовлению носителя на основе оксида алюминия для катализаторов гидрооблагораживания вакуумного газойля // Нефтепереработка и нефтехимия. 2017. №3. С. 22–27.

ГИДРООЧИСТКА СМЕСЕВОГО ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ТОВАРНОГО ПРОДУКТА С СОДЕРЖАНИЕМ СЕРЫ ≤ 10 ppm

Настин А.Н., Архипова И.А.

HYDROTREATMENT OF BLENDED DIESEL FUEL FOR PRODUCTION OF COMMERCIAL PRODUCT WITH SULFUR CONTENT BELOW 10 PPM.

ООО «РН-ЦИР»

E-mail: NastinAN@rn-rdc.ru

Развитие нефтеперерабатывающей промышленности требует использования новых технологий, оборудования с целью получения топливных продуктов высокого качества. Одним из самых востребованных процессов является гидроочистка различных дистиллятов. Основными фракциями, подвергаемыми этому процессу и получаемыми на предприятии, являются бензиновая, керосиновая и дизельная. По мере того как все большее количество стран повышает требования в отношении использования дизельного топлива с низким и ультранизким содержанием серы и высоким цетановым числом, перед нефтеперерабатывающей промышленностью встает двойная задача, связанная с соблюдением как никогда жестких технических условий на дизельное топливо при одновременной необходимости производить больше дизельного топлива из низкокачественного сырья [1]. На протяжении последних лет рынок дизеля в РФ интенсивно развивается. Некоторый спад в развитии рынка был замечен лишь в 2015 г. В мире же потребление дизеля неуклонно растет в связи с развитием производства и резким падением цен на нефть.

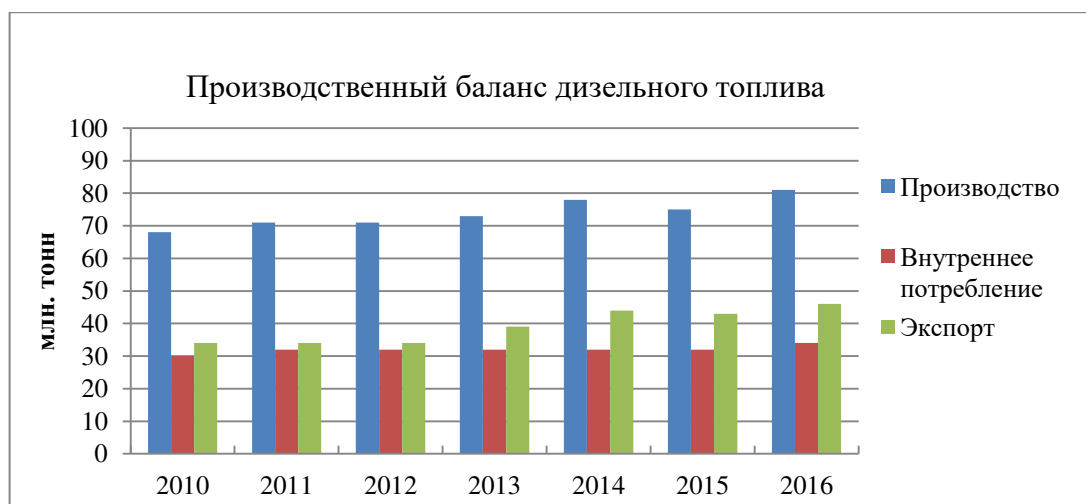


Рис. 1. Производственный баланс дизельного топлива в РФ

Отечественные НПЗ осваивают новые технологии, такие как гидрокрекинг, гидроизомеризация, FCC, непрерывный риформинг, которые разрабатываются за пределами России. Такая тенденция ведет к увеличению зависимости собственных

технологий и разработок от зарубежных производителей. В последние годы отечественная нефтяная промышленность находится под давлением многих экономических санкций, что затрудняет сотрудничество с зарубежными предприятиями и требует активного импортозамещения в сфере развития собственных процессов.

Смесевые дизельные фракции представляют собой смесь углеводородов с температурой кипения от 180 до 360°C, состоящую из прямогонной дизельной фракции, а также газойлей вторичных процессов, таких как каталитический крекинг, гидрокрекинг, замедленное коксование. На территории РФ требования к дизельному топливу подчиняются техническому регламенту ГОСТ 32511-2013 «Топливо дизельное Евро» (введен в действие с 1 января 2015 г.), согласно которому строго нормируются показатели качества. Массовая доля серы не должна превышать 10 мг/кг (ppm), массовая доля полициклических ароматических углеводородов не должна превышать 8,0 %, цетановое число не менее 51,0, цетановый индекс не менее 46,0, плотность при 15°C 820 - 845 кг/м³ и другие. Все предприятия, входящие в группу ПАО «НК «Роснефть», вырабатывают дизельные топлива согласно этому стандарту (ЕВРО-5).

На нефтеперерабатывающем заводе компоненты дизельного топлива различного качества получают на установках:

- атмосферно-вакуумной перегонки (АВТ);
- каталитического крекинга (КК);
- замедленного коксования (УЗК).

Однако продукты, получаемые в этих процессах, не являются товарными и требуют дальнейшей переработки. Установка АВТ является базовой на нефтеперерабатывающем заводе для получения прямогонных нефтяных фракций: газ (до С₄), бензин, керосин, дизельное топливо и мазут. Содержание серы в этих фракциях достаточно высокое, но все же значительно ниже, чем в продуктах вторичных процессов, а серосодержащие соединения, входящие в состав прямогонных фракций, имеют более высокую реакционную способность. Легкий газойль каталитического крекинга (ЛГКК) и дизельное топливо с установки замедленного коксования (УЗК) не могут быть использованы в качестве компонента товарного дизельного топлива из-за множества недостатков (ЛГКК отличается большими плотностью и количеством полициклических ароматических углеводородов и смол по сравнению с другими видами сырья, дизельная фракция с УЗК отличается высоким йодным числом, что говорит о большом содержании непредельных углеводородов). Для того чтобы эти газойли отвечали требованиям стандартов на соответствующие дизельные топлива, их подвергают гидрогенизационной обработке. В работе [2] отмечено, что

наименее реакционноспособные сернистые соединения относятся к полициклическим ароматическим углеводородам, производство дизельных топлив с содержанием серы ниже 10 мг/кг тесно связано с их гидрированием. Если производить гидроочистку смесового дизельного топлива, состоящего из продуктов прямой перегонки и продуктов вторичных процессов, важным критерием становится подбор оптимального соотношения сырья, а также его качество. Для НПЗ, в состав которого входят такие процессы, как каталитический крекинг и замедленное коксование, предпочтительно использовать смесь, состоящую из 25% вторичного дизельного топлива и 75% прямогонного. В такой смеси самым неблагоприятным сырьем для гидроочистки является легкий газойль каталитического крекинга, свойства которого в зависимости от качества нефти, перерабатываемой на НПЗ, могут изменяться в широком интервале (табл. 1).

Таблица 1. Свойства дизельного топлива с различных установок НПЗ

| Наименование показателя | Метод определения | Значение | | | | |
|--|--------------------|--|--|--|--|--|
| | | НК НПЗ ПДФ | НК НПЗ ЛГУЗК | НК НПЗ ЛГКК | КНПЗ ЛГКК | РНПК ЛГКК |
| Плотность при 20°C, кг/м ³ | ASTM D 4052 | 849 | 880 | 881 | 961 | 964 |
| Содержание серы, % мас. | ASTM D 4294 | 1,03 | 1,65 | 1,35 | 3,09 | 0,139 |
| Содержание азота, ppm | метод Кьельдаля | 147 | 654 | 420 | 440 | 830 |
| Фракционный состав. °C: Температура начала кипения Температура выкипания: – 10% об. – 50% об. – 90% об. – 95% об. Температура конца кипения | ГОСТ Р EN ИСО 3405 | 175,5 231,0 291,0 340,5 355,0 371,0 | 150,5 182,5 249,5 326,5 342,5 360,5 | 145,5 182,5 293,2 356,5 366,0 378,5 | 199,0 234,5 258,0 283,0 302,0 310,0 | 211,5 245,0 278,5 331,5 349,5 351,0 |
| Йодное число, г I ₂ /100 г | ГОСТ 2070-82 | - | 8,7 | 4,5 | 5,0 | 4,4 |
| Содержание непредельных углеводородов, % мас. | | - | 9,5 | 4,9 | 5,4 | 4,8 |

НК НПЗ – Новокуйбышевский НПЗ, КНПЗ – Куйбышевский НПЗ, РНПК – Рязанская нефтеперерабатывающая компания. ПДФ – прямогонная дизельная фракция, ЛГУЗК – легкий газойль с установки замедленного коксования, ЛГКК – легкий газойль с установки каталитического крекинга.

Традиционно для процесса гидроочистки дизельного топлива широко применяются алюмокобальтмолибденовые (АКМ) или алюмоникельмолибденовые (АНМ) катализаторы. Это объясняется их уникальными каталитическими свойствами: ускорять реакции взаимодействия водорода с серо-, азот-, кислородосодержащими соединениями на протяжении долгого времени. Совершенствование катализаторов ведется по двум направлениям: регулирование пористой структуры носителя и модифицирование активной фазы (вольфрам, бор, фосфор) [5,6].

Создание новых катализаторов представляет собой сложную задачу, так как подбор входящих в него компонентов должен соответствовать условиям проведения технологического процесса. Современный катализатор представляет собой систему, состоящую из трех групп компонентов, функции которых различны: активных компонентов (АК), структурообразующих компонентов (СОК) и модификаторов (М) (рис. 2). АК - соединения молибдена, стабильные в условиях катализа (сульфиды, оксиды, оксисульфиды), промотированные кобальтом или никелем; СОК - вещества, которые могут быть получены в виде прочных гранул с развитой пористой структурой, включающей АК и М; М - вещества неактивные, неспособные играть роль СОК или АК, но улучшающие качество катализаторов:

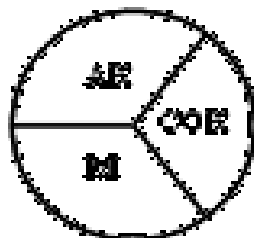


Рисунок 2. Групповой состав катализаторов гидропереработки

На сегодняшний день имеется два основных способа приготовления катализатора: созкструзия (когда все компоненты вносятся на стадии формирования гранул), пропитка (когда все компоненты вводятся из соответствующих растворов на готовый носитель).

Как видно из табл. 1, сырье для процесса гидроочистки может сильно варьироваться по ключевым параметрам, что усложняет их совместную переработку и требует разработки гибких катализаторов для разных технологических режимов.

Таким образом, в случае переработки смесового сырья катализатор должен быть подобран не только под возможности технологической установки, но и под

углеводородный состав, а также структурно-групповой состав сернистых соединений. При переработке сырья, содержащего более 25% вторичных продуктов, требуется разработка эффективного катализатора, позволяющего получить дизельное топливо с содержанием серы ≤ 10 ppm в течение длительного межрегенерационного цикла.

Литература

1. Капустин В.М., Гуреев А.А. Технология переработки нефти. Часть вторая. Деструктивные процессы. – М.: КолосС, 2007. – 334 с.
2. Зуйков А.В., кандидатская диссертация «Закономерности гидрирования ароматических соединений смесового сырья при производстве низкосернистых дизельных топлив», г. Москва, 2013 г.
3. Ландау М.В., Нефедов Б.К., Алексеенко Л.Н. Катализаторы на основе молибдена и вольфрама для процессов гидропереработки нефтяного сырья // ЦНИИТЭнефтехим, Серия «Переработка нефти». 1985. 81 с.
4. Ирисова К.Н., Костромина Т.С., Нефедов Б.К. Носители катализаторов гидроочистки на основе активной оксида алюминия // ЦНИИТЭнефтехим, Серия «Переработка нефти». 1983. 49 с.
5. A. L'opez-Ben'itez G. Berhault A. Guevara-Lara, NiMo Catalysts supported on Mn-Al₂O₃ for Dibenzothiophene Hydrodesulfurization Application // Applied Catalysis B: Environmental.2017.V.52.
6. Nabil Al-zagri, Ali Alsalme, Syed F. Adil, Ahmad Alsaleh, Saad G. Alshammari, Saud I. Alresayes, Raja Alotaibi, Mohammed Al-Kinany, Mohammed Rafiq H. Siddiqui, Comparative catalytic evaluation of nickel and cobalt substituted phosphomolybdic acid catalyst supported on silica for hydrodesulfurization of thiophene // Journal of Saudi Chemical Society. 2017.V.9.P. 965-973.

**ГИДРОГЕНИЗАЦИОННАЯ ПЕРЕРАБОТКА ТЯЖЕЛОЙ СМОЛЫ
ПИРОЛИЗА В КОМПОНЕНТЫ МОТОРНЫХ ТОПЛИВ
Иванов С.В.¹, Самойлов В.О.¹, Максимов А.Л.^{1,2}
HYDROCONVERSION OF STEAM PYROLYSIS TAR INTO MOTOR FUEL
COMPONENTS**

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

² *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова*

E-mail: ivanovsv@ips.ac.ru

Ежегодно возрастающие мощности пиролизных производств актуализируют вопрос о путях переработки побочных продуктов, одним из которых является тяжелая смола пиролиза (ТСП). Относительно низкая стоимость этого продукта (сопоставимая со стоимостью котельного топлива) определяет основные направления его утилизации: вовлечение в состав судовых и остаточных топлив, сырья для производства нефтяных вяжущих материалов или технического углерода. Известны также пути переработки тяжелой смолы пиролиза с получением более ценных продуктов: технического нафталина [1] или высококачественных малозольных малосернистых коксов [2].

Температура начала кипения тяжелой смолы обычно лежит в интервале 170-190°C, при этом фракция н.к.-360°C (соответствующая дизельному топливу) может составлять до 70-80% в составе ТСП. Переработка указанной «светлой» фракции тяжелой смолы пиролиза в компоненты моторных топлив представляет интерес в виду дешевизны, невысокого содержания гетероатомных соединений и полного отсутствия парафиновых углеводородов, способных отрицательно влиять на низкотемпературные свойства моторного топлива; особенностями этого сырья является высокое содержание непредельных и би- и полициклических ароматических углеводородов, вследствие чего получение компонента топлива требует глубокой гидрогенизации. Как известно, выход низкокачественных светлых продуктов при коксовании углеводородного сырья снижается при утяжелении фракционного состава исходного сырья коксования; таким образом, фракционирование ТСП и отдельная переработка дистиллятной и остаточной фракций представляются целесообразными.

Результаты исследования состава тяжелой смолы пиролиза, полученной с установки пиролиза смеси газообразного сырья и прямогонного бензина, методом ГХ-МС показали, что основными компонентами являются ароматические и нафтеноароматические углеводороды: метилиндены, нафталин и его метил- и диметилпроизводные, бифенил и конденсированные трициклические углеводороды: флуорен, аценафтен, антрацен, фенантрен, что в целом соотносится с литературными данными [3,4]. Путем вакуумной дистилляции (температура окончания отбора 170°C/4

мм.рт.ст.) была выделена фракция ТСП, выход которой составил около 53-55% масс. Содержание серы в дистиллятной фракции было ниже, чем в исходной ТСП (198-220 м.д. и 325 м.д., соответственно), а основными компонентами были метилиндены, нафталин, метилнафталины и бифенил.

Полученная дистиллятная фракция ($d_4^{20} = 1,016$ кг/дм³) была подвергнута гидрооблагораживанию с использованием проточной лабораторной установки в следующих условиях: $T = 320-360^\circ\text{C}$, $p(\text{H}_2) = 3-6$ МПа, объемная скорость подачи сырья $0,5-2,0$ ч⁻¹, соотношение $\text{H}_2/\text{сырьё} = 500-2000$ нм³/м³. Были определены основные закономерности влияния оперативных параметров на степень гидрообессеривания и деароматизации сырья, а также найден катализатор, обеспечивающий глубокую гидроочистку дистиллятной фракции ТСП в стандартных для этого процесса условиях; описан химизм превращений компонентов сырья в процессе переработки. Параллельно с удалением серосодержащих соединений происходило практически полное гидрирование нафталина и инденов в тетралин и инданы, соответственно. В результате была получена фракция ($d_4^{20} = 0,964$ кг/дм³), выкипающая в интервале $180-280^\circ\text{C}$ с содержанием серы менее 10 м.д.; конверсия нафталина в тетралин при этом составила 95%.

Работа выполняется при финансовой поддержке Минобрнауки России (уникальный идентификатор прикладных научных исследований и экспериментальных разработок RFMEFI60716X0155).

В работе использовано оборудование Центра коллективного пользования «Новые нефтехимические процессы, полимерные композиты и адгезивы».

Литература

1. Кузнецова Т.А., Фереферов М.Ю. Вестник АНГТУ. 2017. № 11. С. 90.
2. Нешев А.В., Фаткуллин М.Р., Харько Я.А. Нефтепереработка и нефтехимия. 2012. №12. С. 26.
3. Лебедева М.А., Колесник В.Д., Машуков В.И., Егоров А.В. Известия Томского Политехнического Университета. 2010. № 316. С. 102.
4. Лебедева М.А., Машуков В.И., Головкин А.К. Химия в интересах устойчивого развития. 2012. № 20. С 633.

**КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ УПОРЯДОЧЕННЫХ МЕЗОПОРИСТЫХ
АЛЮМОСИЛИКАТОВ ДЛЯ ГИДРИРОВАНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ И
СЕРООРГАНИЧЕСКИХ СУБСТРАТОВ**

**Вутолкина А.В.¹, Занина А.В.¹, Махмутов Д.Ф.¹, Глотов А.П.², Максимов А.Л.^{1,3},
Караханов Э.А.¹**

**CATALYSTS BASED ON ORDERED MESOPOROUS ALUMINOSILICATES FOR
HYDROGENATION OF AROMATIC AND ORGANOSULFUR COMPOUNDS**

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

² *Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина, Москва*

³ *Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва*

*E-mail: annavutolkina@mail.ru

Важнейшие промышленные гидропроцессы, такие как гидрокрекинг, гидроочистка, гидрирование, проводятся, как правило, при высоких давлениях водорода. Одним из перспективных способов получения водорода *in situ* является реакция водяного сдвига [1]. Существенно, что катализаторами данной реакции выступают соединения переходных металлов VI группы (молибден, вольфрам), являющиеся, вместе с тем, основными компонентами большинства катализаторов гидропроцессов [2]. Традиционные катализаторы на основе цеолитов и оксида алюминия имеют ряд недостатков: диффузионные ограничения, повышенное коксообразование, быстрая дезактивация. На наш взгляд, перспективными носителями катализаторов гидрирования и гидроочистки могут стать мезопористые алюмосиликаты – крупнопористые аналоги цеолитов – Al-MCM-41 и Al-HMS. Благодаря наличию в структуре Бренstedовских кислотных центров, большой удельной площади поверхности и размеру пор обеспечивается высокая адсорбционная емкость катализаторов на основе таких материалов по отношению к сернистым соединениям [3], содержащимся в сырье, в результате чего достигается высокая скорость реакций гидродесульфуризации.

В работе были синтезированы упорядоченные мезопористые алюмосиликаты типа Al-MCM-41 и Al-HMS с соотношением Si/Al=10, 20 и биметаллические Ni-Mo-сульфидные катализаторы на их основе. Структура полученных материалов и катализаторов была подтверждена методами ПЭМ и РФЭС, а их кислотность и текстурные характеристики установлены с помощью ТПД NH₃ и низкотемпературной адсорбции/десорбции азота.

Установлено, что Ni-Mo-сульфидные катализаторы на основе упорядоченных мезопористых алюмосиликатов активны в гидрировании 1- и 2-метилнафталинов, дибензотиофена в системе CO/H₂O в диапазоне температур 340-400°C и давлении CO 3 МПа при соотношении CO/H₂O=1,5-2,0.

Изучено влияние температуры, давления монооксида углерода, соотношения $\text{CO}/\text{H}_2\text{O}$ на гидрирующую и гидрообессеривающую активность катализаторов

Показано, что наибольшую активность в гидрировании проявляют катализаторы на основе Al-HMS, в гидрообессеривании – образцы с использованием Al-MCM-41 в качестве носителя.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-38-00593.

Литература

1. M. Laniecki, W. Zmierczak. Zeolites. 1991. Vol. 11, P. 18.
2. E. A. Karakhanov, A. V. Vutolkina et al. Chemistry and Technology of Fuels and Oils. 2017. Vol. 52, no. 6. P. 638.
3. E. A. Karakhanov, A.P. Glotov et al. Catalytic cracking additives based on mesoporous MCM-41 for sulfur removal. Fuel Processing Technology. 2016. Vol. 153. P 50.

**ГИДРИРОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА
НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ РУТЕНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ
Чудаков Я.А., Глотов А.П., Стыщенко В.Д., Гушин П.А., Винокуров В.А.
HYDROGENATION OF AROMATIC COMPOUNDS USING RUTHENIUM
NANOSTRUCTURED CATALYSTS**

*Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина,
Москва*

E-mail: chudakov.yaroslav@gmail.com

Перспективными носителями для катализаторов гидрирования ароматических соединений являются природные минералы, в частности галлуазит, который представляет собой алюмосиликатные нанотрубки [1]. К его отличительным особенностям стоит отнести наличие упорядоченной мезо-структуры, высокую механическую прочность и термостабильность в совокупности с низкой себестоимостью добычи [2].

В работе были синтезированы рутениевые катализаторы на основе алюмосиликатных нанотрубок галлуазита (Ru/Halloysite). Все катализаторы Ru/Halloysite получены методом микроволнового синтеза с использованием водного раствора RuCl_3 с последующим восстановлением боргидридом натрия до металлического Ru. Образцы были охарактеризованы методами низкотемпературной адсорбции/десорбции азота. Содержание активного компонента определяли по совокупности результатов, полученных с помощью методов рентгенофлуоресцентной спектроскопии и ТПВ водорода. По данным просвечивающей электронной микроскопии, на поверхности и внутри галлуазитных трубок образуются наночастицы рутения размером 1,5 - 2 нм. Согласно данным РФЭС, рутениевые наночастицы находятся, преимущественно, в нуль-валентном состоянии.

Каталитическое гидрирование ароматических углеводородов (бензол, толуол) проводили в мультиреакторной установке Parr 5000 Multiple Reactor System под давлением водорода 15-50 атм при температуре 80 оС. Все катализаторы на основе галлуазита показали высокую активность в реакции гидрирования толуола и бензола. Показано, что при TOF 4167 ч⁻¹ (толуол) и 1034 ч⁻¹ (бензол), наблюдается количественная конверсия ароматических субстратов при селективности по метилциклогексану -100 % и циклогексану -100 % соответственно. Установлено, что в присутствии воды скорость гидрирования снижается в 5 (для бензола) и в 10 раз для толуола. Найдено, что порядок реакции по толуолу близок к нулевому, а при гидрировании бензола наблюдается дробный порядок. В присутствии воды дробный порядок наблюдается для обоих субстратов. Предполагается, что различия в

реакционной способности обусловлены в основном адсорбционной способностью углеводородов, которая максимальна для чистого толуола и значительно снижается в присутствии воды.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (Грант № 14.Z50.31.0035).

Литература

1. V. Vinokurov, A. Glotov, Y. Chudakov, A. Stavitskaya, E. Ivanov, P. Gushchin, A. Zolotukhina, A. Maximov, E. Karakhanov, Y. Lvov, *Indust. & Engin. Chem. Research*. 2017. Vol.56. P. 14043-14052.
2. Y. Lvov, W.C. Wang, L.Q. Zhang, R. Fakhrullin, *Advanced Materials*. 2016. Vol. 28. P. 1227.

**ИЗВЛЕЧЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ МОЛИБДЕНА ИЗ ОСТАТКА
ГИДРОКОНВЕРСИИ ТЯЖЕЛОГО НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ**
Висалиев М.Я., Кадиев Х.М., Зекель Л.А., Кадиева М.Х., Дандаев А.У.
**EXTRACTION OF MOLYBDENUM COMPOUNDS FROM RESIDUE AFTER
HYDROCONVERSION OF HEAVY OIL FEEDSTOCKS**

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

E-mail: visaliev@ips.ac.ru

При переработке тяжелых видов нефтяного сырья (тяжелых нефтей, природных битумов, остатков дистилляции нефти) установлена высокая эффективность использования ультрадисперсных катализаторов, представляющих собой суспензию наноразмерных частиц MoS_2 [1]. Несмотря на то, что расход катализатора обычно не превышает 0,02-0,1 % от массы сырья, учитывая относительно высокую стоимость соединений молибдена, использование таких катализаторов вызывает необходимость разработки специальных методов их регенерации из продуктов переработки тяжелого нефтяного сырья.

Применение термических методов для регенерации молибденового катализатора из остатка гидроконверсии не целесообразно, поскольку приводит к потере части органического сырья и создает экологические проблемы, обусловленные необходимостью очистки дымовых газов от соединений серы и азота. Кроме того, необходимо создание системы улавливания высокодисперсных частиц соединений молибдена и соединений других металлов, содержащихся в остатке гидроконверсии [2, 3].

Для исследований использовали твердый продукт, выделенный методом фильтрации из остатка гидроконверсии гудрона. Твердый продукт представлял собой высокодисперсный порошок, содержащий 19,8 % молибдена в форме MoS_2 . Выщелачивание молибдена проводили с использованием кислотных реагентов в стеклянном термостатированном реакторе с перемешивающим устройством.

Полученную суспензию подвергали фильтрации, остаток на фильтре промывали несколько раз сначала 25% водным раствором аммиака, а после – дистиллированной водой. Полученный остаток после сушки анализировали на содержание Мо. Степень извлечения Мо (S, %) определяли по соотношению:

$$S = ((C_1 - C_2)/C_1) \cdot 100$$

где C_1 и C_2 – соответственно количество Мо (г) во взятой исходной навеске и полученном остатке после сушки.

Как

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

Таблица 1. Степень извлечения соединений Мо в зависимости от состава обрабатываемого раствора и длительности выщелачивания ($T/J = 1/5$; $T = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$)

| Состав раствора | Длительность обработки, ч | | | | | |
|--|---------------------------|------|------|------|------|------|
| | 2 | 4 | 8 | 12 | 16 | 20 |
| | Извлечение Мо, % | | | | | |
| HNO ₃ (содержание, 850 г/л) | 23.7 | 27.4 | 49.1 | 75.0 | 82.8 | 83.9 |
| HNO ₃ /H ₂ SO ₄ (содержание, г/л: 300/200) | 19.5 | 23.0 | 47.3 | 77.1 | 85.6 | 88.9 |
| HNO ₃ /H ₂ SO ₄ (содержание, г/л: 500/100) | 25.8 | 29.1 | 54.5 | 78.2 | 84.3 | 86.5 |
| HNO ₃ /H ₂ SO ₄ (содержание, г/л: 500/200) | 48.8 | 57.3 | 67.1 | 90.3 | 90.6 | 91.2 |
| HNO ₃ /H ₂ SO ₄ (содержание, г/л: 650/200) | 88.5 | 93.8 | 94.9 | 95.2 | 95.2 | 95.4 |
| HNO ₃ /H ₂ SO ₄ (содержание, г/л: 800/200) | 94.6 | 98.8 | 99.0 | 99.3 | 99.5 | 99.5 |

Как видно из табл. 1 исследованные растворы окислителей характеризуются высокой активностью в реакциях окисления MoS₂ и перевода молибдена в раствор. Наибольшая степень извлечения Мо (> 99.5 %) достигается при использовании в качестве окислителя смесового раствора окислителя, содержащего 800 г/л HNO₃ и 200 г/л H₂SO₄ при длительности обработки 16 - 20 ч.

Согласно литературным данным [4, 5] окисление MoS₂ азотной кислотой сопровождается с образованием нерастворимой в воде молибденовой кислоты (H₂MoO₄), согласно реакции (1). H₂MoO₄ выпадает в осадок, тем самым ингибируя процесс окисления оставшегося количества MoS₂. Это приводит к снижению извлечения молибдена. При добавлении к азотной кислоте H₂SO₄ повышается концентрация сульфат-ионов в растворе и образуются растворимые в воде анионные комплексы [MoO₂(SO₄)₂]²⁻ - реакция (2). Это позволяет повысить извлечение молибдена в раствор.



Согласно полученным данным (рис. 1 и 2), окисление MoS_2 и извлечение Mo в раствор также зависят от температуры и расхода (соотношение Т/Ж) кислот.

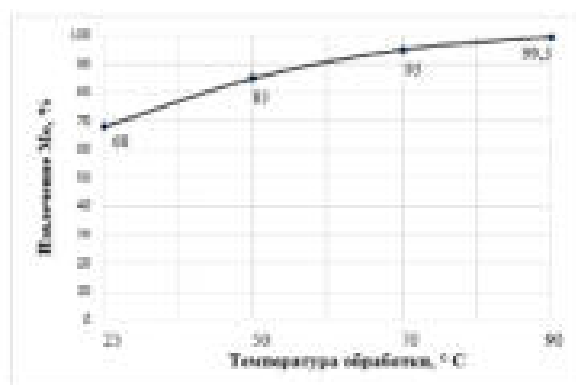


Рис. 1. Степень извлечения Mo в зависимости от температуры обработки (Т/Ж = 1/5; t = 4 ч.)

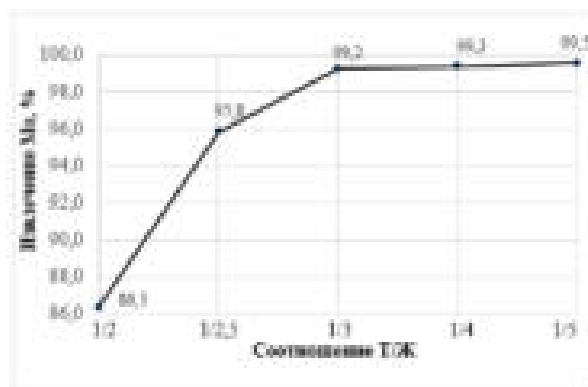
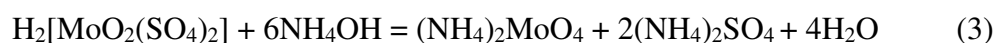


Рис. 2. Степень извлечения Mo в зависимости от значения Т/Ж (Т = 90 °C; t = 4 ч.)

Практически полное извлечение Mo (99.5 %) достигается при температуре 90 °C (рис. 1). При снижении расхода кислоты до соотношения Т/Ж = 1/3 степень извлечения Mo практически не меняется и составляет 99.2 % (рис. 2).

Для регенерации прекурсора катализатора – парамолибдата аммония, используемого в процессе гидроконверсии, полученный кислый раствор нейтрализуют водным раствором аммиака. В результате нейтрализации образуется парамолибдат аммония согласно реакции (3):



Таким образом, в результате выполненных исследований показано, что кислотное выщелачивание позволяет практически полностью извлечь соединения молибдена, присутствующие в остатке гидроконверсии. После нейтрализации кислых растворов аммиаком образуется водный раствор парамолибдата аммония, который возвращается в качестве прекурсора катализатора в процесс гидроконверсии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России, уникальный идентификатор проекта: RFMEFI60716X0148.

Литература

1. Хаджиев С. Н., Кадиев Х. М., Кадиева М. Х. // Нефтехимия. 2014. Т. 54. № 5. С. 327–351.
2. Хаджиев С.Н., Кадиев Х.М., Висалиев М.Я., Гюльмалиев А.М., Шпирт М.Я., Некипелов В.М. // ХТТ. 2015. № 6. С. 23 – 27.
3. Хаджиев С.Н., Шпирт М.Я. Микроэлементы в нефтях и продуктах их переработки. Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН. – М.: Наука. 2012. 222 с.
4. Khoshnevisan A., Yoozbashizadeh H, Mozammel M., Sadrnezhad S. K. Kinetics of pressure oxidative leaching of molybdenite concentrate by nitric acid // Hydrometallurgy. 2012, 52–57 p.
5. Зеликман А.Н. Молибден. М.: Metallurgy, 1970.

**СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНЫХ ВОЛЬФРАМОСОДЕРЖАЩИХ ЧАСТИЦ
МИКРОЭМУЛЬСИОННЫМ МЕТОДОМ**

Ромазанова Д.А.^{1,2}, Абрамова Д.С.^{1,2}, Дементьев К.И.¹, Хаджиев С.Н.¹

**SYNTHESIS OF NANOSIZED TUNGSTEN CONTAINING PARTICLES BY
MICROEMULSION METHOD**

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

² *МГУ им. М.В. Ломоносова*

E-mail: romazanova@ips.ac.ru

В последние годы наблюдается повышенный интерес к наноразмерным дихалькогенидам переходных металлов, в частности, к получению и исследованию физико-химических свойств наноразмерного дисульфида вольфрама WS_2 - добавки, используемой в качестве гидрирующего компонента катализаторов гидрооблагораживания, ультрадисперсных катализаторов гидроконверсии углей и тяжелых нефтяных остатков. Наиболее оптимальным методом получения наноразмерного дисульфида вольфрама является синтез *in situ* из микроэмульсий путем термолиза прекурсора.

В процессе работы проведены экспериментальные исследования методов получения стабильных металлсодержащих эмульсий различного состава, изучен их термолиз. В качестве исходного прекурсора применялся паравольфрамат аммония $(NH_4)_2WO_4$, источником серы служил сульфид аммония $(NH_4)_2S$. Для выявления оптимальных параметров эмульсии осуществлялся подбор эмульгатора, его концентрации, соотношения паравольфрамата аммония и воды. Стабильность изучалась методом динамического светорассеяния (ДРС). Далее эмульсии подвергались термической обработке, после чего полученные дисперсии, содержащие наноразмерные вольфрамсодержащие частицы, были изучены с помощью просвечивающей электронной микроскопии и методом рентгенофазового анализа.

В результате работы получены стабильные вольфрамсодержащие микроэмульсии с размером частиц дисперсной фазы менее 70 нм. Стабилизация микроэмульсий осуществлялась с помощью композиции ПАВ, включающей в себя эмульгаторы типа SPAN-80 и TWEEN-80. Концентрация ПАВ составляла 3%, концентрация вольфрама – 200-700 ppm в расчете на эмульсию.

Термическую обработку эмульсии оптимального состава проходили при температурах от 200 °С до 560 °С. Средний размер твердых частиц в дисперсиях, полученных в температурном диапазоне 200-400 °С, составляет порядка 200-250 нм, при этом распределение размеров становится уже с ростом температуры. При достижении

температуры термолиза значения 560 °С в полученной дисперсии преобладают значительно укрупненные частицы со средним размером 700 нм.

Полученные дисперсии были изучены с помощью просвечивающей электронной микроскопии. Частицы дисперсной фазы сульфидов имеют тонкую структуру и состоят из более мелких частиц (10-20 нм). Рентгенограмма W-содержащей дисперсии показала наличие как сульфида вольфрама, так и триоксида. По всей видимости, в условиях термолиза сульфидирование вольфрама протекает не до конца.

Таким образом, синтезированы ультрадисперсные вольфрамсодержащие системы, которые могут быть применены как катализаторы гидрирования и крекинга углеводородов в условиях наногетерогенного катализа.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИИХС РАН и при частичной финансовой поддержке Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере по программе «УМНИК» по теме «Разработка метода получения цеолитных катализаторов, обладающих гидрирующей функцией» в рамках договора № 8805ГУ/2015 от 2015 г.

**СИНТЕЗ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ СУСПЕНЗИЙ НАНОЧАСТИЦ
МОЛИБДЕНСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРОКОНВЕРСИИ
МЕТОДОМ ОБРАЩЕННЫХ ЭМУЛЬСИЙ**

Кадиев Х.М., Кадиева М.Х., Зекель Л.А., Эрман Е.С., Хаджиев С.Н.
**SYNTHESIS OF CONCENTRATED SUSPENSIONS WITH NANOPARTICLES OF
MOLYBDENUM-BASED HYDROCONVERSION CATALYSTS
THROUGH REVERSE EMULSIONS**

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН

E-mail: mkadieva@ips.ac.ru

Одним из наиболее актуальных направлений развития процессов глубокой переработки тяжелого углеводородного сырья является каталитическая гидрогенизационная переработка и, в частности, гидроконверсия [1-2]. Особое место среди катализаторов гидрогенизационных процессов занимают синтезируемые и применяемые в форме дисперсии в среде перерабатываемого сырья каталитические частицы [3-6]. Такие катализаторы характеризуются высокой концентрацией активных центров на поверхности, максимально доступных для участвующих в реакции макромолекул тяжелого углеводородного сырья.

Для синтеза каталитически активных сульфидных форм в качестве прекурсоров применяют водорастворимые соли металлов - молибдена, вольфрама, никеля, кобальта, железа, алюминия и пр. Оптимальными исходными системами для формирования суспензий наноразмерных частиц сульфидов металлов в углеводородных средах служат обращенные эмульсии. В результате поочередно протекающих процессов испарения воды, восстановления частиц прекурсора водородом и их сульфидирования серосодержащими компонентами и сероводородом, происходит формирования частиц катализаторов из капель эмульсии [4-5, 7-8].

Одним из важнейших критериев для получения дисперсий наночастиц с заданными свойствами по методу обращенных эмульсий является состав и свойства начальных систем [4]. В задачи исследования входило изучение закономерностей формирования исходных обращенных эмульсий с водной фазой, содержащей, в частности, прекурсоры катализаторов.

Наиболее эффективными стабилизаторами обращенных эмульсий в условиях исследования являются неионогенные ПАВ (Спан 80, Спан 80+Твин 80 (ГЛБ=5.9)). Эффективность ПАВ и асфальтенов в стабилизации эмульсий *вода/[5% масс. ПАВ+(толуол+гептан)]* повышается в ряду: *олеиновая кислота < асфальтены < Спан-80 < Спан-80 + Твин 80* (табл.1).

Диаметр капель эмульсии, получаемой в присутствии асфальтенов, лишь ненамного превышает средний диаметр капель эмульсий, полученных в присутствии синтетических ПАВ, но существенно ниже среднего диаметра капель эмульсии, получаемой в присутствии олеиновой кислоты. Наблюдаемый эффект обусловлен снижением межфазного поверхностного натяжения в системе вода/углеводородная фаза при добавлении асфальтенов.

Таблица 1. Свойства обращенных эмульсий при $C_{\text{водной фазы}} = 2 \text{ мас. \%}$ и $C_{\text{ПАВ}} = 5 \text{ мас. \%}$

| ПАВ | Средний диаметр капель, нм | Индекс полидисперсности | Площадь поверхности раздела фаз, м ² /г |
|---|----------------------------|-------------------------|--|
| <i>Система вода/[толуол+гептан]</i> | | | |
| Олеиновая кислота | 2310 | 0.24 | 0.063 |
| Спан 80 | 189 | 0.23 | 0.63 |
| Спан 80 + Твин 80 | 159 | 0.51 | 0.75 |
| Асфальтены | 309 | 0.57 | 0.39 |
| <i>Система раствор (NH₄)₆Mo₇O₂₄/[толуол+гептан]</i> | | | |
| Олеиновая кислота | 2099 | 0.5 | 0.042 |
| Спан 80 | 142 | 0.3 | 0.62 |
| Спан 80 + Твин 80 | 127 | 0.24 | 0.69 |
| Асфальтены | 248 | 0.72 | 0.36 |

Дисперсный состав эмульсий и их устойчивость зависят от природы и количества прекурсора, вводимого в водную фазу. Обращенные эмульсии, стабилизированные асфальтенами, характеризуются высокой «емкостью» по солюбилизированному раствору прекурсора. Максимальное количество солюбилизированного раствора (NH₄)₆Mo₇O₂₄ может достигать 55 мас. % (в расчете на эмульсию) при содержании асфальтенов в углеводородной фазе не менее 5 мас. %. Стабилизированные асфальтенами эмульсии с прекурсорами катализаторов гидроконверсии служат оптимальными исходными системами для формирования высокодисперсных катализаторов гидроконверсии с максимально возможным содержанием катализатора в объеме углеводородной фазы. Так, на базе обращенных эмульсий *раствор (NH₄)₆Mo₇O₂₄/вакуумный остаток дистилляции нефти* получены опытные образцы суспензий наноразмерных частиц катализатора с содержанием активного компонента до 8,0 мас. % и средним диаметром частиц не более 283 нм.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России, уникальный идентификатор проекта: RFMEFI60716X0148.

Литература

1. Хаджиев С.Н. // Наногетерогенный катализ. 2016. Т. 1. № 1. С. 3 [Petrol. Chem. 2016. V. 56. № 6. P. 465]
2. Maity K., Perez V. H., J. and Rana Mohan S. // Energy & Fuels. 2007. V. 21. P. 636
3. Cyr T., Lewkowicz L., Ozum B., Lott R.K., Lee L.K. // Patent. 5578197. U.S. 1996.
4. Khadzhiev S.N., Khadiev Kh.M., Yampolskaya G.P., Khadieva M.Kh. // Adv. Colloid and Interface Science. 2013. V. 197–198. P. 132.
5. Кадиев Х.М., Хаджиев С.Н. // Патент РФ 2400525. Декабрь 2008.
6. Del Bianco A., Panariti N., Carlo S. Di, Beltrame P. L., and Carniti P. // Energy & Fuels. 1994. V.8. P.593.
7. Li Y., Wang J., Jiang L., Zhang Z., Liu J., Ren S., Zhao B., Jia Y. // Patent. 6004454 U.S. 1999.
8. Shen R., Zhao H., Liu C., Que G. // Pet. Process. Petrochem. 1998. V. 29 (11). P. 10.

**ГИДРИРОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ НА
КАТАЛИЗАТОРАХ, СОДЕРЖАЩИХ МЕЗОПОРИСТЫЕ АЛЮМОСИЛИКАТЫ**
Наранов Е.Р.^{1,2}, Максимов А.Л.^{1,2}
**HYDROGENATION OF AROMATICS OVER PT-PD CATALYSTS CONTAINING
MESOPOROUS ALUMINOSILICA**

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

E-mail: naranov@ips.ac.ru

² *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва*

В последнее десятилетие в мире наблюдается тенденция ужесточения требований, предъявляемых к качеству моторных топлив. Так, в дизельных топливах резко ограничивается содержание ароматических и сернистых соединений. Это связано с тем, что повышенное содержание ароматических углеводородов ухудшает экологические и технические свойства топлив: увеличивается склонность к нагарообразованию, повышаются выбросы твердых частиц. Кроме того, ароматические соединения обладают высокой токсичностью. Основным продуктом сгорания сернистых соединений в двигателях является диоксид серы. Поэтому в нефтепереработке все большее значение приобретают такие процессы, как гидроочистка и гидродеароматизация. В их основе лежит реакция гидрирования: в присутствии гетерогенных катализаторов ароматические углеводороды превращаются в нафтены, а сера удаляется из системы в виде легколетучего сероводорода.

Получение дизельных топлив с содержанием ароматических соединений менее 10-15% и ультранизким содержанием серы возможно только с использованием катализаторов, содержащих благородные металлы, что связано с термодинамическими ограничениями реакции гидрирования. Однако такие катализаторы быстро дезактивируются соединениями серы, содержащимися в сырье. Поэтому в настоящее время для получения высококачественных дизельных топлив применяются двухстадийные процессы:

- на первой стадии используются сульфидные Al-Ni-Mo или Al-Ni-W катализаторы, в присутствии которых при 340-380°C и давлении до 70 атм. содержание серы снижается до 30-100 ppm, а ароматических соединений - до 20-30 масс.% в зависимости от условий процесса;

- на второй стадии при 260-280°C содержание ароматических соединений снижается до уровня менее 10 масс.%, а серы – до 5-10 ppm. В качестве катализаторов на этой стадии используются системы Pt-Pd/цеолит/ γ -Al₂O₃, эффективность которых в большой степени зависит от свойств носителя.

В настоящей работе была поставлена задача повышения селективности катализаторов гидрирования оптимизацией свойств носителя. Разработаны методики приготовления нанесенных Ni-W и Pt-Pd катализаторов, носителями которых служат композиции Al-SBA-15/ γ -Al₂O₃, где Al-SBA-15 – мезопористые алюмосиликаты с различным соотношением Si/Al. Катализаторы охарактеризованы следующими физико-химическими методами: атомно-абсорбционная спектроскопия, низкотемпературная адсорбция-десорбция азота, термопрограммируемая десорбция NH₃, дифракция рентгеновских лучей на малых углах, просвечивающая электронная микроскопия, твердотельный ЯМР ²⁷Al и ²⁹Si, рентгенофотоэлектронная спектроскопия. Для исследования гидродеароматизации и обессеривания модельных смесей и дизельных фракций создана лабораторная проточная установка и разработана методика проведения опытов в условиях, близких к промышленным. Проведена оптимизация условий тестирования образцов в стационарном режиме (автоклаве).

Проведены эксперименты по гидрированию, моделирующие первую и вторую ступени деароматизации. В качестве модельных смесей использовали растворы, содержащие 4-6% ароматического соединения - нафталина, тетралина, 1-метилнафталина и 100-500 ppm бензотиофена. В качестве растворителя использовали н-гептан. Также в качестве сырья для изучения гидрирования использовали смесь н-гептан-толуол-нафталин-бензотиофен и прямогонные дизельные фракции. Состав продуктов определяли методами ГЖХ и хроматомасс-спектрометрии; содержание серы в исходных смесях и продуктах реакции - флуоресцентным методом.

Литература

1. Naranov E.R., Badeeva A.S., Sadovnikov A.A., Kardashev S.V., Maksimov A.L., Lysenko S.V., Vinokurov V.A., Karakhanov E.A. // *Petroleum Chemistry*, 2016, V. 56, №7, P. 599-606
2. Naranov E.R., Sadovnikov A.A., Golubev O.V., Maksimov A.L., Lysenko S.V., Egazaryants S.V., Karakhanov E.A. // *Oil and Gas Technologies*, 2016, №5, P. 7-10
3. Shirokopoyas S.I., Baranova S.V., Maksimov A.L., Kardashev S.V., Kulikov A.B., Naranov E.R., Vinokurov V.A., Lysenko S.V., Karakhanov E.A. // *Petroleum Chemistry*, 2014, V. 54, №2, P.94-99
4. Rakhmanov E.V., Baranova S.V., Wang Z., Tarakanova A.V., Kardashev S.V., Akopyan A.V., Naranov E.R // *Petroleum Chemistry*, 2014, V. 54, №4, P.318-324

**КРЕКИНГ ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ НА КАТАЛИЗАТОРАХ С
ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПИЛЛАРИРОВАННОГО ЖЕЛЕЗОМ
МОНТМОРИЛЛОНИТА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ЦЕОЛИТОМ HZSM-5 С
РАЗЛИЧНЫМ СИЛИКАТНЫМ МОДУЛЕМ**

Ким О.К., Волкова Л.Д., Закарина Н.А., Нурмаканов Е.Е.

**CRACKING OF VACUUM GASOIL OVER CATALYSTS USING OF THE
MONTMORILLONITE PILLARED BY IRON MODIFIED BY HZSM 5 – ZEOLITE
WITH THE DIFFERENT SILICATE MODULE**

Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского, Алматы

E-mail: kimolya82@mail.ru

При создании катализаторов крекинга тяжёлого и остаточного нефтяного сырья, как известно, широко используют высококремнеземные цеолиты типа ZSM-5 для увеличения выходов легких алкенов [1] для нефтехимического синтеза, увеличения суммарного выхода бензина и легких алкенов (HZSM-5 в смеси с HY-цеолитом) [2]. Применение высоко кремнеземных цеолитов связано с такими их физико-химическими характеристиками как пористость, кислотность и локализация кислотных центров (к.ц.), термическая и гидротермальная стабильность, зависящие от силикатного модуля цеолита. Повышенные кислотность и число микропор найдены были нами ранее для пилларированного железом монтмориллонита(ММ) [3].

Целью работы стало исследование активности в крекинге вакуумного газойля (ВГ) HZSM-5 цеолита с различными силикатными модулями на пилларированном Al-Fe (2.5) монтмориллоните с соотношением Al:Fe=1:2.

Для приготовления катализаторов использовали HZSM-5 с силикатными модулями 38; 50 и 80. Al-Fe(2.5)NaНММ получали последовательным пилларированием H-формы Na-монтмориллонита (NaНММ) гидроксокомплексами Al и Fe с концентрацией гидроксокомплексов 2.5 ммоль Me^{3+} / г ММ.

Катализаторы, содержащие 15% HZSM, готовили методом влажного смешения компонентов с последующим формованием, просушиванием и прокаливанием. Плотность катализатора - 0,82 г/см³. Оценку активности образцов в крекинге вакуумного газойля проводили на установке МАК-10, при температурах 450, 470 и 480⁰С (Si/Al=38), 410, 430 и 450⁰С (Si/Al=50 и 80), массовой скорости подачи сырья 21 час⁻¹ и соотношении катализатор:сырье, равном 3:1. Для характеристики цеолитов и катализаторов на их основе использовали методы БЭТ и электрозондового анализа. Рисунок 1 иллюстрирует активность AlFe(2.5)NaНММ+HZSM-5-цеолитных катализаторов с различными силикатными модулями при 450⁰С и массовой скорости подачи сырья 21 час⁻¹. Наибольший выход бензина 50,3% найден для наиболее широкопористого

цеолита($Si/Al=38$), конверсия сырья при этом составила 91,8%. Увеличение силикатного модуля до 80 приводит к росту выхода газовой фазы, легкого газойля и конверсии сырья.

При повышении температуры крекинга от 430 до 480⁰С на HZSM-5 (38)-содержащем контакте выход бензина уменьшается от 50,3 до 37,0%. Количество образовавшихся газов остается практически неизменным (25,0 , 26,0 и 26,7%). Наблюдается высокая конверсия, которая достигает 91,6 - 99,3%. На HZSM-5 (50) и HZSM-5 (80)-содержащих катализаторах зависимости выхода продуктов крекинга от температуры процесса близки. Максимальные выходы бензина 41,5 и 40,9%, соответствующие модулям 50 и 80, приходятся на температуру 430⁰С. С повышением температуры от 410 до 450⁰С в жидких продуктах растет содержание легкого газойля (ЛГ) от 12,5 и 11,4% до 28,2 и 28,6%, соответственно. Содержание газовой фазы колеблется в интервале 22,1 - 27,4% - для HZSM-5 (50) и 23,8 - 29,4% - для HZSM-5 (80). Максимальная конверсия сырья для HZSM-5 (80) - катализатора составляет 80%.

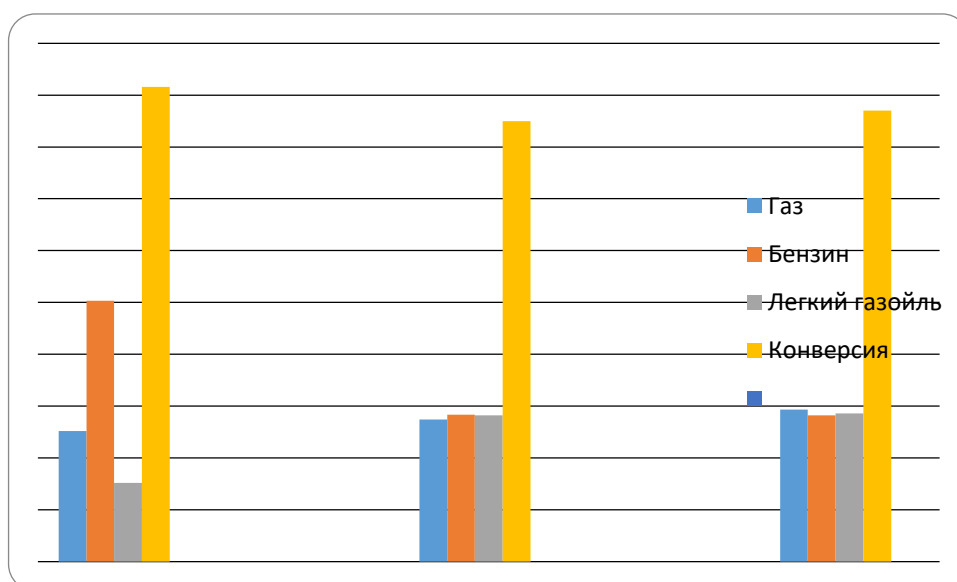


Рис. 1. Зависимость выходов основных продуктов крекинга ВГ(%) от силикатного модуля цеолита в используемом катализаторе Al-Fe(2.5)NaHMM+HZSM-5

Согласно данным литературы [4] увеличение кремнеземного модуля цеолита приводит к уменьшению концентрации к.ц. без изменения их силы, что объясняет, по-видимому, близкие результаты крекинга ВГ в исследованных системах.

В заключении приведены физико-химические характеристики исходных ZSM-5 цеолитов, их кислотных форм и Al-Fe(2.5)NaHMM + HZSM-5 катализаторов на их основе (таблица 1). Показано, что перевод ZSM-5 в H-форму приводит к увеличению удельной поверхности, сокращению числа мезопор. По числу мезопор Al-Fe композитные

катализаторы занимают промежуточное положение между ZSM-5 и HZSM-5 цеолитами, что определяется структурой пилларированного материала.

Таблица 1. Физико-химические характеристики ZSM-5, HZSM-5 и Al-Fe(2.5)NaHMM + HZSM-5

| образец | S, м ² /г | Общий объём пор, см ³ /г | R, Å | Содержание пор, % | |
|------------------------|----------------------|-------------------------------------|-----------|-------------------|-------------|
| | | | | Микро 0-20Å | Мезо 20-80Å |
| ZSM-5 (38) | 350,8 | 0,324 | 12,9-82,9 | 5,6 | 94,4 |
| ZSM-5 (50) | 328,3 | 0,268 | 8,6-87,1 | 4,1 | 95,9 |
| ZSM - 5 (80) | 361,3 | 0,256 | 10-77,4 | 6,5 | 93,5 |
| HZSM-5 (38) | 442,1 | 0,193 | 11,4-67,1 | 54,5 | 45,5 |
| HZSM-5 (50) | 343,5 | 0,205 | 10-77,1 | 15,6 | 84,4 |
| HZSM - 5 (80) | 376,5 | 0,244 | 11,4-74,3 | 56,2 | 43,8 |
| Al-FeNaHMM+HZSM-5 (80) | 177,4 | 0,152 | 8,9-69,4 | 33,8 | 66,2 |
| Al-FeNaHMM+HZSM-5(50) | 156,5 | 0,163 | 8,3-69,4 | 33,6 | 66,4 |
| Al-FeNaHMM+HZSM-5(38) | 157,8 | 0,154 | 9,6-68,9 | 33 | 67 |

Перевод ZSM-5 в H-форму приводит к практически полному удалению натрия. В нанесённом HZSM-5-цеолитном катализаторе на пилларированном монтмориллоните содержание Na составляет - 0,7%.

Для контакта с силикатным модулем 80, на котором отмечено максимальное газообразование, проведено определение состава газовой фазы. Показано, что увеличение температуры приводит к росту выхода сухого газа от 3,9 до 24,8%, этилена от 7,7 до 12,8%. Мало меняется выход пропилена, который составляет 22,5 и 23,3%, соответственно, и суммарный выход C₄-алканов и алкенов. Содержание C₅-углеводородов возрастает от 2,4 до 17,2%. Суммарное содержание C₃-C₄-алкенов в составе газа составляет при 430⁰C 43,9 и 29,2% - при 480⁰C.

Сделан вывод о возможности использования HZSM-5-цеолита в качестве компонента катализатора крекинга ВГ на пилларированном железо-алюминиевом монтмориллоните для комплексного получения бензина и газовой фазы, содержащей значительное количество алкенов.

Работа выполнена за счет средств проекта МОН РК «Создание технологии и катализаторов для производства моторных топлив и легких алкенов каталитическим крекингом тяжелого и остаточного нефтяного сырья».

Литература

1. Доронин В.П., Сорокина Т.П. Российский химический журнал. 2007. Т. 51. № 4. С. 23.
2. Rahimi N., Karimzadeh R. Applied Catalysis A: General. 2011. Vol.398. P. 1.
3. Ким О.К., Волкова Л.Д., Закарина Н.А. Сборник трудов "Актуальные проблемы нефтехимии".2016. С. 148.
4. Клячко А.Л., Мишин И.В. Нефтехимия. 1990. Том 30. № 3. С. 339.

**ВЛИЯНИЕ ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ АМОРФНОГО ГИДРОКСИДА
АЛЮМИНИЯ НА СВОЙСТВА КАТАЛИЗАТОРА
В РЕАКЦИЯХ КИСЛОТНОГО ТИПА**

**Мухамедьярова А.Н., Нестерова О.В., Борецкий К.С., Егорова С.Р.,
Курбангалеева А.З., Ламберов А.А.**

**INFLUENCE OF HYDROTHERMAL TREATMENT OF AMORPHOUS
ALUMINUM HYDROXIDE ON THE CATALYST PROPERTIES IN ACID TYPE
REACTIONS**

*Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казанский (Приволжский) федеральный
университет, Казань
E-mail: anm03@list.ru*

Продукты дегидратации спиртов, а также скелетной изомеризации олефинов являются важнейшими мономерами каучуков и используются во многих процессах нефтехимии. Эти реакции протекают с участием кислотных центров Льюиса катионов алюминия. В качестве катализаторов используют γ - Al_2O_3 с высокой концентрацией льюисовских кислотных центров. Промышленный γ - Al_2O_3 получают путем дегидратации соответствующего гидроксида алюминия псевдобемита [1-3]. Полученный напрямую из псевдобемита алюмооксидный катализатор не обладает достаточной для проведения этих реакций силой кислотных центров Льюиса, поэтому поверхность оксида алюминия модифицируют с целью ее повышения. Одним из способов увеличения силы кислотных центров Льюиса на поверхности оксида алюминия является направленная гидротермальная обработка слабокристаллизованных (псевдобемит) и неокристаллизованных (аморф) форм гидроксида алюминия, которые частично присутствуют в составе промышленных образцов гидроксидов алюминия, получаемых различными методами. Также в ходе гидротермальной обработки происходит интенсивное выделение ионов Na, Fe и др. из катализатора, которые являются каталитическими ядами.

Исследовано влияние ГТО аморфного гидроксида алюминия на свойства получаемого алюмооксидного катализатора для проведения реакций кислотного типа. Аморфный гидроксид алюминия (ГОА) получали термической обработкой $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ при $T=350$ °С в течение 50 мин (скорость нагрева=250 °С/ч) при атмосферном давлении [1]. Гидротермальную обработку (ГТО) проводили в водной суспензии при температуре 110-150 °С в течение 3 ч. Влияние температуры и времени ГТО на фазовый состав продуктов исследовали при исходном значении pH (3,6). Отборы проб проводили в режиме нагрева реактора автоклава через 15 мин после начала и в изотермическом режиме после достижения заданной температуры в течение 0-180 мин

через каждые 30 мин. Продуктом ГТО во всех диапазонах температур является бемит (Бм), идентифицируемый на дифрактограммах характерным набором дифракционных линий, а на кривых ДСК – эндотермическим эффектом с пиком температуры 392-480 °С.

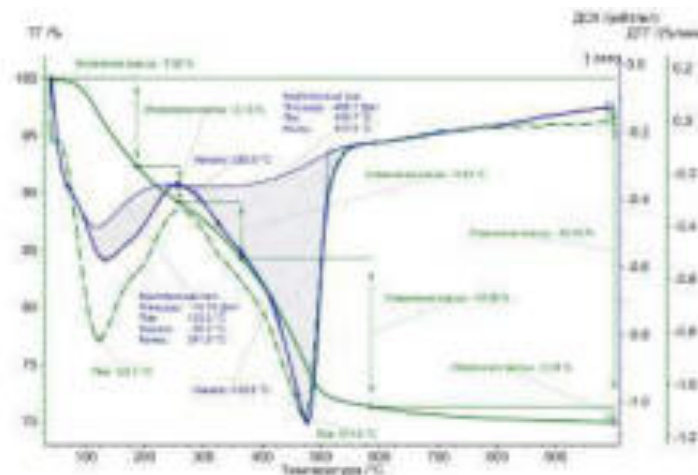


Рис. 1. Результаты ТГ/ДСК/МС анализа продуктов ГТО аморфного ГОА (Т=150 °С и 2,5 ч выдержки температуры)

При увеличении времени и температуры ГТО образца происходит смещение пика температуры эндотермического эффекта, идентифицирующего Бм, в сторону больших температур. Исходя из результатов дифрактограмм образцов с помощью межплоскостного расстояния d , рассчитанного по уравнению Селякова-Шерера, получены значения межслоевой воды (n , моль H_2O на 1 моль Al_2O_3) в структуре Бм [2].

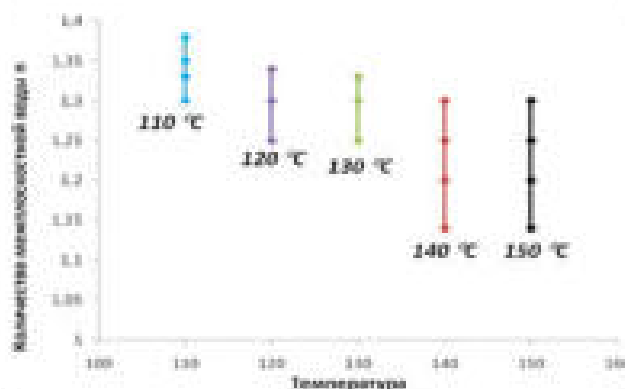


Рис. 2. Зависимости значений межплоскостной воды n продуктов ГТО аморфного ГОА при разных температурах обработки.

Уменьшение n для продуктов ГТО коррелирует с увеличением температуры пика эндотермического эффекта на кривых ДСК, соответствующего Бм. При увеличении температуры ГТО происходит снижение n образующегося Бм. Исходя из полученных

данных n, было рассчитано количество образующегося Бм в ходе ГТО. В случае ГТО при 120-150 °С более 2 ч выдержки при заданной температуре наблюдается небольшое снижение концентрации Бм 0,30 – 3,57 масс.%. Этот эффект сопровождается снижением размеров области когерентного рассеяния (ОКР) кристаллов образующегося Бм по плоскости (120), а также увеличением $S_{уд}$ с 111 до 161 м²/г для продуктов ГТО при 150 °С при увеличении длительности обработки с 120 до 180 мин и концентрации сильных кислотных центров до 30,88 мкмоль/г.

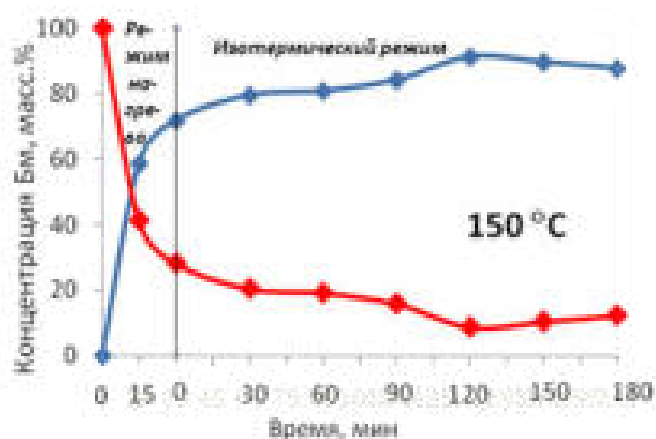


Таблица 1. Результаты ТПД аммиака для продуктов ГТО аморфного гидроксида алюминия.

| Условия обработки | | Количество кислотных центров, мкмоль/г (%) | | | С(Бм) в ГОА, масс.% |
|---------------------|-------------------|--|------------------|-----------------|---------------------|
| Т, °С | τ, мин | слабые | средние | сильные | |
| <i>Аморфный ГОА</i> | | 508,85 (46,8) | 577,25 (53,1) | 0,75 (0,1) | 0,00 |
| 150 | 30 (выдержка) | 136,37 (45,5) | 150,01 (50,0) | 13,42 (4,5) | 80,83 |
| 150 | 180 (выдержка) | 103,71 (35,7) | 156,20 (53,7) | 30,88 (10,6) | 87,74 |

Вероятно, это обусловлено образованием аморфного соединения алюминия в количестве 3,57 % в ходе гидротермальной обработки аморфного гидроксида алюминия в водной суспензии более 2 ч выдержки при заданной температуре.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-00559.

Литература

1. Дзисько В. А. Основы методов приготовления катализаторов. Новосибирск: Наука, 1983. 300 с.
2. Fukushi K., Tsukimura K., Yamada H. Surface acidity of amorphous aluminum hydroxide. *Acta geologica sinica*. 2006. Vol. 80. P. 206.
3. Сударикова Е. Ю. Получение прекурсоров и синтез из них порошков высокочистого оксида алюминия. Диссертация на соискание ученой степени канд. хим. наук. 2009. Москва. 183 с.

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ АРМИРОВАННЫХ ГАЛЛУАЗИТНЫМИ
НАНОТРУБКАМИ АЛЮМОСИЛИКАТОВ ТИПА Al-MCM-41 В
ИЗОМЕРИЗАЦИИ АРОМАТИЧЕСКОГО СЫРЬЯ**

**Демихова Н.Р., Смирнова Е.М., Глотов А.П. Иванов Е.В., Винокуров В.А.,
Львов Ю.М.**

**SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF ALUMINOSILICATES TYPE Al-MCM-41
ARMED WITH HALLOYSITE NANOTUBES IN AROMATICS ISOMERIZATION**

*Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина,
Москва*

E-mail: natashademihova@icloud.com

Процесс изомеризации ароматической фракции С8 на сегодня – один из наиболее эффективных способов получения пара-ксилола, который в свою очередь является основным сырьем для производства терефталевой кислоты, необходимой для производства полиэтилентерефталата. Традиционно, в состав катализаторов изомеризации входят цеолиты, оксид алюминия и металлы платиновой группы [1].

Целью данной работы является апробирование упорядоченного мезопористого алюмосиликата типа Al-MCM-41, армированного галлуазитными нанотрубками в изомеризации С8 ароматической фракции риформинга. Нами был синтезирован иерархический материал на основе Al-MCM-41 (с различным соотношением Si/Al) и алюмосиликатных нанотрубок. Полученный материал был сформован с бемитом в экструдаты, затем на полученный носитель была нанесена платина в количестве 0,5% мас. Образцы были охарактеризованы методами просвечивающей электронной микроскопии, низкотемпературной адсорбции/десорбции азота и термопрограммируемой десорбции аммиака.

Установлено, что после формовки носителя, пропитки солью платины и прокаливания при 600°C структура цеолита и алюмосиликатных нанотрубок сохраняется. Материалы на основе упорядоченного мезопористого алюмосиликата типа Al-MCM-41 и галлуазитных нанотрубок были исследованы в изомеризации С8 ароматической фракции риформинга в проточном реакторе с стационарным слоем катализатора в интервале температур 360-420°C, объемной скорости подачи сырья 0,5-2 ч⁻¹ под давлением водорода 1МПа и соотношения Н₂/сырье 5-10:1.

Показано, что катализатор на основе упорядоченного мезопористого алюмосиликата типа Al-MCM-41 и галлуазитных нанотрубок активен в процессе изомеризации С8 ароматической фракции риформинга. Содержание пара-ксилола в равновесной смеси ксилолов составляет 58%. Установлено, что конверсия этилбензола

увеличивается по сравнению с аналогичным параметром, полученным при использовании промышленного катализатора.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (Грант № 14.Z50.31.0035).

Литература

1. M. Guisnet, N.S. Gнеп, S. Morin. Microporous and Mesoporous Materials. 2000. Vol. 35–36, P. 47.

СЕЛЕКТИВНЫЙ КРЕКИНГ N-АЛКАНОВ СРЕДНИХ ДИСТИЛЛЯТОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НИЗКОЗАСТЫВАЮЩЕГО ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА**Сагарадзе А.Д.^{1,2}, Бабкин Ю.А.¹, Дементьев К.И.¹, Хаджиев С.Н.¹****SELECTIVE CRACKING OF N-ALKANES OF MIDDLE DISTILLATES FOR PRODUCTION OF ARCTIC DIESEL FUEL**¹ *Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва*² *МГУ им. М.В. Ломоносова**E-mail: sagaradze96@gmail.com*

Для поддержания инфраструктуры в условиях Крайнего Севера необходимо низкозастывающее топливо. Однако, существующие способы получения арктических дизельных топлив отличаются высокими операционными затратами, что препятствует возможности сооружения соответствующих установок в условиях вечной мерзлоты. Депарафинизация средних дистиллятов в присутствии цеолитсодержащих катализаторов – перспективный метод получения арктического топлива [1]. Особые молекулярно-ситовые свойства цеолитного катализатора обеспечивают высокую селективность крекинга [2], а низкие операционные затраты обуславливают перспективность применения данного метода производства в условиях Крайнего Севера.

Эксперименты по крекинг-депарафинизации средних дистиллятов проводились в проточном реакторе при температуре 350-400 °С с использованием промышленного микросферического катализатора ИК-17-1 (НЗХК) на основе цеолита ZSM-5. В качестве сырья использовалось прямогонное дизельное топливо с температурой застывания - 12 °С.

В результате проведенных экспериментов показано, что применение узкопористых цеолитов в качестве катализаторов крекинга позволяет существенно снизить температуру застывания дизельного топлива за счет селективного крекинга n-алканов. Степень депарафинизации при этом существенно зависит от скорости подачи сырья – снижение оной приводит к понижению температуры застывания. Получены образцы дизельных топлив с температурой застывания -45 °С и -68 °С с высоким выходом, причем процесс крекинга в мягких условиях характеризуется минимальной депрессией цетанового числа за счет изомеризации углеводородов. Кроме того, наблюдается частичное обессеривание дизельного топлива.

В работе определены оптимальные условия получения зимнего и арктического дизельных топлив; показана потенциальная возможность организации производства низкозастывающих топлив на существующих установках каталитического крекинга с шариковым катализатором, что существенно снижает капитальные и операционные

затраты, а также обеспечивает максимальное использование существующего оборудования выводимых из эксплуатации установок крекинга типа 43-102.

Работа выполнена за счет средств по договору № 3/2017-2, выступающего в качестве софинансирования гранта РФФИ № 17-73-30046.

Литература

1. В.М. Капустин, А.А. Гуреев. "Технология переработки нефти. Часть 2. Физико-химические процессы." М.: Химия. 2013. 427 с.
2. С. Н. Хаджиев. "Крекинг нефтяных фракций на цеолитсодержащих катализаторах." М.: Химия. 1982. 282 с.

**СИНТЕЗ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ АЛЮМОСОДЕРЖАЩИХ СИСТЕМ ДЛЯ
КАТАЛИЗА РЕАКЦИЙ РАЗРЫВА С-С СВЯЗЕЙ**
Абрамова Д.С.^{1,2}, Дементьев К.И.¹, Ромазанова Д.А.^{1,2}, Хаджиев С.Н.¹
**SYNTHESIS OF ULTRADISPERSED ALUMINUM-CONTAINING SYSTEMS FOR
THE CATALYSIS OF C-C BOND CRACKING REACTIONS**

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

²МГУ им. М.В. Ломоносова

E-mail: abramova.ds@ips.ac.ru

С учетом увеличения доли тяжелых нефтей в общей структуре нефтедобычи, поиск путей интенсификации процессов переработки тяжелого нефтяного сырья является очень актуальной задачей. Традиционный подход к переработке тяжелых нефтяных фракций – каталитический крекинг в присутствии цеолитсодержащих катализаторов – в настоящее время достиг предела своего развития. Для интенсификации каталитического крекинга углеводородов необходима разработка принципиально нового подхода к синтезу катализатора с применением новейших методов наногетерогенного катализа [1].

В настоящей работе проведен синтез дисперсных систем, представляющих собой наночастицы оксида алюминия, распределенные в парафине марки П-2. Синтез производили методом капельного термоллиза прекурсора, в качестве которого применяли $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Полученные системы с различным содержанием алюминия (0,1-1,0%) изучали методом динамического лазерного светорассеяния. Фазовый состав образцов изучали методом ИК-Фурье-спектроскопии.

Все приготовленные системы характеризовались бимодальным распределением частиц по размерам. Для системы, содержащей 0,1% Al, размеры частиц дисперсной фазы составляли 0,6-1,8 нм и 25-50 нм. При увеличении концентрации металла вплоть до 1%, наблюдали укрупнение мелких частиц до 3 нм, а также увеличение размера крупных частиц до 300-500 нм. Доля мелких частиц по интенсивности рассеяния составляла 20%, по объему и числу частиц – 100%.

На ИК-спектрах полученных образцов наблюдаются полосы при 880 см^{-1} от связей Al-O в тетраэдрической конфигурации оксида алюминия, а также полосы в области 730 см^{-1} от октаэдрической конфигурации оксида алюминия.

Полученные системы могут быть применены в качестве наногетерогенного катализатора разрыва С-С связей.

Работа выполнена за счет гранта РНФ №17-73-30046.

Литература

1. Хаджиев С.Н., Наногетерогенный катализ – новый сектор нанотехнологий в химии и нефтехимии// Нефтехимия, 2011, том 51, № 1, с. 3–16.

**АЛКИЛИРОВАНИЕ ИЗОБУТАНА БУТИЛЕНАМИ НА ЦЕОЛИТНЫХ
КАТАЛИЗАТОРАХ ПОСЛЕ СЕЛЕКТИВНОГО ГИДРИРОВАНИЯ
ДИВИНИЛА В СЫРЬЕ**

**Хаджиев С.Н., Герзелиев И.М., Сайтов З.А., Басханова М.Н., Темникова В.А.,
Асылбаев Д.Ф.**

**ALKYLATION OF IZOBUTANE WITH BUTYLENES ON ZEOLITE CATALYSTS
AFTER SELECTIVE HYDROGENATION OF DIVINYL**

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

E-mail: saitov@ips.ac.ru

Цеолиты, благодаря своим специфическим свойствам (определенная микропористая структура, наличие кислотности) по технико-экономическим показателям могут быть весьма конкурентоспособными с такими традиционными промышленными катализаторами, как серная и фтористоводородная кислоты [1, 2]. Однако цеолитные катализаторы весьма требовательны к наличию примесей (каталитических ядов) в сырье, обладающих высокой дезактивирующей активностью (серу-, азот-, кислородсодержащие соединения). Для реакции алкилирования изобутана олефинами такими соединениями являются также диеновые углеводороды, и в частности, дивинил.

Ниже представлены результаты исследований по алкилированию изобутана бутиленами в составе бутан-бутиленовой фракции (ББФ) установки каталитического крекинга до и после селективного гидрирования дивинила.

Реакцию селективного гидрирования дивинила (после предварительной адсорбционной очистки от серу-, азот-, кислородсодержащих соединений) проводили на микропилотной установке с загрузкой палладиевого катализатора 40 см³ в жидкофазной системе. Условия: температура - 35 °С, давление - 0,7 МПа, объемная скорость подачи сырья - 1,2 ч⁻¹, объемная скорость подачи водорода 4 ч⁻¹.

Из полученных результатов видно, что параллельно с основной реакцией селективного гидрирования дивинила протекают побочные реакции, которые ведут к существенным изменениям компонентного состава бутан-бутиленовой фракции (таблица 1, рисунки 1, 2). В принятых условиях проведения процесса наблюдается преимущественное превращение бутена-1 в транс-бутен-2.

При снижении концентрации дивинила в продукте практически на порядок, потеря бутиленов от общей массы не превышает 4%.

Таблица 1. Компонентный состав исходной и гидрированной ББФ

| № п/п | Компоненты | ББФ исходная, масс. % | ББФ гидрированная, масс.% |
|-------|-----------------|-----------------------|---------------------------|
| 1 | Метан | 0,001 | 0,000 |
| 2 | Пропан | 0,001 | 0,002 |
| 3 | Изобутан | 30,099 | 29,845 |
| 4 | Н-бутан | 8,715 | 13,146 |
| 5 | Циклобутан | 0,013 | 0,013 |
| 6 | Транс-бутен-2 | 17,019 | 24,370 |
| 7 | Бутен-1 | 13,773 | 4,748 |
| 8 | Изобутен | 16,095 | 15,362 |
| 9 | Цис-бутен-2 | 12,467 | 11,024 |
| 10 | 3-метилбутен-1 | 0,006 | 0,007 |
| 11 | Изопентан | 1,012 | 0,998 |
| 12 | Н-пентан | 0,000 | 0,007 |
| 13 | Дивинил | 0,304 | 0,038 |
| 14 | Циклопентан | 0,341 | 0,101 |
| 15 | Транс-пентен-2 | 0,002 | 0,030 |
| 16 | 2-метил-2-бутен | 0,000 | 0,004 |
| 17 | 1-пентен | 0,069 | 0,249 |
| 18 | 2-метил-1-бутен | 0,085 | 0,049 |
| 19 | Цис-2-пентен | 0,000 | 0,008 |
| 20 | Сумма | 100,00 | 100,00 |

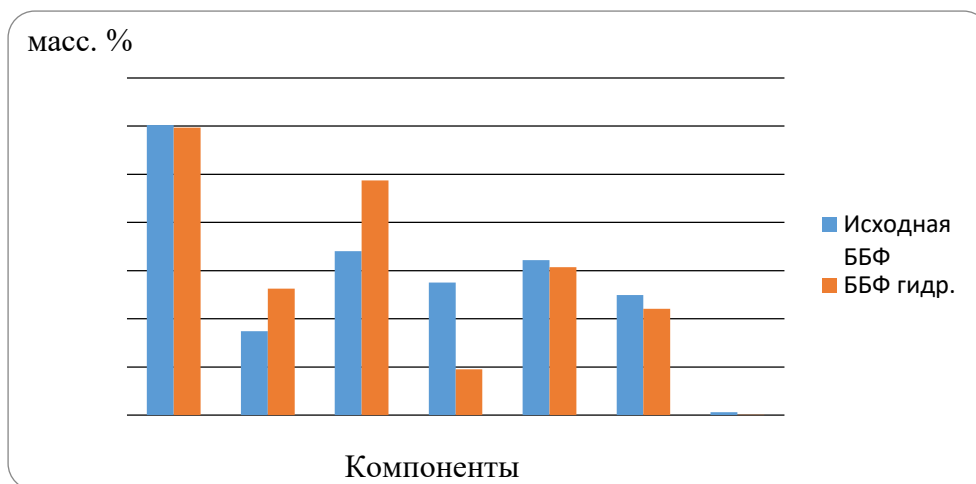


Рис. 1. Компонентный состав фракции С4-С5 в составе ББФ до и после гидрирования (1- изобутан; 2 - н-бутан; 3 - транс-бутен-2; 4 - бутен-1; 5 - изобутен; 6 - цис-бутен-2; 7 – 3метилбутен-1)

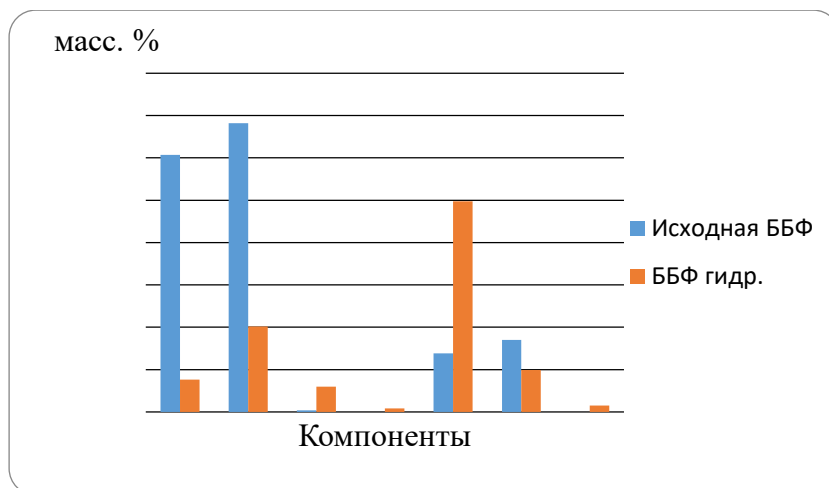


Рис. 2. Компонентный состав фракции С4 - С5 в составе ББФ до и после гидрирования (1 - дивинил; 2 - циклопентен; 3 - транс-пентен-2; 4 – 2-метил-2-бутен; 5 - пентен-1; 6 - 2-метил-1-бутен; 7 - цис-2-пентен)

Эксперименты по алкилированию изобутана бутиленами проводили на пилотной непрерывно действующей установке: загрузка катализатора 0,1 л, температура 80÷85 °С, давление 1,2÷1,5 МПа, отношение изобутан : бутилены в сырье 10:1, объемная скорость подачи по олефинам 0,15 ч⁻¹, длительность подачи сырья 24 часа.

В случае использования гидрированного сырья (рис.3) возрастает конверсия бутиленов с 97 до 99 %, увеличивается выход фракции углеводородов С₈ на 4-5%, наряду с этим доля непредельных углеводородов С₈ в составе фракции С₈ (рис.4) значительно снижается (на 70-75%) в сравнении с алкилированием негидрированного сырья.

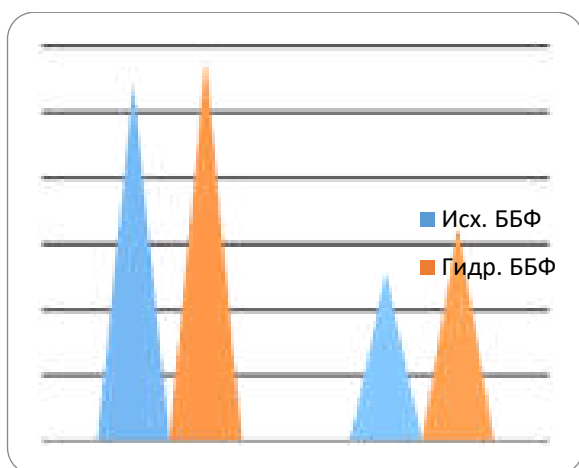


Рис. 3. Конверсия и селективность по С₈ на исходном и гидрированном ББФ

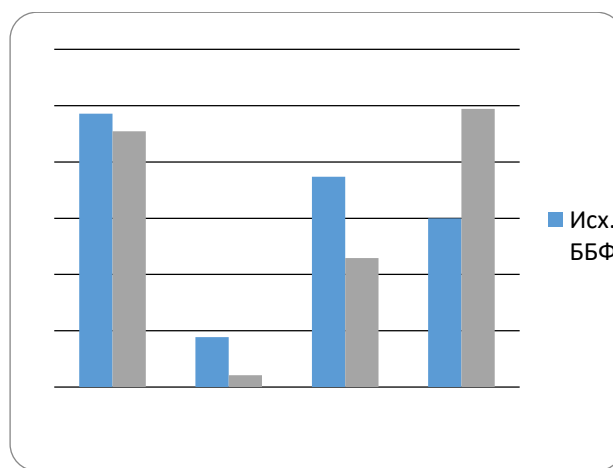


Рис. 4. Сравнение компонентов алкилатов на исходном и гидрированном ББФ

Несколько снижается содержание углеводородов C₅-C₇. Существенно падает выход фракции C₉⁺. Так же увеличивается (на 64%) соотношение триметилпентанов к диметилгексанам (ТМП/ДМГ), что указывает на значительное повышение селективности образования триметилпентанов (рис.4).

Полученные данные показывают, что для достижения высоких результатов по качеству продуктов и селективности работы катализатора алкилирования изобутана бутиленами необходимо использовать сырье, тщательно очищенное от примесей.

Работа проведена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (Соглашение № 14.607.21.0170, уникальный идентификатор прикладных научных исследований RFMEFI60717X0170).

Литература

1. Герзелиев И.М., Цодиков М.В., Хаджиев С.Н.// Новые пути получения изопарафинов – высокооктановых экологически безопасных компонентов автобензинов. Журн. нефтехимия, 2009, том 49, №1, с. 3-8.
2. Хаджиев С.Н., Герзелиев И.М. Катализатор, способ его получения (варианты) и способ жидкофазного алкилирования изобутана олефинами C₂-C₄ в его присутствии. Патент России № 2445165. Опубликовано: 2012.03.20 Бюл. №8.

**Fe-ПИЛЛАРНЫЕ СЛОИСТЫЕ АЛЮМОСИЛИКАТЫ ДЛЯ РЕАКЦИИ
ДЕГИДРИРОВАНИЯ МЕТИЛБУТЕНОВ**
**Горелышева В.Е.¹, Бочков М.А.¹, Старшинова В.Л.^{1,2}, Гневашев С.Г.¹, Пятаев
А.В.², Харлампиди Х.Э.¹, Каралин Э.А.¹, Шинкарев А.А. (мл)¹**
**Fe-PILLARED LAYERED ALUMINOSILICATES FOR THE DEHYDROGENATION
OF METHYLBUTENES**

¹ *Казанский национальный исследовательский технологический университет*
E-mail: gorelyshevav@gmail.com

² *Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань*

Технологии производства изопрена представляют собой каталитические процессы, и поэтому экономическая эффективность производства определяется качеством используемых катализаторов. Большая часть производимого изопрена используется в синтезе цис-1,4-полиизопрена - изопренового каучука. Для реакций дегидрирования метилбутенов используются преимущественно железоксидные каталитические системы.

Пилларные слоистые алюмосиликаты – это мезо- и микропористые материалы, получаемые интеркалированием олигоядерных комплексных катионов переходных металлов в межслоевое пространство природного силиката, которые, трансформируясь в процессе термообработки в металлоксидные кластеры, выступают в качестве «подпорок» слоев и определяют формирование стабильной текстуры. Варьируя состав комплексов и тип металлов, можно адаптировать применение пилларных структур в различных каталитических процессах.

подавляющее большинство отечественных и зарубежных работ, посвященных пилларным слоистым алюмосиликатам, традиционно фокусируется на синтезе пилларных систем на основе щелочного гидролиза солей металлов с варьированием исходных реагентов и условий проведения процесса. Известно, что в зависимости от условий в пилларирующем растворе могут присутствовать одновременно гидроксокатионы с различным числом ядер металла (зарядом и размером), что в результате не позволяет получить катализаторы со стабильными физико-химическими свойствами.

Основными направлениями оптимизации получения пилларных соединений являются варьирование предшественников (слоистых алюмосиликатов), полигидроксокатионов, условий интеркаляции и пилларирования [1].

Отдельного внимания заслуживают работы с использованием гидротермальной обработки полигидроксокатионов, позволяющей увеличить их размер, унифицировать состав, а также добиться образования полигидроксокатионов на ионах металлов

смешанного состава, синтез которых в разбавленных растворах при более низких температурах и концентрациях затруднен различиями в гидролитическом поведении [2, 3]. В работах авторов [4, 5] в качестве пилларирующего агента использовался хлорид триаквагексаацетаттриоксожелеза, катионы которого в растворе являются более стабильными и устойчивыми по сравнению с олиго(поли)гидроксокомплексами железа. Необходимо отметить, что значения удельной поверхности Fe-пилларных слоистых алюмосиликатов, полученных с использованием традиционного щелочного гидролиза не превышают $200 \text{ м}^2/\text{г}$, а с использованием ацетатных комплексных катионов – на уровне $300 \text{ м}^2/\text{г}$ и более. Дифракционные исследования коррелируют со значениями удельной поверхности, и показывают меньшие значения межплоскостных базальных расстояний и низкую степень регулярности алюмосиликатных слоев для пилларных структур, полученных из олиго(поли)гидроксокомплексов железа.

Авторами были получены Fe-пилларные слоистые алюмосиликаты путем многоступенчатого насыщения натриевой формы слоистого алюмосиликата раствором ацетата железа и последующей многократной отмывкой центрифугированием от избытка солей; далее образцы были высушены на воздухе при комнатной температуре и термообработаны при $600 \text{ }^\circ\text{C}$ в окислительной и восстановительной атмосферах в трубчатой муфельной печи.

Характеристика Fe-пилларных слоистых алюмосиликатов проводилась с использованием методов рентгеновской дифракции, сорбтометрии и мессбауэровской спектроскопии.

Результаты рентгеновской дифракции Fe-пилларного алюмосиликата показывают наличие первого базального межплоскостного расстояния (d_{001}) равного $2,1 \text{ нм}$, что подтверждает успешное внедрение соединений железа между слоями алюмосиликата, а также регулярность структуры. После термообработки базальное межплоскостное расстояние уменьшается до $1,9 \text{ нм}$ за счет удаления органических лигандов и молекул воды при сохранении отражений более высоких порядков.

Анализ кривых сорбции-десорбции позволяет получить следующие характеристики для термообработанного образца: удельная площадь поверхности ($S_{\text{БЭТ}}$) = $314 \text{ м}^2/\text{г}$, объем мезопор ($V_{\text{мез}}$) = $0,21 \text{ см}^3/\text{г}$, средний диаметр пор ($D_{\text{ср}}$) = $2,70 \text{ нм}$. Для восстановленного образца: $S_{\text{БЭТ}}$ = $135 \text{ м}^2/\text{г}$, $V_{\text{мез}}$ = $0,26 \text{ см}^3/\text{г}$, $D_{\text{ср}}$ = $7,96 \text{ нм}$.

Мёссбауэровская спектроскопия показывает наличие суперпарамагнитных форм железа и магнетитоподобных окислов, связанных с алюмосиликатной матрицей.

Реакция дегидрирования метилбутонов проводилась на проточной микрокаталитической установке при температуре 600 °С с объемной скоростью подачи сырья 1,5 ч⁻¹. Продукты реакции анализировались методом газовой хроматографии. Показано, что окисленная и восстановленная формы Fe-пилларных алюмосиликатов имеют близкие значения параметров каталитической активности, где конверсия по метилбутенам составляет 20%, а селективность по изопрену – 64%.

Литература

1. Bergaya F., Lagaly G. Handbook of clay science, Second edition. Amsterdam, Elsevier Science & Technology, 2013. 1224 p.
2. Ding M., Zuo S., Qi C. Applied Clay Science. 2015. Vol. 115. P. 9-16.
3. Li J., Zuo S., Yang P. et al. Materials. 2017. Vol. 10. P. 1-14
4. Doff D.H., Gangas N.H.J., Allan J.E.M. et al. Clay Minerals. 1988. Vol. 23. P. 367-377.
5. Yamanaka S., Hattori M. Catalysis Today. 1988. Vol. 2. P. 261-270.

**МЕЗОПОРИСТЫЕ ЦЕОЛИТЫ БЕТА И ZSM-12 В КАЧЕСТВЕ
КОМПОНЕНТОВ КАТАЛИЗАТОРОВ КРЕКИНГА**

**Левшаков Н.С.¹, Глотов А.П.^{1,2}, Матевосян Д.В.¹, Максимов А.Л.^{1,3},
Караханов Э.А.¹**

**MESOPOROUS ZEOLITES BETA AND ZSM-12 AS COMPONENTS OF
CRACKING CATALYSTS**

¹ *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва
E-mail: Levshakov_nikk@bk.ru*

² *Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) им. И. М. Губкина,
Москва*

³ *Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва*

Каталитический крекинг – один из самых крупнотоннажных процессов нефтеперерабатывающей промышленности. В некоторых случаях товарный бензин состоит до 50 % из бензина каталитического крекинга [1]. В связи с этим, актуальной становится задача создания катализаторов крекинга, которые позволяют улучшить выходы целевых продуктов.

Цеолиты – это класс упорядоченных алюмосиликатов, которые благодаря своей высокой термостабильности и кислотности [2], нашли широкой применение в нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности. Цеолиты относятся к микропористым материалам, с диаметром пор менее 2 нм. В связи с этим возникают ограничения для диффузии объемных молекул к активным центрам цеолитов. Одно из решений данной проблемы – это использование мезопористых цеолитов [3], т.е. цеолитов, которые содержат в своей структуре мезо- и микропоры. Таким образом, объемные молекулы подвергаются первичному крекингу в мезопорах (поры диаметром от 2 до 50 нм) и далее могут быть крекированы на активных центрах цеолитов.

Были получены мезоструктурированные цеолиты Beta и ZSM-12, путем обработки цеолитов щелочным раствором цетилтриметиламмоний бромида [4]. Полученные материалы были пропитаны нитратами металлов с целью получения металлов в оксидной форме. Все полученные образцы были охарактеризованы методами: ИК-спектроскопии, ТПД аммиака, низкотемпературной адсорбции/десорбции азота и РФА. На изотермах адсорбции/десорбции азота наблюдается петля гистерезиса 4 типа, что позволяет сделать вывод о получении частично мезопористых материалов.

Каталитический крекинг проводили на установке, соответствующей стандарту ASTM D 3907, при температуре 500 °С. В качестве сырья использовали модельную смесь, состоящую из дибензотиофена и углеводородов в различных массовых соотношениях. Фракционный состав жидких продуктов определяли с помощью газожидкостного хроматографа Хромос GX-1000 с пламенно-ионизационным детектором.

Установлено, что использование в качестве катализаторов цеолитов с мезопористой структурой приводит к большему выходу светлых фракций и меньшему образованию кокса. Включение в состав катализатора лантана способствует более высокой серопонижающей активности.

Литература

1. Karakhanov E. A. et al. Catalytic cracking additives based on mesoporous MCM-41 for sulfur removal //Fuel Processing Technology. – 2016. – Т. 153. – С. 50-57.
2. Dapsens P. Y., Mondelli C., Pérez-Ramírez J. Design of Lewis-acid centres in zeolitic matrices for the conversion of renewables //Chemical Society Reviews. – 2015. – Т. 44. – №. 20. – С. 7025-7043.
3. Wei Y. et al. Tailoring and visualizing the pore architecture of hierarchical zeolites //Chemical Society Reviews. – 2015. – Т. 44. – №. 20. – С. 7234-7261.
4. Bertrand-Drira C. et al. Mesoporous mordenites obtained by desilication: Mechanistic considerations and evaluation in catalytic oligomerization of pentene //Microporous and Mesoporous Materials. – 2015. – Т. 213. – С. 142-149.

**КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ОКСИДИРОВАННЫЕ КОМПОЗИЦИИ
В ОКИСЛЕНИИ ТИОФЕНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ**

Брыжин А.А.¹, Руднев В. С.², Тарханова И.Г.¹

**CATALYTICALLY ACTIVE OXIDATED COMPOSITIONS IN THE OXIDATION
OF THIOPHENE AND ITS DERIVATIVES**

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

²*Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук,
Владивосток*

E-mail: : alexandrbr93@gmail.com

Потребность в более чистых видах топлива является актуальной проблемой в связи со строгими экологическими нормами, ограничивающими содержание различных соединений, в том числе сероорганических (10 ppm.). Традиционный процесс сероочистки (гидроочистка) проводится при повышенном давлении и температуре с использованием дорогостоящих катализаторов. Гидроочистка малоэффективна для удаления гетероциклических сернистых соединений нефти, таких как дибензотиофен и его производные [1], поэтому, в качестве альтернативы рассматривают процесс окислительного обессеривания, как современный метод, способствующий глубокой десульфуризации, дополняющий устоявшиеся и традиционные технологии.

Обычно в качестве гетерогенных катализаторов окисления используют соединения переходных металлов, нанесенные на поверхность носителя различной природы, в том числе металлической. Для формирования многокомпонентных каталитически активных поверхностных структур на поверхности металлов и сплавов используют плазменно-электролитическое осаждение или окислирование (ПЭО). Способ включает обработку металлического изделия (носителя) в водном растворе электролита при переменной анодно-катодной поляризации [2]. Такие композиции обладают высокой коррозионной стойкостью, прочностью, теплопроводностью, возможностью формировать слои различного состава и назначения, а также каталитической активностью [3].

В работе проведено исследование модельных каталитических реакций пероксидного окисления тиофена и его производных в углеводородной среде (изооктане). Показано влияние поверхностной концентрации металла на активность гетерогенных композиций, полученных методом ПЭО. Предложен способ дробной загрузки окислителя с целью увеличения эффективности использования и уменьшения влияния побочного процесса разложения пероксида водорода. Показано влияние добавок гидрофильных/гидрофобных ионных жидкостей на стабильность окислированных композиций. Установлен ряд активности катализаторов для различных субстратов

(тиофен и его производные). Показано влияние температуры на интенсивность окисления субстрата. Установлен синергизм Ce-Zr оксидированных композиций, обеспечивающий глубокое протекание процесса.

Состав и структура гетерогенных композиций установлены сканирующей электронной микроскопией (СЭМ), рентгенофлуоресцентным и спектрофотометрическими методами. Анализ реакционной смеси проведен с применением методов ГЖХ, ЯМР, масс-спектрометрии ИЭР.

Литература

1. Danmaliki G.I., Saleh T.A. Influence of conversion parameters of waste tires to activated carbon on adsorption of dibenzothiophene from model fuels. *Journal of Cleaner Production*. 2016. V. 117. P. 50-55.
2. Lukiyanchuk I.V., Rudnev V.S., Tyrina L.M. Plasma electrolytic oxide layers as promising systems for catalysis. *Surface and Coatings Technology*. 2016. V. 307. P. 1183-1193.
3. Rudnev V.S., Lukiyanchuk I.V., Vasilyeva M.S., Morozova V.P., Zelikman V.M., Tarkhanova I.G. W-containing oxide layers obtained on aluminum and titanium by PEO as catalysts in thiophene oxidation. *Applied Surface Science*. 2017. V. 422. P. 1007–1014.

**РАЗРАБОТКА И СОЗДАНИЕ СОЛЬВЕНТНОЙ ТЕХНОЛОГИИ
ОБЛАГОРАЖИВАНИЯ ТЯЖЕЛОГО НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ**
Магомедов Р.Н.^{1,2}, Припахайло А.В.^{1,3}, Попова А.З.^{1,2}, Марютина Т.А.^{1,2,3},
Шамсуллин А.И.⁴, Айнуллов Т.С.⁴, Губайдуллин Ф.Р.⁴,
Салахов И.И.⁵, Зурбашев А.В.⁵

**CREATION OF SOLVENT UPGRADING TECHNOLOGY
FOR HEAVY PETROLEUM FEEDSTOCK**

¹ МФТИ, Московская область, Долгопрудный

² ООО «Инжиниринговый центр МФТИ», Московская область, Долгопрудный

³ ГЕОХИ РАН, Москва

⁴ ПАО «Татнефть» им. В.Д. Шашина, Республика Татарстан, Альметьевск

⁵ АО «ТАНЕКО», Республика Татарстан, Нижнекамск

E-mail: popova.az@cet-mipt.ru

Тяжелое нефтяное сырье (ТНС) в условиях истощения традиционных энергетических ресурсов приобретает все большее значение в мировой экономике. В связи с растущим потреблением нефти и нефтепродуктов, стремлением экспортировать высокие сорта нефти, постепенным истощением ранее разведанных нефтяных месторождений, сверхвязкие тяжелые нефти становятся востребованными в экономике РФ.

По мере утяжеления нефтяного сырья возрастает внимание к задачам его облагораживания, в первую очередь, для увеличения эффективности и снижения затрат на переработку нефти. Выход светлых фракций и рентабельность переработки ТНС существенно ниже, чем при переработке легких нефтей. Для обеспечения приемлемой глубины переработки тяжелой нефти с помощью известных технологий требуются большие капиталовложения, высокие процентные нормы эксплуатационных затрат и оборотных средств [1-3].

Внедрение инновационных технологий облагораживания ТНС, наряду с увеличением глубины переработки нефти, должно позволить максимально использовать потенциал ценных попутных компонентов нефтяного сырья и способствовать получению высококачественных нефтепродуктов на выходе технологической цепочки производства. Среди процессов облагораживания ТНС, позволяющих увеличить атомное соотношение Н/С и снизить содержание нежелательных компонентов, экстракционные процессы сольвентной деасфальтизации (СДА) отличаются рядом преимуществ, связанных с простотой аппаратно-технологического оформления, низкими удельными капитальными затратами, отсутствием в необходимости использования катализаторов, адсорбентов и водорода, высокой гибкостью относительно качества исходного сырья, выхода и состава образующихся продуктов [4].

Наибольший интерес для развития науки в данной области представляют разработки, реализующие процесс СДА ТНС (непосредственно экстракцию) в сверхкритических условиях, обеспечивая при этом оптимальные рабочие параметры (температура и давление) и невысокие операционные затраты. Помимо использования органических растворителей для проведения процесса сверхкритической флюидной экстракции (СФЭ) применительно к добыче и переработке/облагораживанию ТНС, все больше внимания уделяется неорганическим, простым и доступным веществам в сверхкритическом состоянии, таким как, например, диоксид углерода [5].

В докладе представлена информация о ходе реализации комплексного проекта по разработке новой отечественной сольвентной технологии облагораживания ТНС на базе процесса деасфальтизации с использованием сверхкритических флюидов (СКФ) и созданию пилотной установки на производственной площадке ПАО «Татнефть» им. В.Д. Шашина (проект реализуется в рамках Постановления Правительства Российской Федерации от 09 апреля 2010 года № 218).

Разрабатываемая технология СДА предназначена для получения из ТНС (включая остаток процесса гидроконверсии) нового продукта – деасфальтизата (ДА), который может применяться в качестве сырья деструктивных процессов нефтепереработки с целью выработки компонентов для производства моторных топлив (бензина, дизельного топлива и авиационного керосина) улучшенного качества или высококачественного кокса. Удаление смолисто-асфальтовых соединений из тяжелого нефтяного сырья способствует снижению коксуемости и улучшению физико-химических показателей деасфальтизата, практически свободного от металлов.

Попутным продуктом технологии СДА будет являться асфальт, который, в свою очередь, может использоваться в качестве компонента остаточных нефтяных топлив или сырья установок газификации с выработкой электроэнергии по комбинированному циклу или с получением водорода. Кроме этого, золошлаковые остатки (ЗШО), образующиеся в случае сжигания или газификации асфальта, могут являться ценным металлургическим сырьем для выделения оксида ванадия, содержание которого в ЗШО может существенно превышать его содержание в конвертерном ванадиевом шлаке.

Блок-схема возможной интеграции разрабатываемого процесса СДА в схему НПЗ представлена на рис. 1.



Рис. 1. Блок-схема интеграции технологии СДА в схему НПЗ

Реализован цикл научных исследований и лабораторных экспериментальных работ на сырье ПАО «Татнефть» им. В.Д. Шашина, посвященных изучению влияния параметров процесса СДА на выход и состав образующегося деасфальтизата (ДА) при использовании сверхкритического диоксида углерода с добавлением толуола в качестве растворителя. На основании проведенных исследований определены параметры процесса, соотношение компонентов в растворителе и его фазовое состояние, при которых достигается получение высоких выходов ДА, низкая селективность выделения металлов в ДА, а также высокая степень удаления металлов и коксового остатка из состава ТНС.

Кроме того, проведено исследование влияния фазового состояния (жидкость, субкритический флюид, сверхкритический флюид) альтернативных органических растворителей, выбранных на основании подготовленного литературного обзора (н-пентан, ацетон и этилацетат), на выход и состав ДА, а также показатели эффективности процесса СДА. По результатам экспериментальных исследований определен оптимальный состав растворителя в зависимости от состава и свойств исходного ТНС с учетом условий проведения процесса СДА.

По результатам научных исследований создан лабораторный технологический регламент проведения процесса СДА ТНС, проводятся работы по математическому моделированию гидродинамического режима работы экстракционной колонны, а также

ведутся работы по разработке технического проекта и технологических схем пилотной установки СДА.

Пилотная установка СДА проектируется с учетом обеспечения максимальной гибкости процесса по следующим показателям:

- сырье различного состава и свойств;
- использование неорганических и органических растворителей;
- использование растворителей по отдельности и в комбинации;
- использование растворителей в жидком или сверхкритическом состоянии,

что позволит оптимизировать процесс для достижения необходимого выхода (выход ДА – не менее 50% масс.) и состава продуктов (степень деметаллизации ТНС по основным металлам (V+Ni) – не менее 80 % масс.; степень удаления коксового остатка ТНС – не менее 60 % масс.).

Таким образом, реализация комплексного проекта по созданию новой сольвентной технологии облагораживания ТНС позволит вовлечь в глубокую переработку дополнительные объемы нефтяных остатков и увеличить выпуск товарной продукции (бензина, дизельного топлива и авиационного керосина) улучшенного качества и обеспечить безотходность производства. В результате использования разрабатываемой технологии предполагается добиться существенного снижения объемов тяжелых нефтяных остатков (ТНО), включая нефтяные остатки перегонки нефти и термодеструктивных процессов.

Литература

1. Данилова, Е. Тяжелые нефти России / Е. Данилова // The Chemical Journal. – 2008. - №12. – С.34-37.
2. А.В.Новак. Развитие инновационных технологий в сфере глубокой переработки углеводородов в Российской Федерации / Доклад правительству РФ , сентябрь 2015 г.
3. Магомедов Р. Н., Попова А. З., Марютина Т. А., Кадиев Х. М., Хаджиев С. Н. Состояние и перспективы деметаллизации тяжелого нефтяного сырья (обзор) // Нефтехимия – 2015. - Т. 55, № 4, с. 267–290.
4. Iqbal R., Khan A., Eng O., Floyd R. Unlocking current refinery constraints // PTQ. 2008. Q2.
5. R.N. Magomedov, A.V. Pripakhaylo, T.A. Maryutina. Solvent demetallization of heavy petroleum feedstock using supercritical carbon dioxide with modifiers // J. Supercrit. Fluids. 2017. V. 119. P. 150-158.

БАРОМЕМБРАННОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ АСФАЛЬТЕНОВ ИЗ ТОЛУОЛА**Юшкин А.А., Анохина Т.С., Петрухина Н.Н., Волков А.В.****BAROMEMBRANE SEPARATION OF ASPHALTENES FROM TOLUENE***Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва**E-mail: Halex@ips.ac.ru*

Асфальтены являются наиболее высокомолекулярными компонентами нефти. Содержание асфальтенов в нефти варьируется от долей процента до 20%. Содержание асфальтенов определяет реологические характеристики, устойчивость, поведение нефти при компаундировании с другими нефтями, а также возможные направления ее переработки. Склонность асфальтенов к образованию пачечных надмолекулярных структур, а также малая растворимость асфальтенов в алифатических углеводородах обуславливают проблемы потери устойчивости нефтесмесей при смешении нефтей разной природы, и, как следствие, образование отложений в трубопроводах, резервуарах, теплообменном оборудовании, электродегидраторах. Асфальтены также являются непосредственными прекурсорами кокса при переработке нефтяных остатков. Высокая доля асфальтенов характерная для некоторых нефтей, а также для всех остатков крекинга, висбрекинга и гидроконверсии, определяет их высокую склонность к образованию отложений и связанные с этим проблемы при транспорте, хранении и переработке.

Многие схемы переработки тяжелых битуминозных нефтей включают процесс деасфальтизации, который позволяет отделить от нефти асфальтены либо полностью, либо частично – их наиболее высокоароматичную высокомолекулярную фракцию. Кроме того, процесс деасфальтизации используется в схемах производства остаточных базовых масел из гудрона, при подготовке остаточного сырья каталитических процессов – крекинга, гидрокрекинга. Процесс деасфальтизации основан на осаждении асфальтенов при добавлении растворителя и сопряжен с высокими затратами, так как соотношение растворитель/сырье обычно составляет (3–8)/1. С увеличением числа атомов углерода в молекуле растворителя от C₃ до C₉ увеличивается растворяющая способность в отношении асфальтенов и, соответственно, уменьшается количество осаждающихся асфальтенов при увеличении их молекулярной массы и ароматичности [1–3]. Был разработан процесс Добен деасфальтизации с использованием легкой бензиновой фракцией [4], отличающийся высоким выходом целевого продукта в сравнении с пропановой деасфальтизацией. Исследована возможность применения в процессе деасфальтизации ацетона [5] или этилацетата [6]. Помимо возможности

осуществления процесса при атмосферном давлении, достигается более глубокая деме­таллизация нефти за счет селективного удаления металлопорфиринов.

Удаление и регенерация растворителя путём дистилляции сопряжены с большими затратами энергии и высокой металлоемкостью вследствие применения оборудования большого объема. В связи с этим, продолжается поиск альтернативных энергоэффективных способов регенерации растворителей процессов деасфальтизации.

Однако все процессы сольвентной деасфальтизации сопряжены с высокими затратами на регенерацию растворителя дистилляцией. Очевидно, чем выше температура кипения растворителя, тем выше будут затраты на его регенерацию. Одним из вариантов решения проблемы высоких энергетических затрат на стадии регенерации растворителя из растворов асфальта и деасфальтизата является применение мембранной технологии. Регенерация части растворителя без нагревания позволила бы на существующих установках деасфальтизации существенно снизить расход топлива на подведение тепла в колонны регенерации растворителя.

В процессах деасфальтизации основные исследования направлены на два направления: непосредственное выделение асфальтенов, либо регенерацию растворителя после осаждения асфальтенов. В связи с рядом недостатков сольвентной деасфальтизации – низкими энергоэффективностью и селективностью разделения, потерями растворителя, большими размерами оборудования – непрерывно ведется поиск альтернативных методов выделения асфальтенов, к которым можно отнести комплексообразование [7], адсорбционное [8], мембранное выделение [9–17].

В рамках данной работы была исследована возможность выделения асфальтенов с использованием ряда нанофильтрационных и ультрафильтрационных мембран из растворов в толуоле и его смесях с гексаном. Нанофильтрационные эксперименты проводили в ячейках тупикового типа которые были описаны ранее [18], при давлении 30 атм и комнатной температуре. Активная площадь мембран в ячейках составляла $3,3 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2$. Для минимизации эффекта концентрационной поляризации ячейки были снабжены подвешенными магнитными якорями и магнитными мешалками, обеспечивающими эффективное перемешивание жидкой разделяемой смеси непосредственно вблизи поверхности мембраны. Объем исходного раствора составлял 800 мл. Для измерения потока пермеата на выходе из ячейки был установлен приемник жидкости, сконструированный таким образом, чтобы минимизировать испарение жидкости. Производительность мембраны (J), рассчитывали следующим образом:

$$J = \frac{m}{S \cdot \Delta t}, \quad (1)$$

где m – масса пермеата (кг) прошедшего через мембрану с площадью S (м^2) за промежуток времени Δt (ч). Проницаемость мембраны (P) определялась как отношение производительности мембраны (J) к приложенному трансмембранному давлению (Δp):

$$P = \frac{J}{\Delta p} = \frac{m}{S \cdot \Delta t \cdot \Delta p} \quad (2)$$

В качестве модельного растворённого вещества использованы асфальтены, полученные из Ашильчинской нефти. В работе использовались растворы асфальтенов в толуоле и в смеси толуол/гексан с концентрацией 10-100 мг/л. При такой концентрации асфальтены полностью растворяются в растворителе без образования агрегатов. Пробы для анализа раствора над мембраной отбирались из ячейки параллельно со сбором пермеата, так как конструкция ячеек позволяла проводить отбор жидкости без сброса давления. Концентрацию асфальтенов в ячейке и пермеате определяли с помощью спектрофотометра на длине волны 300 нм.

На основе данных о концентрации компонентов с определённой молекулярной массой в питающем потоке (c_0) и пермеате (c_P), рассчитывался коэффициент задержания R (%):

$$R = \left(1 - \frac{c_P}{c_0}\right) \cdot 100\%, \quad (3)$$

Были проведены исследования по отделению асфальтенов из растворов в толуоле и его смесях с гексаном с использованием ряда нанофильтрационных и ультрафильтрационных мембран. Для ультрафильтрационных мембран из полиакрилонитрила наблюдалось сильное засорение мембран, в результате чего задерживание асфальтенов составляло 48%, при этом проницаемость мембран снижалась с 11 $\text{л}/\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{атм}$ до 0,14 $\text{л}/\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{атм}$ уже после 8 часов работы. Лучшие результаты были получены с использованием полимерных композиционных нанофильтрационных мембран с $\text{MWCO}=700$. В этом случае задерживание составляло более 95% при проницаемости 1 $\text{л}/\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{атм}$. В случае использования смеси 70% Толуола и 30% гексана проницаемость всех мембран снижалась на 40% по сравнению с чистым толуолом, при этом для ультрафильтрационных мембран из ПАН также как и в случае чистого толуола наблюдалось засорение мембраны, хотя удерживание было несколько выше (около 80%). Причём увеличение задерживания наблюдалось главным образом при концентрации асфальтенов в смеси 100 мг/л, в то время как при концентрации 10

мг/л задерживание в смеси толуол/гексан ультрафильтрационными ПАН мембранами составляло не более 70%.

Наблюдаемое увеличение задерживания может быть объяснено тем, что при повышении содержания гексана происходит агрегирование асфальтенов, в результате чего образуются частицы, размер которых оказывается больше размера пор мембраны.

Следует также отметить, что в случае использования различных нанофильтрационных мембран с MWCO равным 400, 700 и 1100 задерживание асфальтенов практически не увеличивалось. Это связано с тем, что в таких мембранах размер пор изначально меньше размера большинства молекул асфальтенов.

В случае использования ультрафильтрационных мембран наблюдается сильное загрязнение мембраны. Это может быть объяснено тем, что асфальтены имеют размер, близкий к размеру пор мембран и в результате могут частично проникать в них и блокировать транспорт растворителя. Напротив, в случае нанофильтрационных мембран асфальтены могут сорбироваться только на поверхности мембраны, а в связи с низкой их концентрацией в растворе не могут образовать пограничный гель слой, который бы снижал проницаемость.

Таким образом, в ходе работы показано, что использование нанофильтрационных мембран, позволяет эффективно выделять асфальтены из толуола и смесей толуола с гексаном, и таким образом. Полученный результат делает перспективным использование мембранного разделения для регенерации растворителей процессов деасфальтизации нефти.

Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ в рамках проекта 18-08-00837_a.

Литература

1. I.A. Wiehe et al. Energy & Fuels. 19 (2005) 1261
2. N. V. Shkalikov et al. Colloid Journal. 72 (2010) 133
3. С. В. Дезорцев и др. Башкирский химический журнал. 23 (2016) 70
4. Ф.М. Султанов и др. Мир нефтепродуктов. 2 (2006) 15
5. Р.А.Абдрахманов и др. Вестник Казанского технологического университета 17 (2014) 190
6. J.Hocker et al. Chem. Eng. Technol. 10 (1987) 125
7. J.Wang et al. Ind. Eng. Chem. Res. 51 (2012) 3776

8. B.I.Kharisov et al. *Journal of Petroleum Science and Engineering* 156 (2017) 971
9. F.B.Silva et al. *Brazilian Journal Of Petroleum And Gas* 7 (3) (2013) 107
10. L.Bai et al. *Fuel Processing Technology* 108 (2013) 94
11. B.J.Abu Tarboush et al. *Journal of Colloid and Interface Science* 378 (2012) 64
12. Y.Nie et al. *Ind. Eng. Chem. Res.* 50 (17) (2011) 10278
13. L.V.Castro et al. *Energy & Fuels* 23 (2009) 1603
14. D.Dudasova et al. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 317 (2008) 1
15. L.B.Gutiérrez et al. *Energy Fuels* 15 (2001) 624
16. M.Guiliano et al. *Energy Fuels* 14 (2000) 89
17. S.I.Andersen *Fuel Science and Technology International*, 12 (11-12) (1994) 1551
18. С.Е.Царьков и др. *Мембраны и мембранные технологии*, 3 (2013) 130

УДАЛЕНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ЯДОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕЗО-МАКРОПОРИСТЫХ СОРБЕНТОВ

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

REMOVAL OF CATALYTIC POISONS BY MEANS OF MESO-MACROPOROUS SORBENTS

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

E-mail: olegolub@mail.ru

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

Одним из наиболее существенных параметров, влияющих на эффективность установок гидроочистки, является сохранение активности катализатора. В сырой нефти и ее дистиллятах находится множество соединений, которые могут снижать активность катализатора. Соединения металлов Ni, V, Na, Fe являются каталитическими ядами, с вредным воздействием которых успешно справляются, удаляя их из сырья. Однако существуют и другие гетероатомные соединения, оказывающие вредное воздействие на катализатор. Так, арсин и органические производные мышьяка необратимо отравляют катализатор путем связывания с активными центрами: сульфидами никеля или кобальта. В результате такого взаимодействия образуются интерметаллиды NiAs и CoAs [1,2]. Отравленные активные центры не могут быть регенерированы, и таким образом, даже незначительное содержание мышьяка существенно влияет на активность катализатора. Для того чтобы предотвратить данный эффект, необходимо введение в каталитическую систему дополнительного слоя катализатора, который будет улавливать соединения мышьяка.

В данной работе разрабатывали катализатор защитного слоя для удаления соединений мышьяка из дизельных фракций. Основу таких катализаторов представляли мезопористые материалы. Такие мезопористые системы как TUD, MCF выбраны в качестве носителя, поскольку они обладают высокой удельной поверхностью и размером пор более 50 Å. Их синтез проводили в мягких условиях без использования дорогостоящих компонентов. Исследования по удалению мышьяка из дизельных фракций проводили с использованием проточного реактора со стационарным слоем катализатора. Условия проведения процесса максимально приближены к промышленным параметрам процесса гидроочистки.

Работа выполнена в рамках Соглашения № 14.576.21.0087 (Федеральная целевая программа «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007 - 2013 годы»)

Литература

1. ART Catalagram®, **2010**, 108, 9-13.
2. S. Yang, J. Adjaye, W.C. McCaffrey, A.E. Nelson, J. Mol. Catal. A: Chem. **2010**, 321, 83-91.

**ВОЗДЕЙСТВИЕ ФОТООБЛУЧЕНИЯ НА АРОМАТИЧЕСКИЕ
УГЛЕВОДОРОДЫ I-IV ГРУПП СУРАХАНСКОЙ НЕФТИ**
**Йолчуева У.Дж., Джафарова Р.А., Наджафова М.А., Салманова Ч.К.,
Мехтиева Г.Н.**

**IMPACT OF PHOTO-OBJECTION ON AROMATIC
HYDROCARBONS OF I-IV GROUP OF SURAKHAN OIL**

*Институт нефтехимических процессов им. Ю.Г. Мамедалиева НАН Азербайджана,
г. Баку*

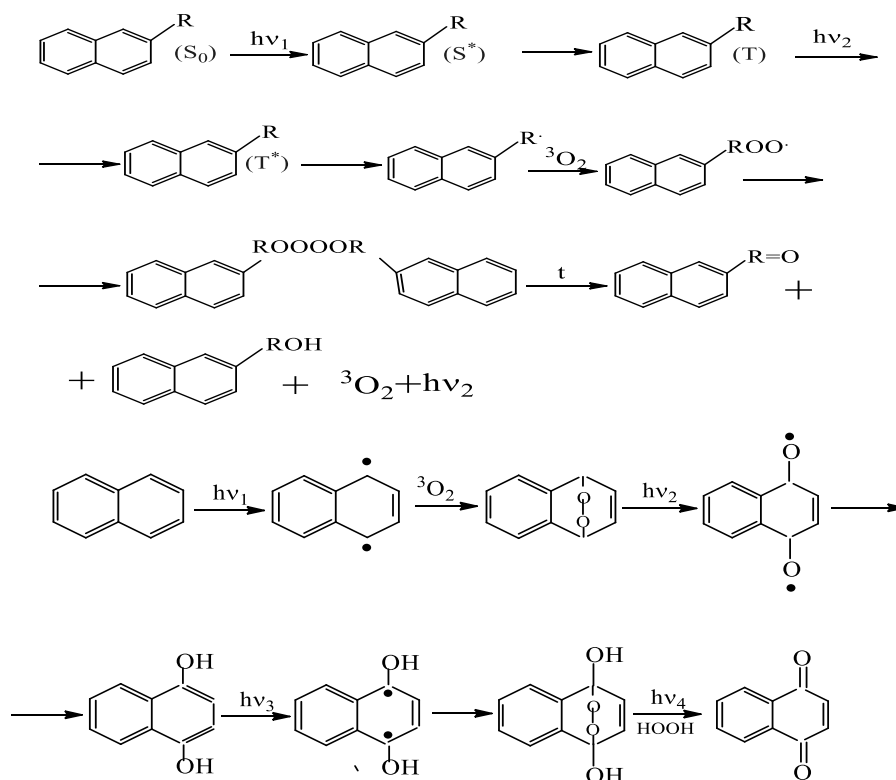
E-mail: ulviyya.yolcujeva@gmail.com

Месторождение Сураханы - одно из новых перспективных неглубоких (658м) залежей нефти Апшеронского полуострова. Физико-химические показатели нефти: плотность при 20⁰С – 0,8417 г/см³, молекулярный вес - 202,64, кинематическая вязкость - 6,33 мм² /с, температура застывания –(+ 40⁰С), температура вспышки – (+44⁰С), кислотное число -2,55 мг ОН/ г, содержание серы - 0,7809 % мас., концентрация смолисто-асфальтеновых веществ - 6 10¹⁵ спин/г. Методом адсорбционной хроматографии были получены I-IV группы ароматических углеводородов (АУВ) исследуемой нефти, которые анализировались на рефрактометре. К I- группе АУВ относится фракция с $n_d^{20} - 1,5108$; ко II -1,5357; к III – 1,5768; к IV -1,5990.

Для выяснения спектрально-люминесцентных свойств нефтепродуктов большое значение имеют нефтяные системы, в составе которых содержатся ароматические углеводороды, обладающие, как известно, видимой люминесценцией. В продуктах первичной в отличие от вторичной переработки нефти АУВ состоят практически только из замещенных представителей, которые имеют большое значение для изменения оттенков цвета люминесценции. Большинство АУВ I-IV групп исследуемой нефти имеют, в основном, яркую люминесценцию голубого, бирюзового и желтого цвета. Как и многие другие нефтяные системы эти группы ароматических углеводородов подвергаются фотоокислительным превращениям, которые приводят к уменьшению их люминесценции. При возбуждении АУВ неразложенным светом ртутной лампы (ПРК-2) с использованием фильтра УФС-1 ($\lambda = 240 - 400$ нм) происходит их люминесценция с различным цветом и интенсивностью.

Исследование воздействия фотооблучения на I-IVгр .АУВ проводилось современными, высокочувствительными методами : УФ- (JENEVAY UV-Vis, ИК- и ЯМР- (BRUKER)– спектроскопии. При изучении УФ- спектров поглощения получены данные об уменьшении оптических плотностей, относящиеся к би- (225 нм) и трициклическим, (256 нм) ароматическим углеводородам. При этом происходит гипсо- и батохромные смещения максимумов поглощения. Структура продуктов окисления

(эндопероксиды, кетоны, спирты и т.д.), образующихся по радикальному и молекулярному механизмам, исследована методом ИК-спектроскопии:



Изучена также кинетика процесса фотоокисления АУВ I-IV гр. в зависимости от оптической плотности карбонильных групп (1720 см^{-1}) и от времени облучения. При облучении в течение 2,5ч процесс происходит ускоренно и прямолинейно, после 2,5ч скорость процесса фотоокисления замедляется до 10 ч.

По ЯМР- спектрам определены изменения степени ароматичности до и после фотооблучения: для I, II, III и IV гр.АУВ, соответственно, 10, 15, 11 и 2%. Незначительное уменьшение степени ароматичности, наблюдаемое для IV гр.АУВ Сураханской нефти, свидетельствует о фотостабильности данной группы по сравнению с другими АУВ исследуемой нефти

Таким образом, среди исследуемых вышеуказанных групп АУВ более стабильной оказалась IV гр. АУВ, которая хорошо люминесцирует в видимой области спектра, что предопределяет его применение в области капиллярной дефектоскопии.

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ РЕЦИРКУЛИРУЮЩИХ NiMoW-СУЛЬФИДНЫХ НАНОДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ В РЕАКЦИЯХ ГИДРИРОВАНИЯ БИЦИКЛИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Елизарова Н.И.¹, Тополюк Ю.А.¹, Максимов А.Л.^{2,3}

CATALYTIC ACTIVITY OF RECIRCULATING NiMoW-SULFIDE NANODISPERSE SYSTEMS IN THE REACTIONS OF BICYCLIC HYDROCARBONS HYDROGENATION

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

E-mail: topolyuk.y@gubkin.ru

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

³ Химический факультет, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва

Значительное улучшение показателей процесса гидропереработки углеводородного сырья в сравнении с традиционными гетерогенными катализаторами - би-(MoNi) и триметаллическими (MoW₂Ni) сульфидными компонентами, нанесенными на кислотный носитель, достигается при использовании суспендированных наноразмерных сульфидных катализаторов в сларри-процессах [1]. Однако переход к промышленным технологиям с использованием наноразмерных катализаторов и slurry-реакторов сдерживается объективными факторами, связанными со сложностью технологии отделения катализатора от продуктов реакции и оптимизацией сроков эксплуатации катализатора. Установление структуры и состава выводимого из рециркулирующей системы катализатора может стать важным этапом в понимании возможной технологии рецикла катализатора и каталитического действия дисперсных частиц [2].

В работе изучались структурно-морфологические особенности и каталитические свойства нанодисперсных NiMoW-сульфидных систем гидрирования бициклических углеводородов, синтезированных *in situ* и выделяемых из реакционной системы с помощью методов центрифугирования и отгонки жидкой части реакционной смеси от катализатора в вакууме. В задачи исследования входило установление размеров частиц активной фазы выделяемого катализатора, сравнение фазового состава, структурно-морфологических особенностей частиц катализатора в зависимости от метода отделения катализатора от реакционной массы и вида сырья, подвергающегося гидропереработке.

Каталитические эксперименты проводили в стальных автоклавах емкостью 20 мл при температуре 380°C (нагрев 15 К/мин), при начальном давлении водорода 5 МПа и интенсивном перемешивании (700 об./мин), длительность каждого эксперимента составила 5 ч. Модельным сырьем служили 10%-ные растворы бициклических ароматических углеводородов в н-гексадекане: нафталина, 2-метилнафталина и 2,6-

диметилнафталина. Мольное отношение субстрат : металл составляло 60–100 : 1 (металл – Mo, W, Ni). Мольное отношение водород : субстрат составляло 50 : 1.

Изучение элементного состава продуктов реакции в 2-х сериях экспериментов после сепарации катализатора различными методами показало, что в продуктах реакции после отделения катализатора методом отгонки содержание Mo не превышало 0,0005 %, W – 0,0004%, Ni <0,0001 %, при выделении рециркулирующего катализатора методом центрифугирования содержание Mo в катализате составило 0,0014 %, W – 0,0005%, Ni <0,0003 %. Таким образом установлено, что при выделении катализатора как методом центрифугирования, так и отгонкой катализата в вакууме, все металлы практически количественно концентрируются в твердом остатке, что важно для рециркуляции и регенерации катализатора. По данным просвечивающей микроскопии (Рис. 1) в серии экспериментов по исследованию активности катализаторов в реакции гидрирования 2,6-диметилнафталина с возрастанием номера цикла использования катализатора как для катализаторов, выделяемых центрифугированием, так и сепарированных отгонкой, наблюдалось увеличение длины частиц Mo(W)S₂, при этом количество слоев Mo(W)S₂ в пачке варьировалось в зависимости от метода выделения катализатора. Так, после 1-го цикла использования для образца катализатора, выделенного центрифугированием, средняя длина частиц сульфидной фазы составила 7 нм, среднее количество слоев в упаковке соответствовало 6, после 4-го цикла использования в данном образце средняя длина частиц увеличилась до 15 нм, количество слоев в упаковке увеличилось в среднем до 10. После первого рецикла катализатора, выделенного отгонкой в вакууме, средняя длина частиц сульфидной фазы в нем соответствовала 6 нм, усредненное число слоев в пачке определялось равным 8, в 4-х циклах использования данного образца длина частиц сульфидной фазы увеличилась до 16 нм, а количество слоев Mo(W)S₂ в упаковке уменьшилось до 4. При сравнительно одинаковой средней длине частиц сульфидной фазы 15–16 нм количество слоев в упаковке исследованных катализаторов различается, при этом в образце катализатора, сепарированного отгонкой длинные частицы переплетены и наложены друг на друга, большая их часть собрана в агломераты.

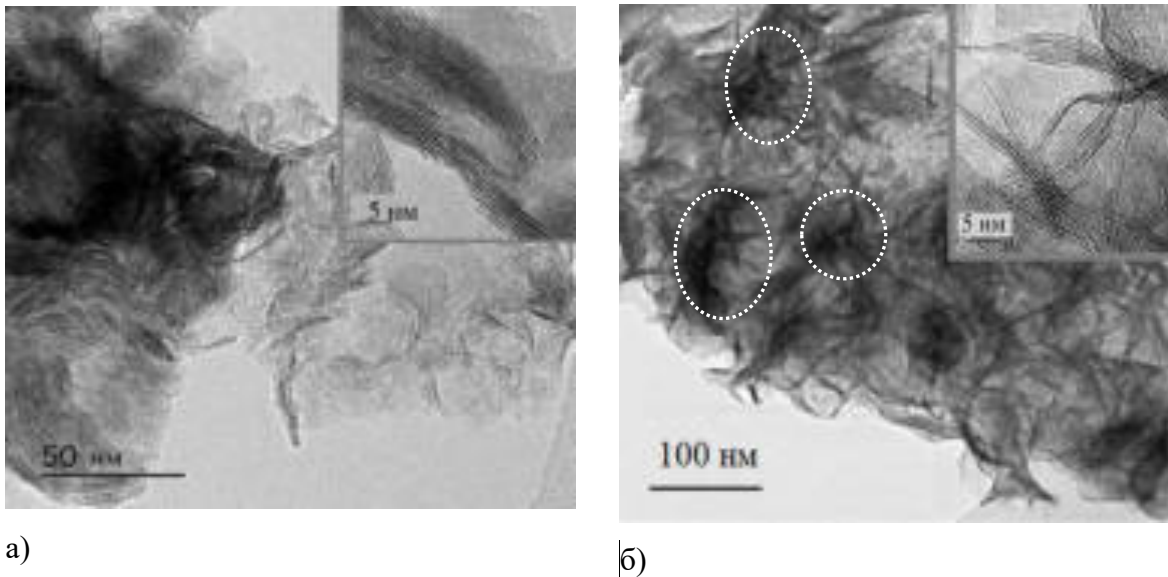


Рис. 1. Микрофотографии образцов катализаторов после 4-х циклов использования: а – выделяемого центрифугированием, б – выделяемого отгонкой

Изучение дифрактограмм отработанных катализаторов, выделенных различными методами после 4-го цикла использования в реакции гидрирования 2,6-диметилнафталина (Рис. 2), показало, что фазовый состав образцов одинаков, однако с высокой долей вероятности можно говорить о лучшей кристаллизации образца, сепарированного отгонкой катализата в вакууме.

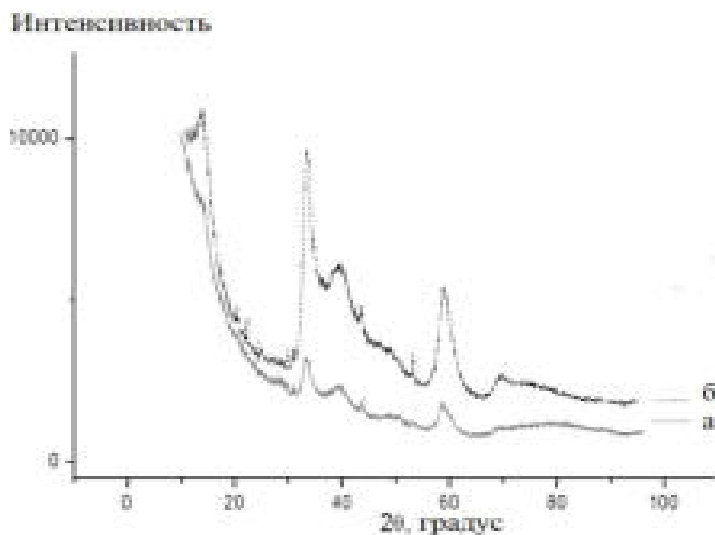


Рис. 2. Дифрактограммы образцов катализаторов после 4-х циклов использования: а – выделяемого центрифугированием, б – выделяемого отгонкой

С помощью базы дифракционных данных PDF-2 и программы MDI Jade 6.5 было установлено, что широкие дифракционные максимумы соответствуют фазам сульфида молибдена MoS_2 или вольфрама WS_2 в двух гексагональных модификациях – 2H

(пространственная группа $R\bar{6}3/mmc$) и $3R$ (пространственная группа $R\bar{3}m$), а также биметаллического сульфида $Mo_6Ni_{1.4}S_8$. Характерный размер кристаллитов сульфидных фаз, оцененный по уширению соответствующих дифракционных максимумов по формуле Селякова–Шеррера, не превышал 5 нм, причем для образца, отделенного центрифугированием, он составил 4,8 нм, а для катализатора, выделенного отгонкой, – 3,7 нм. Сопоставимые размеры кристаллитов сульфидных фаз были получены по методу Виллиамсона–Холла, для первого катализатора размер кристаллитов составил 3,6 нм, для второго – 2,2 нм. Узкие дифракционные максимумы, по всей видимости, могут соответствовать присутствию в образцах определяемых количеств фаз оксидов никеля NiO либо вольфрама WO_3 , по уширению узких максимумов был рассчитан характерный размер кристаллитов таких включений, который составил порядка 50 нм.

Изучение каталитической активности нанодисперсных систем в повторных циклах использования позволило установить, что общей тенденцией для всех серий экспериментов независимо от метода сепарации катализатора и вида конвертируемого сырья являлось снижение конверсии и селективности по декалинам от первого к конечному циклу использования катализатора. Катализаторы, выделенные при отгонке реакционной смеси в вакууме, показывали значительно более низкую активность в последующих циклах использования. Известно [3], что решающее влияние на активность и селективность сульфидных катализаторов оказывает присутствие избытка серы в виде S_2^{2-} частиц, которые при реакции с водородом образуют поверхностные $-SH$ группы, обладающие гидрирующей активностью. Был проведен ряд экспериментов из 4-х рециклов катализатора, в которых прекурсор серы добавлялся только в первом цикле использования катализатора. Результаты экспериментов показали, что активность катализаторов в циклах повторного использования снижалась сопоставимо с результатами экспериментов, в которых прекурсор серы добавлялся в каждом цикле. Снижение селективности по декалинам также повторяло зависимость от числа рециклов в экспериментах с дозированием прекурсора серы в каждом цикле.

Проведенные исследования структуры, состава и морфологических особенностей катализаторов указывают на то, что размеры и структура частиц катализаторов, сформировавшихся *in situ*, в значительной мере зависят от интенсивности реакций коксообразования и превращения компонентов сырья при гидроконверсии. При гидрировании замещенных нафталинов различие в каталитической активности полиметаллических сульфидов, сепарированных различными методами, было более значительно.

Низкая активность катализатора, выделенного отгонкой продуктов реакции в вакууме, может быть обусловлена несколькими факторами. Во-первых, образованием более плотной непористой структуры катализатора с повышенным (по сравнению с катализатором, выделенным центрифугированием) содержанием кокса на поверхности, что значительно затрудняет доступ реагирующим молекулам к каталитическим центрам. Во-вторых, как показано в работе [4], степень кристалличности сульфидной фазы катализаторов гидрооблагораживания может влиять на каталитическую активность: образцы с большей кристалличностью сульфидной фазы проявляют меньшую активность. В-третьих, уменьшение количества сульфидных слоев в упаковке также могло повлиять на снижение каталитической активности в реакции гидрирования бициклических углеводородов.

Литература

1. Хаджиев С.Н., Кадиев Х.М. и Кадиева М.Х.. Синтез и свойства наноразмерных систем - эффективных катализаторов гидроконверсии тяжелого нефтяного сырья //Нефтехимия. 2014.Т. 54. №5, с. 327.
2. Bellussi G., Rispoli G., Molinari D., Landoni A., Pollesel P., Panariti N., Millini R. and Montanari E. //Catal. Sci. Technol, 2013, V. 3. P. 176.
3. Topsoe N.Y., Topsoe H.//J. Catal.1993.V. 139. № 2. P. 641.
4. Kooyman P.J. et al. // J. Phys. Chem. B. 2002. V. 106. № 45. P. 11795.

**ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТАЛЛОВ ПЕРЕМЕННОЙ
ВАЛЕНТНОСТИ В КАЧЕСТВЕ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ТРАНСФОРМАЦИИ
ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ДОМАНИКОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ
ПЕРВОМАЙСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ**

Михайлова А.Н.¹, Каюкова Г.П.^{1,2}, Косачев И.П.¹, Вахин А.В.²

¹*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН
E-mail: stasu07@mail.ru*

²*Казанский (Приволжский) федеральный университет*

Необходимость прироста и восполнения запасов нефти требует выявления новых, нетрадиционных объектов разведки и добычи углеводородного сырья, к числу которых относятся богатые органическим веществом породы доманиковых формаций. Российская доманиковая свита (семилукский горизонт франкского яруса верхнего девона) является первой нефтегазоматеринской сланцевой формацией, признанной в науке [1]. Доманиковый горизонт Волго-Уральской провинции распространен на площади около 400 тыс. км, и, при мощности около 30 м и среднем содержании органики 2-3%, содержит в сумме около триллиона тонн органического вещества, что делает его нефтегенерирующие возможности практически неисчерпаемыми [2]. На территории республики Татарстан по данным ПАО «Татнефть» ресурсы сланцевой нефти в доманиковых отложениях оцениваются до 16 млрд. тонн. Но технологии их добычи и разработки находятся на стадии изучения и опытного освоения. В связи с этим исследования, направленные на изучение преобразования органического вещества высокоуглеродистых доманиковых пород являются важными для решения вопросов создания технологий добычи углеводородного сырья из плотных низкопроницаемых нефтематеринских пород.

Цель работы – выявление закономерностей преобразования органического вещества нефтесодержащей доманиковой породы в гидротермально-каталитической системе с использованием в качестве катализаторов нефтерастворимых карбоксилатов металлов переменной валентности.

Объектом исследования служил образец высокоуглеродистой карбонатно-кремнистой породы семилукского горизонта из продуктивных отложений верхнего девона Первомайского месторождения, отобранный из интервала глубин 1601,2-1607 м (м.в. 3,74-3,81). Исходная порода, по данным рентгено-структурного анализа, состоит преимущественно из кварца (54 %), кальцита (24 %) и микроклина (12 %) с примесями мики (7 %), доломита (1 %) и пирита (0,7 %). Содержание органического вещества в породе, по данным термического анализа, составляет 8,15 %.

Первомайское месторождение, одно из крупнейших в республике, расположенное на северо-востоке Татарстана, введено в разработку в 1962 г. Основным объектом нефтедобычи здесь являются кыновско-пашийские отложения верхнего девона, степень выработки которых на сегодняшний день составляет 92,2 % [3]. Разведанные на данном месторождении большие запасы доманиковых отложений, богатых ОВ и перспективных на обнаружение сланцевых залежей нефти в отложениях семилукского, елховского, радаевского и др. горизонтов, заставляют искать новые пути освоения и разработки данного месторождения как источника нетрадиционного углеводородного сырья.

Опыты по гидротермальному и гидротермально-каталитическому воздействию на породу проведены в автоклаве емкостью 1 л в углекислотной среде при температуре 300°C, конечном давлении в системе 10,5 МПа и при добавлении воды в систему в количестве 30% по отношению к взятой навеске породы. Присутствие CO₂ обусловлено его вытесняющей способностью вследствие увеличения открытой пористости пород и увеличением подвижности извлекаемого битумоида [4]. В качестве катализатора использовали композицию нефтерастворимых карбоксилатов металлов переменной валентности – железа, кобальта и меди, полученных обменной реакцией неорганической соли металла с натриевой солью дистиллированного таллового масла. Использование данной композиции катализаторов связано с эффективностью их применения в ряде работ, направленных на преобразование углеводородного состава тяжелых сверхвязких нефтей [5, 6]. Экстракцию образца породы до и после опытов проводили в аппарате Сокслетта смесью органических растворителей: хлороформ, толуол, изопропанол, взятых в равных соотношениях. Исходный экстракт и продукты опытов исследовали с применением комплекса физико-химических методов.

Выход экстрактов из образцов породы после опытов увеличивается: с 4,45 % из исходной породы до 5,69 % после гидротермального и до 7,84 % после гидротермально-каталитического опытов (табл. 1). В экстрактах после опытов увеличивается выход насыщенных углеводородов с 27 до 40 %, снижается содержание смол с 33 % до 18 % в

Таблица 1. Групповой состав экстрактов из образцов доманиковой породы до и после опытов

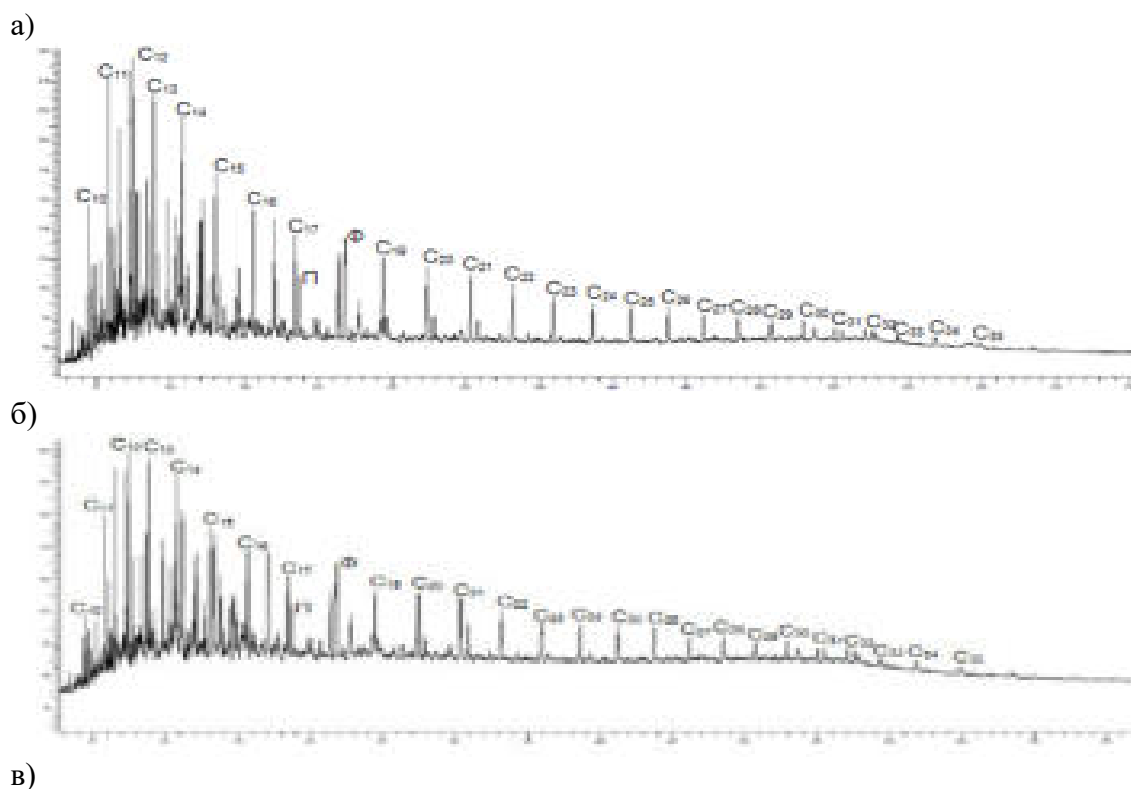
| № образца | Выход экстракта, мас. % | *Групповой состав, мас. % | | | | |
|---|-------------------------|---------------------------|-------|-------|-------|--------------------|
| | | НУ | АС | Смолы | Асф. | Карбены и карбоиды |
| <i>Исходная порода</i> | | | | | | |
| 1 | 4,45 | 27,55 | 29,48 | 33,14 | 9,83 | - |
| <i>Порода после гидротермального опыта (без катализатора)</i> | | | | | | |
| 2 | 5,69 | 40,70 | 26,16 | 18,41 | 14,73 | - |

| Порода после гидротермально-каталитического опыта (катализатор Fe+Co+Cu) | | | | | | |
|--|------|-------|-------|-------|-------|------|
| 3 | 7,84 | 40,63 | 32,88 | 13,99 | 11,38 | 1,12 |

*НУ – насыщенные углеводороды; АС – ароматические соединения; Асф. – асфальтены

гидротермальном опыте и до 13 % в гидротермально-каталитическом опыте. Содержание асфальтенов в продуктах опытов, напротив, увеличивается. В составе асфальтенов после каталитического опыта в результате их термополиконденсации образуется нерастворимая в органических растворителях фракция новообразованных углистых веществ типа карбенов и карбоидов, вследствие стадийного разрушения керогена.

В составе насыщенных фракций, выделенных из экстрактов, присутствуют н-алканы ряда C₁₀-C₃₅ (рис. 1). На хроматограммах продуктов гидротермального и гидротермально-каталитического опытов наблюдается небольшое увеличение содержания высокомолекулярных н-алканов, что подтверждается увеличением величины отношения C₂₇/C₁₇ с 0,25 до 0,29 и 0,30 соответственно.



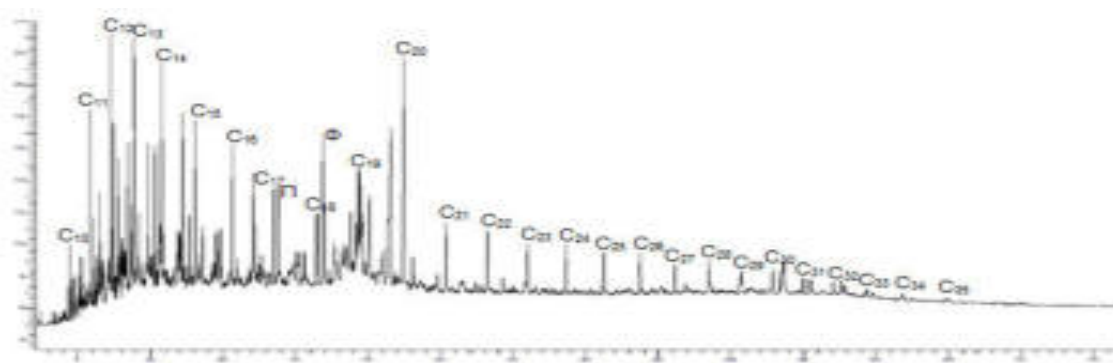


Рис. 1. Хроматограммы насыщенных углеводородов из экстрактов, извлекаемых из доманиковой породы Первомайского месторождения до и после опытов: а) – исходная порода; б) – гидротермальный опыт; в) – гидротермально-каталитический опыт

На хроматограмме продукта гидротермально-каталитического опыта следует отметить высокие пики *n*-алканов C₁₉-C₂₀. Поскольку в качестве сырья для синтеза прекурсора катализаторов использовалось дистиллированное талловое масло, присутствие пиков может быть связано с преобразованием природных смоляных и жирных кислот фракции C₁₄-C₂₄ [8], входящих в его состав, в парафины при T опыта 300°C.

Степень ароматичности асфальтенов в процессе опытов увеличивается, о чем свидетельствует увеличение концентрации свободных радикалов I(R^{*}): с 196 до 342 в продукте гидротермального опыта и до 352 в продукте гидротермально-каталитического опыта, что приводит к увеличению значения показателя R^{*}/V⁴⁺ с 0,41 до 0,65 и 0,58 соответственно. В карбено-карбоидах после гидротермально-каталитического воздействия концентрация V⁴⁺ снижается (рис. 2) в связи с практическим отсутствием в их составе ванадилпорфириновых комплексов, вследствие чего показатель R^{*}/V⁴⁺ для них имеет большие значения относительно асфальтенов (1,27), что подтверждает самую высокую степень их ароматичности, и согласуется с наименьшим значением показателя H/C_{ат} по данным элементного анализа (1,13 по сравнению с 1,28 для асфальтенов из исходной породы) и высоким значением показателя ароматичности (C₁=D₁₆₀₀/D₇₂₀=8,60).

В асфальтенах продуктов опытов, по данным РФА, увеличивается концентрация ванадия, что может быть связано с процессами деструкции матрицы керогена. На породе после гидротермально-каталитического опыта увеличивается концентрация металлов – Fe (с 3,8 до 6,0), Co (с 0 до 1,3), Cu (с 0,09 до 0,4), используемых в качестве катализатора, что свидетельствует об их сорбции на породе.

а)

б)

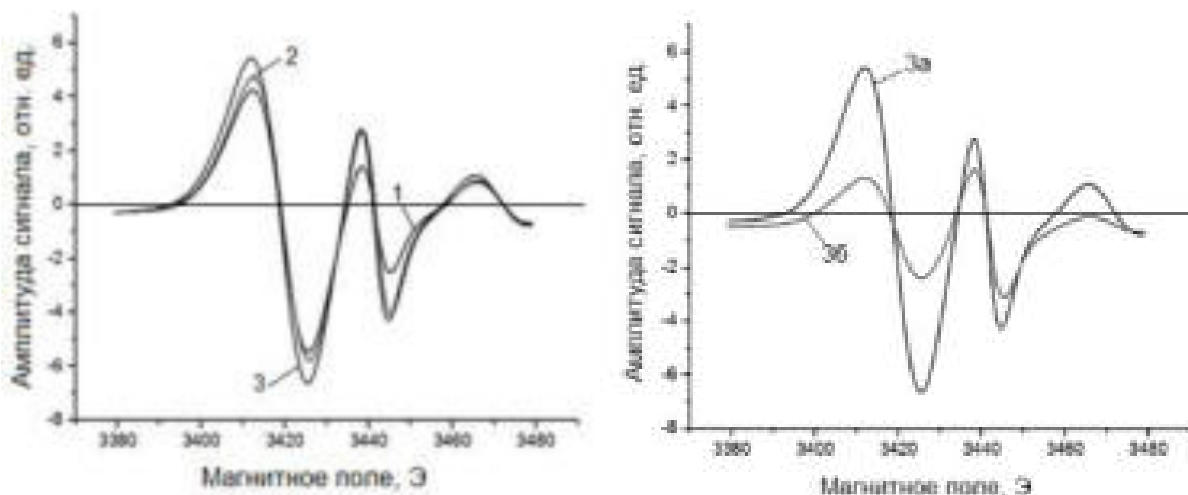


Рис. 2. ЭПР спектры: (а) - фракции асфальтенов: 1 – исходная порода; 2 – гидротермальный опыт; 3 – гидротермально-каталитический опыт; (б) - фракции асфальтенов (3а) и карбено-карбоидов (3б) после гидротермально-каталитического опыта.

Таким образом, гидротермально-каталитическое воздействие на доманиковую породу при температуре 300°C в углекислотной среде с применением в качестве катализатора комплекса металлов переменной валентности: Fe, Co, Cu, позволило увеличить выход органического экстракта из породы с 4,45 % до 7,84 %. Гидротермальный опыт без использования катализатора позволил увеличить выход экстракта до 5,69 %. В составе экстрактов продуктов опытов увеличивается содержание насыщенных углеводородов в 1,5 раза и снижается содержание смол в 2 раза. Вследствие протекания деструктивных процессов с образованием высокомолекулярных н-алканов в продуктах опытов увеличивается степень ароматичности асфальтенов. Применение металлов переменной валентности в гидротермально-каталитической системе приводит к более интенсивной деструкции органического вещества с образованием нерастворимой фракции асфальтенов типа карбенов и карбоидов. Отмечен факт сорбции катализатора на породе.

Литература

1. Цветков Л.Д., Цветкова Н.Л. Сланцевая нефть России // Вести газовой науки. 2013. № 5 (16). С. 219-230.
2. Илеменова О.В. Геолого-геохимические особенности доманиковых фаций девона Башкирского Приуралья и их влияние на формирование нефтяных залежей: дис. канд. геолого-мин. наук. – Уфа: «БашНИПИнефть», 2002. – 183 с.

3. Емельянов В.В., Газизов И.Г., Салихов А.Д., Плотникова И.Н., Носова Ф.Ф., Пронин Н.В. Перспективы прироста запасов нефти на месторождениях НГДУ «Прикамнефть» за счет возвратных горизонтов в косьвинско-радаевских отложениях // Нефтяное хозяйство. 2014. № 10. С. 64-68.
4. Greg Johnson. Recovering More oil Through CO₂ Flooding // Valve Magazine. Fall. 2014. P. 38-44.
5. Петрухина Н.Н., Каюкова Г.П., Романов Г.В., Туманян Б.П., и др. Превращения высоковязкой нефти при каталитическом и некаталитическом аквагермолизе // Химия и технология топлив и масел. 2014. № 4 (484). С. 30-37.
6. Wenlong Qin, Zengli Xiao. The Researches on Upgrading of Heavy Crude Oil by Catalytic Aquathermolysis Treatment Using a New Oil-Soluble Catalyst // Advanced Materials Research. 2013. Vol. 608-609. 1428-1432 pp.

**ПРЕВРАЩЕНИЕ ПРЯМОГОННОЙ БЕНЗИНОВОЙ ФРАКЦИИ НА
ВЫСОКОКРЕМНЕЗЁМНОМ ЦЕОЛИТЕ,
МОДИФИЦИРОВАННОМ МЕДЬЮ И ЦИНКОМ**
Мамедов С.Э., Ахмедова Н.Ф., Мирзалиева С.Э., Дадашева С.С.
**TRANSFORMATION OF STRAIGHT-RUN GASOLINE ON HIGH-SILICA
ZEOLITE MODIFIED BY COPPER AND ZINC**

*Бакинский государственный университет, г. Баку, Азербайджан
E-mail: n_akhmed@mail.ru*

Одной из важных задач нефтеперерабатывающей промышленности является получение бензиновых фракций с улучшенными октановыми характеристиками, удовлетворяющих требованиям к автомобильным бензинам. Для этого необходимо облагораживать низкооктановые компоненты прямогонных бензиновых фракций в высокооктановые соединения, не подвергая деструкции изопарафиновые углеводороды. Для достижения этой цели необходим катализатор, обладающий повышенной молекулярно-ситовой избирательностью и кислотными свойствами. Таким требованиям отвечают высококремнезёмные цеолиты типа пентасила. Целью настоящей работы является исследование влияния медью и его совместного действия с цинком на кислотные и каталитические свойства пентасила в процессе облагораживания прямогонной бензиновой фракции.

В качестве исходного был выбран цеолит типа пентасила с $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3=61$. Все приготовленные образцы содержали 25% (масс.) связующего - Al_2O_3 . После грануляции катализатор сушили (120°C , 4 ч) и прокаливали (550°C , 4ч). Процесс приготовления пропиточных образцов катализаторов состоял из следующих стадий: декатионирования, пропитки декатионированного цеолита последовательной пропиткой дигидрофосфата аммония, нитратами цинка и меди и грануляции со связующим – оксидом алюминия, сушки и прокалики. Количество Zn, P и Cu в цеолите составляло 1.0-3,0; 1,0 и 0.5,-1.5 % соответственно. Опыты проводили на установке проточного типа со стационарными слоем катализатора (5мл) в интервале температур $350\text{-}430^\circ\text{C}$ с объёмной скоростью подачи сырья 2 час^{-1} . Для исследований была использована прямогонная бензиновая фракция Бакинского нефтеперерабатывающего завода «Азерияг» со следующим углеводородным составом (мас.%): парафиновые – 28,3; изопарафиновые – 29,5; нафтеновые – 33,6; ароматические – 8,8. Октановое число фракции по М.М. составляло 58.

На основе проведенных исследований было установлено, что немодифицированный образец Н-пентасил проявляет низкую изомеризующую и ароматизирующую активность. Модифицирование Н-пентасила приводит к резкому увеличению выхода высокооктановых

компонентов: ароматических и изопарафиновых углеводородов. Увеличение концентрации цинка в цеолите с 1,0 до 3,0 мас.% приводит к существенному возрастанию выхода ароматических углеводородов. На образце, содержащем 3,0 мас.% цинка при 380⁰С, содержание ароматических углеводородов возрастает до 23,8 мас.%. Однако, при модифицировании Н-пентасила цинком, выход изопарафиновых углеводородов возрастает незначительно (с 33,5 до 38,2). Октановое число катализата возрастает до 81,3. Модифицирование Zn-пентасила фосфором приводит к увеличению жидких продуктов до 78,6 мас.%. Содержание изопарафиновых и ароматических углеводородов изменяется незначительно.

Модифицирование Н-пентасила цинком приводит к смещению высокотемпературного пика в область более низких температур и снижению концентрации кислотных центров обеих форм десорбции аммиака. Введение фосфора и меди в состав Zn-содержащего катализатора приводит к дальнейшему снижению концентрации сильных кислотных центров. Модифицирование образца 3% Zn-Н-пентасила фосфором в количестве 1,0 мас.% приводит к снижению сильных кислотных центров с 224 мкмоль·г⁻¹ до 109 мкмоль·г⁻¹. При увеличении содержания меди в составе катализатора 3%Zn1%P/Н-пентасил до 5,0 мас.% концентрация сильных кислотных центров снижается до 79 мкмоль·г⁻¹.

Модифицирование образца катализатора 3 % Zn-1,0%P-Н-пентасил медью существенно повышает выход изопарафиновых углеводородов. Максимальное содержание изопарафиновых углеводородов достигается на образце, содержащем 1,0 мас.% меди. На этом образце при 380⁰С выход изопарафиновых углеводородов достигает до 42,6 мас.%. Увеличение содержания меди в катализаторе до 1,5 мас.% приводит к снижению выхода ароматических углеводородов. Таким образом, модифицирование цинксодержащих катализаторов медью способствует увеличению изомеризующей активности катализатора.

Таким образом, среди исследуемых катализаторов лучшим оказался биметаллический катализатор состава 1%Cu 1%P 3%Zn/Н-пентасил (соотношение Cu:Zn=1:3), который позволяет при температуре 380⁰С получать компонент бензина с ОЧ=87. Изменение каталитических свойств пентасилов связано с тем, что при модифицировании цеолитов модификаторами (Cu, Zn, P) происходит существенное снижение концентрации сильных кислотных центров. На Н-пентасиле, обладающем более сильными Бренстедовскими кислотными центрами (538 мкмоль·г⁻¹), скорость реакции крекинга углеводородов существенно выше скорости изомеризации и ароматизации

углеводородов, что способствует более низкому выходу жидких углеводородов. При массовом соотношении Cu:Zn равном 1:3 достигается оптимальное соотношение Бренstedовских и Льюисовских кислотных центров, что приводит к увеличению скорости изомеризации n-парафиновых углеводородов.

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ СПОРТИВНОГО БЕНЗИНА
НА ООО “ЛУКОЙЛ-НИЖЕГОРОДНЕФТЕОРГСИНТЕЗ”**

Рассадин О.В., Большаков А.В., Чухнин Г.А., Губин К.А.

DEVELOPMENT OF TECHNOLOGY FOR SPORTS PETROL

AT LLC “LUKOIL-NIZHEGORODNEFTEORGSINTEZ”

ООО “ЛУКОЙЛ-Нижегороднефтеоргсинтез”, Нижегородская область, г. Кстово

E-mail: Oleg.Rassadin@lukoil.com

На рынке России ассортимент спортивного топлива представлен в основном иностранными производителями VP Racing Fuels, Inc [1] и др. Импортируемые спортивные марки бензинов соответствуют требованиям Международной автомобильной ассоциации (FIA) [2] и Международной ассоциации мотоспорта (FIM) [2], но не соответствуют требованиям Российских стандартов и Технического Регламента Таможенного Союза “. В связи с этим не могут реализовываться через АЗС.

Предложен способ получения композиции автомобильного бензина, соответствующей требованиям ГОСТ Р 51866-2002 (ЕН 228-2004), Технического регламента Таможенного союза ТР ТС 013/2011, а так же Техническим регламентам FIA (Международная автомобильная федерация) и FIM (Международная мотоциклетная федерация) с октановым числом по исследовательскому методу не менее 100 пунктов для современных гоночных, спортивных автомобилей, заключающийся в компаундировании в потоке бензина каталитического риформинга [3], изомеризата [4], алкилата [5], фракции стабильного бензина [6], метил-трет-бутилового эфира [7] и антиокислительной присадки агидол-12 при следующем соотношении компонентов:

Таблица 1. Состав композиции спортивного бензина

| Наименование компонента | Доля вовлечения, % масс. |
|--|--------------------------|
| Алкилат | 3,5÷36 |
| Изомеризат | 0÷10 |
| Легкий бензин каталитического крекинга | 10÷25 |
| Фракция стабильного бензина | 0÷30 |
| Катализат | 20÷55 |
| Метил-трет-бутиловый эфир | 5÷14,5 |
| Агидол-12 | 0,01 |

Фракцию лёгкого бензина каталитического крекинга получают при разделении фракции стабильного бензина каталитического крекинга на две фракции – фракцию лёгкого и тяжёлого бензина.

Таблица 2. Качество фракции стабильного бензина каталитического крекинга

| № | Наименование показателей | Текущее значение |
|---|---|--|
| 1 | Плотность при 15°C, кг/м ³ | 747,8 |
| 2 | Октановое число по исследовательскому методу | 94,5 |
| 3 | Октановое число по моторному методу | 82,3 |
| 4 | Давление насыщенных паров, кПа | 61,5 |
| 5 | Содержание углеводородов: - Бензол, %об - Олефины, %об - Нафтены, %об - Ароматические, %об - I-парафины, % об. - N-парафины, % об. | 0,75 26,06 1,22 26,6 34,78 4,14 |
| 6 | Фракционный состав, °C Н.К. 10% 50 % 90% К.К. Объёмная доля испарившегося бензина при 70 °C Объёмная доля испарившегося бензина при 100 °C Объёмная доля испарившегося бензина при 150 °C | 35,4 50,6 96,1 182,7 210,0 33,5 54,1 76,5 |
| 7 | Содержание серы, ppm масс. | 8,5 |

Фракцию легкого бензина направляют на смешение для приготовления предлагаемой композиции спортивного бензина, а фракцию тяжелого бензина на смешение других видов товарных автомобильных бензинов. Качественные характеристики легкого бензина - октановое число по исследовательскому методу 96,8 и 93 по моторному, - выкипаемость при 70 °C – 100% объема, при этом характеристики бензина крекинга прототипа: выкипаемость при 70 °C – 30% объема, октановое число по

исследовательскому методу – 94 пункта, что выгодно отличает легкий бензин от стабильного бензина каталитического крекинга.

Таблица 3. Качество фракции лёгкого бензина каталитического крекинга

| № | Наименование показателей | Текущее значение |
|---|--|------------------|
| 1 | Плотность при 15°C, кг/м ³ | 650,9 |
| 2 | Октановое число по исследовательскому методу | 96,8 |
| 3 | Октановое число по моторному методу | 83,0 |
| 4 | Давление насыщенных паров, кПа | 140,2 |
| 5 | Содержание углеводородов: | |
| | - Бензол, %об | 0,0 |
| | - Олефины, %об | 60,2 |
| | - Нафтены, %об | 0,0 |
| | - Ароматические, %об | 0,0 |
| | - I-парафины, % об. | 14,6 |
| | - N-парафины, % об. | 25,2 |
| 6 | Фракционный состав, °С | |
| | Н.К. | 31,1 |
| | 5% | 32,1 |
| | 10% | 32,6 |
| | 50 % | 34,6 |
| | 90% | 38,7 |
| | 95% | 41,2 |
| | К.К. | 52,5 |
| 6 | Содержание серы, ppm масс. % | 19,2 |

Приготовление спортивного бензина в соответствии с составом, указанным в таблице №2, позволяет получать качественное топливо в широком диапазоне октановых чисел 100-102 пункта по исследовательскому методу с учётом изменений технологического режима эксплуатации объектов, в том числе, при останове установок на капитальный ремонт.

Работа выполнена за счет средств ООО «ЛУКОЙЛ-Нижегороднефтеоргсинтез».

Литература

1. <http://sfmotorsport.ru/products/gasoline/vp-racing>
2. Требования FIA и FIM к автомобильным бензинам.
3. Забрянский Е.И. Детонационная стойкость и воспламеняемость моторных топлив. – М.:Химия, 1965. – 188 с.
4. Гуреев А.А. Применение автомобильных бензинов. – М.: Химия, 1972. – 109 с.
5. Емельянов В.Е. Все о топливе. Автомобильный бензин: Свойства, ассортимент, применение / В.Е. Емельянов. - М.: ООО «Издательство Астрель»: ООО «Издательство АСТ», 2003.-79, [1] с.
6. Харлампида Х.Э., Хамидуллин Р.Ф. Активация углеводородного сырья – один способ увеличения глубины переработки нефти // VIII Молодежная научно-практическая конференция в ОАО «ТАНЕКО». – Нижнекамск, 2015. – С. 78–83.

**СОВРЕМЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ – ОСНОВА
ПРОИЗВОДСТВА МОТОРНЫХ ТОПЛИВ ДЛЯ ТЕХНИКИ,
ЭКСПЛУАТИРУЕМОЙ В АРКТИЧЕСКОЙ ЗОНЕ**

Береснева Е.В., Лунева В.В., Шарин Е.А.

**MODERN OIL REFINING PROCESSES – THE BASIS FOR THE PRODUCTION
OF MOTOR FUELS FOR EQUIPMENT OPERATED IN THE ARTIC ZONE**

ФАУ «25 ГосНИИ химмотологии Минобороны России»

E-mail: beresnevaev@mail.ru

В период с 2011 по 2017 г. на нефтеперерабатывающих заводах (НПЗ) России проведена масштабная модернизация. В течение семи лет введены в эксплуатацию или модернизированы 78 установок вторичной переработки нефти. В результате модернизации производство автомобильного бензина к 2020 году возрастет до 41,4 млн тонн, дизельного топлива – до 90 млн тонн, а глубина переработки должна составить 85 % [1].

Тем не менее, в условиях рыночной экономики нашей страны, в связи с истощением крупных нефтяных месторождений, необходимости в освоении и разработке новых, рациональное и эффективное использование моторных топлив продолжает оставаться актуальной задачей.

Внедрение в производство вторичных процессов нефтепереработки, таких как каталитический крекинг, гидрокрекинг, депарафинизация и гидроочистка, позволяет повысить глубину переработки нефти и получать компоненты дизельных топлив, соответствующих современным требованиям. В табл. 1 приведены сведения [2] некоторых действующих НПЗ, на которых освоены современные процессы переработки нефти.

Таблица 1. Современные процессы нефтепереработки некоторых НПЗ России

| НПЗ | Депарафинизация | Гидрокрекинг | Каталитический крекинг |
|-------------------------|-----------------|---------------|------------------------|
| Ангарская НХК | строительство | - | + |
| Туапсинский НПЗ | - | строительство | - |
| Ачинский НПЗ | + | строительство | - |
| РНПК | - | строительство | + |
| Новокуйбышевский НПЗ | - | строительство | - |
| Сызранский НПЗ | - | + | строительство |
| Комсомольский НПЗ | + | строительство | - |
| Хабаровский НПЗ | - | + | - |
| Волгоградский НПЗ | - | + | - |
| Нижегороднефтеоргсинтез | - | - | + |
| Пермнефтеоргсинтез | - | + | - |
| Ухтанефтепереработка | + | - | - |

| | | | |
|----------------------|---|---|---|
| Сургутский ЗСК | + | - | - |
| Омский НПЗ | + | - | + |
| Уфанефтехим | - | + | - |
| Киришинефтеоргсинтез | + | + | - |
| ТАНЕКО | - | + | - |
| ЯНОС | - | + | + |
| ТАИФ НК | - | - | + |

Как видно из данных табл. 1, процесс гидрокрекинга, обеспечивающий более высокий процент выхода моторных топлив по сравнению с каталитическим крекингом, находит все более широкое применение в промышленности [3]. Процессы депарафинизации являются востребованными для производства дизельных топлив с улучшенными низкотемпературными свойствами.

В соответствии с Указом Президента Российской Федерации от 2 мая 2014 г. № 296 «О сухопутных территориях Арктической зоны Российской Федерации» в целях реализации Основ государственной политики Российской Федерации в Арктике на период до 2020 г. и дальнейшую перспективу определены сухопутные территории Арктической зоны. Согласно ГОСТ 16350 «Климат СССР» эти территории относятся к холодному и умеренному макроклиматическим районам, температура окружающего воздуха в которых может достигать минус 65 °С [4].

С целью освоения этих территорий разработаны специализированные транспортные средства, такие как двухзвенный гусеничный транспортер плавающий ДТ-30П, гусеничный топливозаправщик плавающий ТЗ-4БПД, оснащенные дизельными двигателями.

В настоящее время требования к арктическому дизельному топливу установлены ГОСТ 305-2013, ГОСТ Р 52368-2005, ГОСТ 32511-2013, ГОСТ Р 55475-2013, в которых за температуру применения принимают предельную температуру фильтруемости, определяемую по ГОСТ 22254-92. Дизельные топлива, вырабатываемые по ГОСТ Р 52368-2005, ГОСТ 32511-2013, обеспечивают надежную эксплуатацию техники только до температуры не ниже минус 44 °С, по ГОСТ 305-2013 - не ниже минус 45 °С, по ГОСТ Р 55475-2013 – не ниже минус 52 °С.

Отсутствие дизельного топлива, обеспечивающего надежный запуск двигателя и эксплуатацию техники при температуре окружающего воздуха до минус 65 °С, определило актуальность разработки нового арктического дизельного топлива (ДААЗ) с улучшенными низкотемпературными свойствами при сохранении остальных физико-

химических характеристик на уровне требований действующих нормативных документов.

Проведенный анализ компонентного состава выпускаемых дизельных топлив, а также технологических возможностей НПЗ нашей страны показал, что в качестве компонентов разрабатываемого дизельного топлива можно рассматривать фракции, полученные в процессах депарафинизации и гидрокрекинга.

Лабораторными исследованиями установлено, что в качестве основного компонента разрабатываемого топлива ДТАЗ целесообразно использовать депарафинизованную или гидроочищенную фракцию, выкипающую в пределах 150–300 °С, а для улучшения низкотемпературной прокачиваемости возможно использование фракций гидрокрекинга.

Для определения оптимального состава топлива ДТАЗ на основе денормализата, выкипающего в пределах 150-300 °С, гидрокрекинговой фракции, выкипающей в пределах 180-270 °С и гидрокрекинговой фракции, выкипающей в пределах 140-240 °С были приготовлены образцы и проведены исследования согласно матрице планирования эксперимента симплекс-решетчатого плана Шеффе. Планирование эксперимента проведено на локальном участке концентрационного треугольника с использованием D-оптимального плана второго порядка.

Для оптимизации компонентного состава топлива ДТАЗ критерием выбрана предельная температура фильтруемости (ПТФ), характеризующая образование в дизельном топливе твердой фазы с размерами частиц, приводящими к забивке фильтра.

Обработка результатов экспериментов позволила получить уравнение регрессии второго порядка для определения ПТФ, с помощью которого с учетом введенных ограничений определен оптимальный компонентный состав топлива ДТАЗ.

Математическая обработка позволила определить, что топливо ДТАЗ может содержать от 40 до 60 % денормализата, от 30 до 50 % фракции 180-270 °С гидрокрекинга и от 3 до 25 % фракции 140-240 °С гидрокрекинга.

Литература

1. Молодцов К. Нефтепереработка: в ответ на вызовы // Нефтегазовая вертикаль. – 2018. - №3. - С.44-46.
2. Итоги модернизации нефтеперерабатывающей отрасли в 2015 г. [Электронный ресурс] // Независимое агентство: Аналитика товарных рынков. URL: <http://na-atr.ru> (дата обращения: 02.03.2018).

3. Хавкин В.А., Винокуров Б.В., Гуляева Л.А., Шмелькова О.И., Виноградова Н.Я. О схемах НПЗ глубокой переработки нефти за рубежом и в России // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2011. – № 5. – С. 3-7.
4. ГОСТ 16350-80 «Климат СССР. Районирование и статистические параметры климатических факторов для технических целей». - М.: Издательство стандартов, 1981.

ГРУППОВОЙ СОСТАВ И ОКИСЛЕНИЕ ГАЗОКОНДЕНСАТА СЕНОМАНСКОЙ ЗАЛЕЖИ

Нехаев А.И.¹, Жарникова Э.Л.², Тополюк Ю.А.^{1,2}, Самойлов В.О.¹,
Борисов Р.С.¹, Филатова М.П.¹, Слюндина М.С.¹, Багрий Е.И.¹, Максимов А.Л.¹
GROUP COMPOSITION AND OXIDATION OF THE GAS CONDENSATE
OF THE SENOMAN DEPOSIT

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

E-mail: nekhaev@ips.ac.ru

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

Промышленное освоение Заполярного газонефтеконденсатного месторождения, которое по запасам считается одним из крупнейших в Российской Федерации, началось в 2001 году. Одним из объектов разработки является Сеноманский газовый конденсат (СГК), представляющий собой фракцию, выкипающую в интервале 160-340°C. Для квалифицированного использования газоконденсата необходимо знать его групповой углеводородный состав. Углеводородный состав газоконденсатов для их геохимической типизации исследовался в работе [1]. Свойства Сеноманского конденсата были признаны уникальными и позволяющими использовать его в качестве компонента дизельного топлива [2], однако цетановое число компаундированного топлива снижается. Было установлено, что конденсат содержит 75% углеводородов нафтенового ряда и может применяться как разбавитель поливинилхлоридных пластизолой [3].

Целью настоящей работы является определение группового состава фракций СГК и окисление одной из его фракций для получения нафтеновых кислот.

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования использовался образец СГК со следующими свойствами:

$n_D^{20.5}$ 1.4750, d_4^{21} 0.880 г/мл, содержание (рентгенофлуоресцентная спектроскопия) S – 70 ppm, Si – 1110 ppm.

Фракционный состав (имитированная дистилляция, % масс.): до 160° – 0.32, 160-180° – 1.23, 180-200° – 5.07, 200-220° – 11.71, 220-240° – 19.99, 240-260° – 27.80, 260-280° – 17.37, 280-300° – 9.85, 300-320° – 4.44, 320-340° – 1.80, 340-360° – 0.41. Сумма 160-360° – 99.68% масс. В интервале 200-300° сосредоточено 86.7% масс. фракции.

Спектр ¹H ЯМР показывает ничтожное содержание ароматических протонов (0.31%).

Атмосферная разгонка

Перегоняли образец СГК объёмом 200 мл.

Фракция 1 (185-205 °С): $m_{1\text{фр}}=2,181$ г; $V_{1\text{фр}}=2,3$ мл; $\rho_{1\text{фр}}^{20}=0,948$ г/мл; n_D^{20} 1.4522.

Фракция 2 (205-225 °С): $m_{2\text{фр}}=13,497$ г; $V_{2\text{фр}}=15,4$ мл; $\rho_{2\text{фр}}^{20}=0,876$ г/мл; n_D^{20} 1.4697

Фракция 3 (225-245 °С): $m_{3\text{фр}}=46,191$ г; $V_{3\text{фр}}=52,5$ мл; $\rho_{3\text{фр}}^{20}=0,880$ г/мл; n_D^{20} 1.4747

Фракция 4 (245-265 °С): $m_{4\text{фр}}=36,275$ г; $V_{4\text{фр}}=41,5$ мл; $\rho_{4\text{фр}}^{20}=0,874$ г/мл; n_D^{20} 1.4767

Фракция 5 (265-285 °С): $m_{5\text{фр}}=13,806$ г; $V_{5\text{фр}}=15,7$ мл; $\rho_{5\text{фр}}^{20}=0,879$ г/мл; n_D^{20} 1.4787

Остаток: $m_{\text{остатка}}=19,5$ г; $V_{\text{остатка}}=23$ мл; $\rho_{\text{остатка}}^{20}=0,848$ г/мл; n_D^{20} 1.4831.

Вакуумная разгонка

Вакуумную разгонку образца СГК объёмом 200 мл проводили в круглодонной, двугорлой колбе с дефлегматором длиной 32 см, в одном из горл – капилляр с подачей инертного газа (метан), прямой холодильник длиной 20 см, охлаждаемый водой, алонж с отводом на вакуумный насос, шестипозиционный паук, давление 5 мм рт. ст.

Получены фракции:

Фракция 1 (43-63 °С): $m_{1\text{фр}}=4,1$ г; $V_{1\text{фр}}=4,6$ мл; $\rho_{1\text{фр}}^{20}=0,8913$ г/мл; n_D^{20} 1.4638.

Фракция 2 (63-83 °С): $m_{2\text{фр}}=32,9$ г; $V_{2\text{фр}}=37,7$ мл; $\rho_{2\text{фр}}^{20}=0,8727$ г/мл; n_D^{20} 1.4718.

Фракция 3 (83-103 °С): $m_{3\text{фр}}=48,8$ г; $V_{3\text{фр}}=55$ мл; $\rho_{3\text{фр}}^{20}=0,8873$ г/мл; n_D^{20} 1.4759.

Фракция 4 (103-123 °С): $m_{4\text{фр}}=49,4$ г; $V_{4\text{фр}}=56,6$ мл; $\rho_{4\text{фр}}^{20}=0,8728$ г/мл; n_D^{20} 1.4768.

Фракция 5 (123-131 °С): $m_{5\text{фр}}=11,6$ г; $V_{5\text{фр}}=13$ мл; $\rho_{5\text{фр}}^{20}=0,8923$ г/мл; n_D^{20} 1.4763

Остаток: $m_{\text{ост}}=23,2$ г; $V_{\text{ост}}=26,9$ мл; $\rho_{\text{ост}}^{20}=0,8625$ г/мл; n_D^{20} 1.4793.

Определение структурно-группового состава СГК

Расчет структурно-группового состава проводили по методу $n - d - M$ для фракций, полученных при атмосферной перегонке СГК.

Для «предельного» алкана приняты следующие константы:

$$n_D^{20}=1,4750 \qquad n_D^{70}=1,4600$$

$$\rho_4^{20}=0,8510 \qquad \rho_4^{70}=0,8280$$

Массовую долю углерода в ареновых $C_{ар}$, % вычисляют по формулам:

$$\text{При } V > 0 \quad C_{ар} = 430V + 3660 / M_r \quad \text{При } V < 0 \quad C_{ар} = 670V + 3660 / M_r$$

Распределение углерода и содержание колец вычисляют по приведенным ниже формулам:

$$V = 2,51(n - 1,4750) - (\rho - 0,8510). \quad W = (\rho - 0,8510) - 1,11(n - 1,4750)$$

Содержание углерода в кольчатых структурах S_k , %:

$$\text{При } W > 0 \quad S_k = 820W - 3S + 10000 / M_r,$$

где $S=0$ – массовая доля серы в исследуемой фракции, %

При $W < 0$ $C_k = 1440W - 3S + 10600/Mr$

Массовую долю углерода в циклоалкановых структурах C_n , % находят по разности:

$$C_n = C_k - C_{ар}$$

Массовую долю углерода в алкильных заместителях C_a , % находят по разности:

$$C_a = 100 - C_k$$

Число ареновых колец $K_{ар}$:

$$\text{При } V > 0 \quad K_{ар} = 0,44 + 0,05MrV \quad \text{При } V < 0 \quad K_{ар} = 0,44 + 0,08MrV$$

Общее число колец K_o :

$$\text{При } W > 0 \quad K_o = 1,33 + 0,146Mr(W - 0,005S)$$

$$\text{При } W < 0 \quad K_o = 1,33 + 0,180Mr(W - 0,005S)$$

Число циклоалкановых колец K_n :

$$K_n = K_o - K_{ар}$$

Массовая доля углерода в ареновых кольцах $C_{ар}$, %:

$C_{ар 1фр} = -77.36\%$, $C_{ар 2фр} = -1.87\%$, $C_{ар 3фр} = 2.23\%$, $C_{ар 4фр} = 6.96\%$, $C_{ар 5фр} = 4.49\%$, $C_{ар ост} = 25.68\%$.

Содержание углерода в кольчатых структурах C_k , %:

$C_k 1фр = 171.93\%$, $C_k 2фр = 91.47\%$, $C_k 3фр = 84.15\%$, $C_k 4фр = 70.87\%$, $C_k 5фр = 67.06\%$, $C_k ост = 27.59\%$.

Массовая доля углерода в циклоалкановых структурах C_n , %:

$C_n 1фр = 249.29\%$, $C_n 2фр = 93.34\%$, $C_n 3фр = 81.91\%$, $C_n 4фр = 63.91\%$, $C_n 5фр = 62.57\%$, $C_n ост = 1.91\%$.

Массовая доля углерода в алкильных заместителях C_a , %:

$C_a 1фр = -71.93\%$, $C_a 2фр = 8.53\%$, $C_a 3фр = 18.09\%$, $C_a 4фр = 29.13\%$, $C_a 5фр = 32.94\%$, $C_a ост = 72.41\%$.

Определение числа ареновых колец $K_{ар}$:

$K_{ар 1фр} = -1.29$, $K_{ар 2фр} = -0,03$, $K_{ар 3фр} = 0.05$, $K_{ар 4фр} = 0.16$, $K_{ар 5фр} = 0.12$, $K_{ар ост} = 0.72$.

Определение общего числа колец K_o :

$K_o 1фр = 3.84$, $K_o 2фр = 2.03$, $K_o 3фр = 2.04$, $K_o 4фр = 1.91$, $K_o 5фр = 2.08$, $K_o ост = 0.82$.

Число циклоалкановых колец K_n :

$K_n 1фр = 5.13$, $K_n 2фр = 2.06$, $K_n 3фр = 1.99$, $K_n 4фр = 1.75$, $K_n 5фр = 1.96$, $K_n ост = 0.099$.

Окисление

Окисление фракции СГК 225 – 245°C, полученной при атмосферной перегонке, (10 мл) проводили при 125°C в трёхгорлой колбе ёмкостью 25 мл, снабжённой обратным холодильником, термометром и трубкой для ввода воздуха. Катализатор – KMnO_4 вводили в виде 10%-ного водного раствора, содержащего 0.0176 г KMnO_4 , до начала реакции, а также через 14 и 31 час. Общее время реакции 50 часов. Воздух подавался компрессором для аквариумов Sora air 110 plus (Germany). После окисления фракция из бесцветной стала желтоватой.

Кислотное число: исходная фракция СГК 225 – 245°C – 0, после окисления – 29.3.

Данные элементного анализа:

исходная фракция СГК 225 – 245°C содержит (% масс.): С 78.80, Н 11.86, N 0.05, S не обнаружена;

после окисления: С 78.27, Н 11.43, N 0.06, S не обнаружена. Прибавка содержания кислорода (по разности суммарного содержания остальных элементов) после окисления составляет 0.95%.

В ИК-спектре окисленного продукта наблюдается сильное поглощение групп $\text{C}=\text{O}$ (1725 см^{-1}), характерное для алифатических карбонильных соединений, сильное плечо при 1710 см^{-1} , характерное для циклогексанонов, среднее плечо при 1770 см^{-1} , характерное для колебаний $\text{C}=\text{O}$ в карбоксильных группах COOH .

Выводы

Образец СГК по фракционному составу соответствует широкой дизельной фракции 160-360°C. Судя по суммарному масс-спектру, образец представляет собой в основном смесь циклических (в большинстве своем би- и более циклические) углеводородов. Судя по отношению интенсивностей пиков ионов, характерных для алкилзамещенных диамантанов (m/z 187 и гомологи), их присутствие в смеси незначительно, триамантаны (m/z 239 и гомологи) в смеси если и присутствуют, то в следовых количествах. Напротив, разнообразие и содержание в смеси алкилзамещенных адамантанов достаточно велико. Метод $n-d-M$ для первой и отчасти второй фракций дал некорректные результаты. Это, по-видимому, связано с высоким содержанием в этих фракциях углеводородов адамантанового ряда и отсутствием ароматических соединений. Ароматические углеводороды сосредоточены, главным образом, в остатке. Общее число колец в средней молекуле фракций СГК со второй по пятую (205 - 285°C)

равно двум, причём эти кольца в основном нефтеновые. Доля углерода в алкильных группах растёт с повышением температуры кипения и достигает 72% в остатке.

Работа выполнена в ИНХС РАН (№79) в рамках Госзадания.

Литература

1. Гордадзе Г.Н., Чахмахчев В.А., Тихомиров В.И. Нефтехимия. 2004. Том. 44. № 3. С. 171.
2. Шиняев С.Д., Сулейманов Р.Х., Балюк И.В. и др. Газовая промышленность. 2003. № 1. С. 66.
3. Андреев О.П., Минигулов Р.Ф., Мазанов С.В. и др. Нефтехимия. 2004. Том 44. № 3. С. 180.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ФРАКЦИИ C₄, C₅ И C₈-C₉ ПИРОЛИЗА БЕНЗИНА ДЛЯ СИНТЕЗА ОКСИГЕНАТОВ И СТАБИЛИЗАТОРОВ

Агамалиев З.З., Меджидов Э.А., Мирзоев В.Г., Нагиева М.В., Расулов Ч.К.
USING FRACTIONS C₄, C₅ AND C₈-C₉ OF PYROLYSIS GASOLINE FOR SYNTHESIS OF OXYGENATES AND STABILIZERS

*Институт нефтехимических процессов им. Ю.Г. Мамедалиева НАН Азербайджана,
г. Баку*

E-mail: mehri.nagieva@mail.ru

Получаемые на пиролизных установках фракции C₄, C₅ и C₈-C₉ пиролиза бензина до сих пор не нашли своего эффективного применения. Привлечение этих фракций в сферу нефтехимического синтеза, с экологической, научной и практической точки зрения является весьма актуальной проблемой.

В настоящей работе приводятся результаты исследования реакции этерификации фракции C₄ метанолом и биоэтанолом, с целью получения метил и этил-третбутилового эфира (МТБЭ и ЭТБЭ); и реакции конденсации фракции C₅ этиленом, с целью получения 3- и 1-метилциклогексенов.

Фракция C₄, содержащая 40-43% изобутилена, была привлечена к реакции этерификации с метанолом (биоэтанолом) [1]. В научно-производственной компании “Турал-110” на основе рекомендации Института Нефтехимических Процессов НАНА сооружена опытно-промышленная установка по производству МТБЭ (ЭТБЭ) с производительностью 1000 тн/месяц. Процесс успешно прошел промышленное испытание.

На этой установке были получены МТБЭ и ЭТБЭ двух марок. Концентрация МТБЭ (ЭТБЭ) в продуктах реакции в марке А составила 75.0% (65.0%), а в марке Б-95.0% (92%).

Кроме основного продукта, в смеси МТБЭ и ЭТБЭ содержались также продукты димеризации, алкилирования и небольшое количество спиртов. Эти продукты, имеющие изостроение, являются необходимыми высокооктановыми компонентами для автомобильных бензинов, соответствующих современным международным требованиям. Октановое число смеси по исследовательскому методу находится в пределах 107-118, в зависимости от соотношения компонентов МТБЭ (ЭТБЭ): алкилаты: спирт.

В работе приводятся также результаты исследования реакции термической конденсации этилена и метакрилата с диенами фракции C₅, содержащей в своем составе изопрен и пиперилен. Термическую конденсацию фракции C₅ с этиленом осуществляли на опытно-промышленной установке.

В результате были получены 1(3)-метилциклогексены и метиловый эфир 4-метилциклогексен карбоновой кислоты, которые в дальнейшем были использованы в качестве алкилирующего агента в реакции циклоалкилирования фенола. Кроме метилциклогексенов, нами в качестве алкилирующего агента была использована фракция C₈-C₉ пиролиза бензина. Фракция C₈-C₉ (130-190⁰C), содержащая в основном стирол (33.65%), альфа-метилстирол (6.15%), винилтолуол (7.02%) и инден (4.85%), который вступает в реакцию с фенолом в качестве алкилирующего агента.

В качестве катализатора для реакции алкилирования фенола 1(3)-метилциклогексенами и фракции C₈-C₉ пиролиза бензина были использованы КУ-23 и Цеолит-У, пропитанного орто-фосфорной кислотой [2-4].

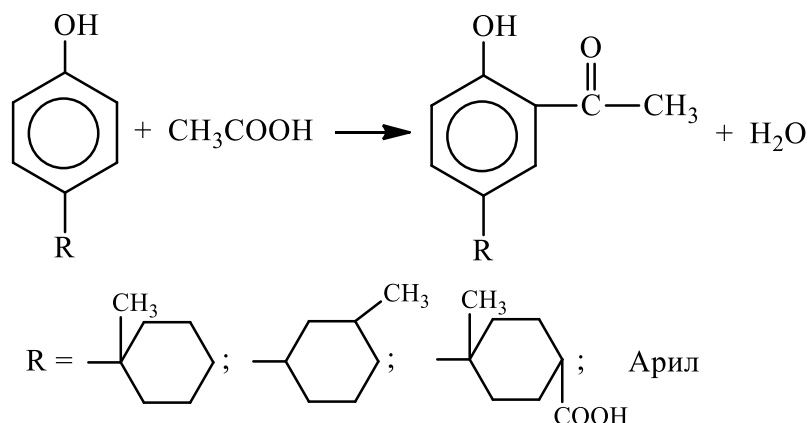
Алкилирование фенола метилциклогексенами и фракции C₈-C₉ пиролиза бензина осуществляли на лабораторной установке непрерывного действия. Смесь исходных компонентов, проходящая через слой катализатора, охлаждали у выхода из реактора, затем собирали в емкость и подвергали ректификации.

Четкой ректификацией из алкилата были выделены пара-(1-метилциклогексил)-фенол, пара-(3-метилциклогексил)-фенол, метиловый эфир 4-гидрооксифенил-4-метилциклогексан карбоновой кислоты и пара-арилалкилфенол на основе фракции C₈-C₉ пиролиза бензина, физико-химические показатели которых приведены в таблице 1.

Таблица 1. Физико-химические характеристики продуктов, выделенных после ректификации

| Продукты ректификации | Физико-химические показатели | | | | |
|--|-----------------------------------|----------------|-----------------------|---------------|------------|
| | Т.кип., °C при 10 мм рт.ст. | Т.плав., °C | Молекулярная масса | ρ_4^{40} | n_D^{20} |
| <i>n</i> -(1-метилциклогексил)- фенол | 160-164 | 95 | 190 | - | - |
| <i>n</i> -(3-метилциклогексил)- фенол | 158-160 | 91-92 | 190 | - | - |
| метиловый эфир 4- гидрооксифенил-4- метилциклогексан карбоновой кислоты | 175-177 | - | 246 | 1.0338 | 1.4990 |
| <i>n</i> -арилалкилфенол | 160-180 | - | 108 | 0.9830 | 1.5735 |

Ацилированием полученных пара-замещенных фенолов с ледяной уксусной кислоты в присутствии ZnCl₂ были синтезированы ацетофеноны.



Для примера ниже даются результаты синтеза 2-гидрокси-5-(1-метилциклогексил)-ацетофенона.

В колбу загружали 16.5 г (0.12 моль) безводного $ZnCl_2$ и 16.5 г (0.27 моль) «ледяной» уксусной кислоты, затем проводили постепенный нагрев смеси. При достижении температуры $100^{\circ}C$ по порциям добавляли 19.0 г (0.1 моль) пара-(1-метилциклогексил)-фенола, далее температуру повышали до $160^{\circ}C$ при продолжительности перемешивания 30 мин.

Потом смесь промывали водным раствором 10%-ной соляной кислоты и проводили ректификацию при остаточном давлении. Целевой продукт промывали этиловым спиртом, после чего определяли физико-химические показатели. При этом выход целевого продукта- 2-гидрокси-5-(1-метилциклогексил)-ацетофенона составил 56.3% относительно взятого пара-(1-метилциклогексил)-фенола.

После промывки целевого продукта были проведены ИК- и ЯМР-спектроскопические анализы, для определения структурных формул и физико-химических показателей. ИК-спектры были получены на спектрометре Alpha IR-Furye (фирма "Bruker", Германия) в диапазоне волновых чисел $600-3350\text{ см}^{-1}$. В таблице 2 приведены результаты ИК-спектроскопического анализа 2-гидрокси-5-(1-метил-циклогексил)-ацетофенона.

В 1H ЯМР –спектре 2-гидрокси-5-(1-метилциклогексил)-ацетафенона наблюдались следующие сигналы: 0.75 м.д. соответствующие протону группы CH_3 , находящийся рядом с четвертичным углеродом, большой пик мультиплета ($\sigma=1.77$ м.д.), свидетельствующий о наличии C-H связи, синглет 5-6 м.д. соответствующий OH группе.

Таблица 2. Результаты ИК-спектроскопического анализа 2-гидрокси-5-(1-метилциклогексил)-ацетофенона

| Полосы поглощения, см ⁻¹ | Функциональные группы |
|-------------------------------------|---|
| 686, 1242, 1278 | деформационные колебания О-Н связи группы ОН фенола |
| 732 | маятниковые колебания |
| 771, 852, 878 | замещенное бензольное кольцо |
| 926, 1084 | деформационные колебания С-Н связи группы СН ₂ , находящиеся в цикле |
| 1036, 1084 | О-Н связь |
| 1242, 1266, 1278 | С-О связь |
| 1336 | деформационные колебания С-Н связи группы СН ₃ |
| 1439, 1462 | деформационные колебания С-Н связи группы С(О)СН ₂ |
| 1588 | бензольное кольцо |
| 1613 | валентные колебания С=С связи бензольного кольца |
| 1710 | валентные колебания С=О связи |
| 2860, 2921 | валентные колебания С-Н связи группы СН ₃ |
| 3040 | Н-С=C-Н |
| 3312 | валентные колебания О-Н связи группы ОН |

2-Гидрокси-5-(1-метилциклоалкил)-ацетофеноны в количестве 0.5% были добавлены в полистирол и их стабилизирующее действие сравнивали с известными стабилизаторами. Фотооблучение проводили стандартным осветителем с ртутно-кварцевой лампой ПРК-2. Были исследованы изменения оптической плотности С=О, СН₃ и СН₂ групп в зависимости времени фотооблучения. В ИК-спектре полистирола была видна полоса при 1715 см⁻¹, соответствующая карбонильной группе. Затем полученные композиции подвергали фотооблучению в течение 8 часов. После 8-ми часового фотооблучения ИК-спектры образцов практически не изменились. Анализ полученных ИК-спектров показал отсутствие изменений оптической плотности карбонильной группы. Это свидетельствует о том, что образцы являются фотостабилизаторами.

Таким образом, данные испытаний свидетельствуют о том, что полученные 2-гидрокси-5-(метилциклоалкил)-ацетофеноны могут быть использованы как фотостабилизаторы полистирола.

Литература

1. Патент I20140027 (Азербайджан), 2014.
2. Расулов Ч.К., Азизов А.Г., Мирзоев В.Г. и др. // Нефтехимия, 2012, Том.52, №5, С.1-5.

3. Расулов Ч.К., Ибрагимов Х.Д., Меджидов Э.А. // Журнал прикладной химии, 2013, Том.86, Вып.1, С.36-41.
4. Меджидов Э.А., Азимова Р.К., Ибрагимов Х.Д. и др. // Азербайджанское нефтяное хозяйство, 2013, №9, С.37-42.

ОКИСЛИТЕЛЬНЫЙ КРЕКИНГ ТЯЖЕЛОГО НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ

Мурашкина А.В., Лихтерова Н.М.

OXIDATIVE CRACKING OF HEAVY OIL RAW MATERIALS

ФАУ «25 ГосНИИ химмотологии Минобороны России»

E-mail: alyamurashkina@gmail.com

Процесс окисления гудронов направлен на повышение содержания смол в составе нефтяных окисленных битумов. Полагают, что при температуре 250-270 °С в результате окислительных превращений компонентов исходного сырья (масел) происходит обогащение дисперсной системы гудрона смолами и асфальтенами. В ходе процесса окисления основными являются реакции дегидрирования и деалкилирования. По нашему мнению это свидетельствует о протекании процесса деструкции в основном длинноцепочечных заместителей в молекулах смол и асфальтенов за счет активации молекул кислорода. Последний можно рассматривать как бирадикал легко переходящий в возбужденное состояние

Термический крекинг компонентов гудрона в отсутствие кислорода практически не происходит. Реакции дегидрирования и деалкилирования в условиях процесса приводят к образованию радикалов разной природы. Деалкилирование и дегидрирование молекул смол и асфальтенов меняет их структуру. Для смол наблюдается повышение их ароматичности за счет образования малоактивных радикалов бензильного типа. Последние при температурах процесса вступают в реакции присоединения по π -связям. Аналогичным образом превращаются асфальтены. Нативные асфальтены в условиях процесса меняют свою структуру со структуры «архипелаг» на структуру «континент». Углеводороды масел в исходном сырье за счет тех же реакций деалкилирования и дегидрирования за счет межмолекулярной и внутримолекулярной рекомбинации радикалов подвергаются окислительной конденсации с образованием смол. Исследование компонентного состава исходного прямогонного гудрона и остатка висбрекинга этого гудрона указывает на то, что даже в случае классического термического крекинга содержание смол и асфальтенов в системе не меняется. Изменения происходят в дисперсной системе в целом: увеличивается количество дисперсионной среды и уменьшаются размеры дисперсной фазы (таблица 1).

Таблица 1

| Компоненты, % отн. | Прямогонный гудрон | Остаток висбрекинга |
|----------------------------|--------------------|---------------------|
| насыщенные углеводороды | 9,29 | 15,88 |
| ароматические углеводороды | 49,52 | 44,12 |
| смолы | 30,41 | 29,29 |
| асфальтены | 10,79 | 10,72 |

В состав прямогонных гудронов, помимо смол и асфальтенов, входят металлоорганические соединения различной природы. Особый интерес представляют ванадилпорфириновые комплексы и никельпорфирины. Известно также, что оксиды ванадия (V_2O_5) и никеля (NiO) являются катализаторами процесса окисления углеводов. Порфириновые комплексы ванадия и никеля окисляются кислородом воздуха с образованием оксидов. Таким образом, эти соединения могут оказывать каталитическое воздействие на процесс окислительной поликонденсации интермедиатов.

В ходе изучения кинетики окисления компонентов прямогонных гудронов установлено, что с увеличением глубины превращения компонентов исходного сырья уменьшается содержание ванадилпорфиринов. Оценку глубины превращения вели по уровню температуры размягчения битума: при температуре размягчения битума $42\text{ }^\circ\text{C}$ содержание ванадилпорфириновых комплексов составляло $-11,9 \cdot N \cdot 10^{-17}$ спин/г; при температуре $46\text{ }^\circ\text{C}$ – $9,39 \cdot N \cdot 10^{-17}$ спин/г; при температуре $50\text{ }^\circ\text{C}$ – $5,13 \cdot N \cdot 10^{-17}$ спин/г.

Таким образом, процесс окисления гудронов следует рассматривать как термокаталитический. Основным превращениям подвергаются компоненты дисперсной фазы с изменением их структуры и размеров. Превалирующими реакциями процесса окисления гудронов можно считать дегидрирование, деалкилирование и окислительную поликонденсацию.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГИДРОДИНАМИЧЕСКОЙ КАВИТАЦИИ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЕПРОДУКТОВ

Терентьева В.Б., Николаев А.И., Пешнев Б.В., Арнацкий Г.А.

HYDRODYNAMIC CAVITATION IN PROCESSING HEAVY OIL PRODUCTS

*Московский технологический университет, Институт тонких химических технологий
им. М.В. Ломоносова, Москва*

E-mail: terenteva-vb@mail.ru, terenteva@mitht.ru

Добываемая в РФ нефть с каждым годом становится все более тяжелой, смолистой и высоковязкой [1]. Переработка такой нефти требует дополнительных энергетических и материальных затрат. При этом перед нефтеперерабатывающими заводами стоит задача увеличения степени переработки нефти. Ее решение может быть достигнуто применением новых каталитических систем, совершенствованием существующих процессов нефтепереработки и внедрением новых методов активации сырья [2]. В качестве одного из них может рассматриваться метод активации сырья, основанный на его кавитационной обработке.

Процесс кавитации связан с образованием и последующим схлопыванием растворенных в нефтепродукте пузырьков газа, сопровождающимся высвобождением энергии. В работе [3] отмечается, что локальное изменение температуры при схлопывании пузырьков может достигать 800 °С. При такой температуре в нефтепродуктах могут протекать реакции крекинга, ароматизации и изомеризации углеводородов, что не может не повлиять на изменение характеристик исходного нефтепродукта [4].

Следует отметить, что кавитация может возникать на основе воздействия акустических волн или же гидродинамическим способом [5, 6, 7]. К преимуществу последнего относится простота аппаратного оформления. Поэтому в данной работе кавитационную обработку исследуемых объектов осуществляли в аппарате гидродинамического действия. Давление обработки (Р) варьировалось от 20 до 50 МПа. Число циклов обработки (n) составляло 1, 3 и 5 раз.

В качестве объектов исследований были взяты тяжелые прямогонные фракции нефти - мазут, полученный с ООО Киришинефтеоргсинтеза (образец 1), мазут, полученный с Московского НПЗ (образец 2) и гудрон, полученный с ПАО «Лукойл-Нижегороднефтеоргсинтез» (образец 3). Характеристики исходных образцов представлены в таблице 1.

На рис. 1 для образца 1 приведены зависимости изменения температур начала кипения от давления и количества циклов кавитационной обработки.

Таблица 1. Характеристики объектов исследования

| Показатель | Образец 1 | Образец 2 | Образец 3 |
|---|-----------|-----------|-----------|
| Плотность, г/см ³ | 0,9478 | 0,9684 | 0,9800 |
| Температура начала кипения (Т _{нк}), °С | 280 | 290 | 475 |
| Выход фракций, % масс.: | | | |
| Т _{нк} – 350 °С | 13,2 | 5,0 | - |
| 350 - 400 °С | 15,8 | 9,0 | - |
| 400 – 480 °С | 47,0 | 28,0 | - |
| ниже 480 °С | 76,0 | 42,0 | 8,0 |
| выше 480 °С | 24,0 | 58,0 | 91,0 |

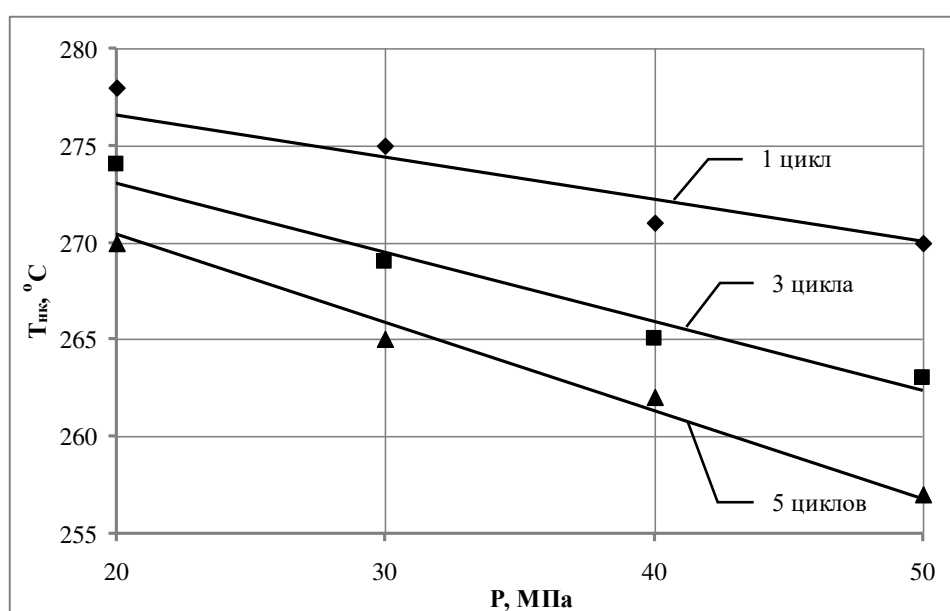


Рис. 1. Влияние условий гидродинамической обработки на температуру начала кипения образца 1

Видно, что в результате кавитационного воздействия изменяются значения Т_{нк}. Так, с увеличением количества циклов обработки и давления кавитационного воздействия значения Т_{нк} уменьшаются. Наибольшее снижение Т_{нк} было отмечено при следующих условиях кавитационного воздействия: давление обработки - 50 МПа, количество циклов – 5. При этих условиях Т_{нк} снизилась с 280 °С до 257 °С. Для образца 2 и 3 так же было отмечено уменьшение Т_{нк} при кавитационном воздействии на эти образцы. Для образца 2 снижение Т_{нк} составило 25 °С, для образца 3 - 30 °С.

Влияние условий обработки на выход фракций при дистилляции образца 2 показано на рис. 2

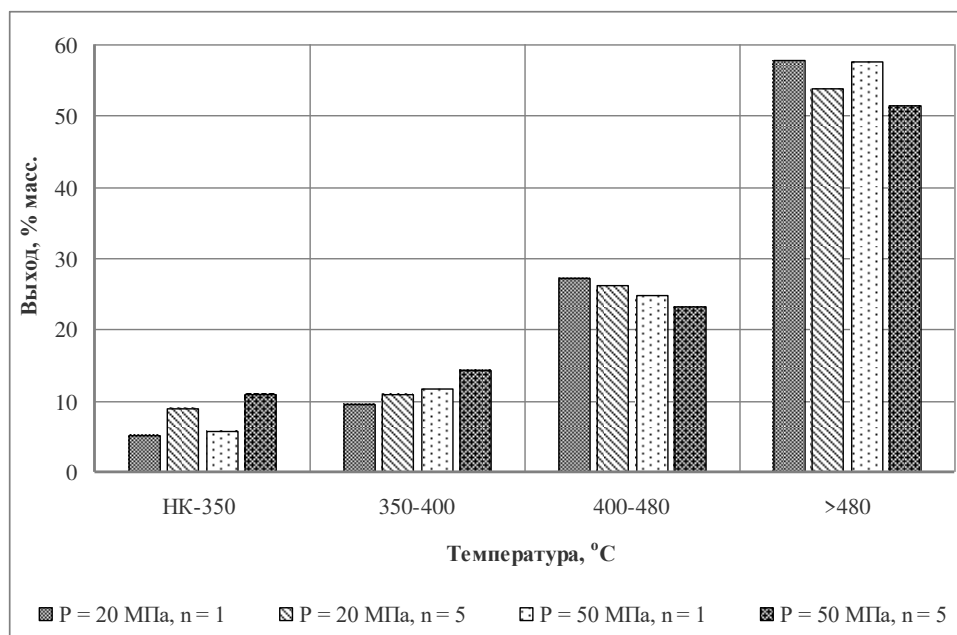


Рис. 2. Изменение выходов фракций образца 2 в результате кавитационного воздействия

Видно, что содержание фракций, выкипающих до 400 °C увеличивается. Наибольшее количество этих фракций было получено при кавитационном воздействии на образец при давлении 50 МПа в течение 5 циклов. Выход фракций, выкипающих выше 400 °C в кавитационных образцах снижается. Аналогичные результаты были получены и при обработке образца 1. Для него выход фракции, выкипающей в интервале температур $T_{нк} - 350$ °C увеличился с 13,2 до 22,3 % масс (выход фракций, выкипающих до 480 увеличился с 76,0 до 86,4 %). Для образца 3 выход фракции, выкипающей до 480 °C увеличился более чем в 2 раза (с 7,1 до 15,5%).

Изменения фракционного состава, которые произошли в результате кавитации, не могут не отразиться на физико-химических характеристиках нефтепродукта. На примере образца 3 рассмотрим изменение плотности нефтепродукта от условий кавитации (таблица 2).

Видно, что в результате кавитационного воздействия изменяется плотность образца. Так, с увеличением давления и числа циклов обработки значение плотности снижается. Наименьшее значение плотности было зафиксировано при давлении 50 МПа и 5 циклах обработки. Для этих же условий для образца 1 значение плотности снизилось в 4,5 раза, а для образца 2 – в 3,4 раза.

Таблица 2. Зависимости изменения плотности образца 3 от условий кавитационной обработки

| Число циклов обработки | Давление кавитационной обработки, МПа | | | | |
|------------------------|---------------------------------------|--------|--------|--------|--------|
| | Исходный образец | 20 | 30 | 40 | 50 |
| Исходный образец | 0,9800 | 0,9800 | 0,9800 | 0,9800 | 0,9800 |
| 1 | 0,9800 | 0,9722 | 0,9682 | 0,9652 | 0,9601 |
| 3 | 0,9800 | 0,9589 | 0,9541 | 0,9489 | 0,9441 |
| 5 | 0,9800 | 0,9545 | 0,9489 | 0,9438 | 0,9388 |

Представленные результаты показывают, что кавитационная обработка сырья позволяет увеличить выход легкокипящих компонентов, что является благоприятным с целью более полной глубины переработки нефти и получения дополнительных количеств моторных топлив. Наиболее предпочтительным, с нашей точки зрения, является гидродинамический способ создания кавитационных явлений.

Литература

1. Тахаутдинов Ш.Ф., Муслимов Р.Х., Хисамов Р.С. [и др.]. Разработка месторождений высоковязких нефтей и методы увеличения нефтеотдачи месторождений Республики Татарстан. Сборник трудов научно-практической конференции "Высоковязкие нефти, природные битумы и остаточные нефти разрабатываемых месторождений". Казань. 1999. 28 С.
2. Капустин В.М. Инновационное развитие нефтепереработки и нефтехимии России. Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. 2011. № 6. С. 3-7
3. Пирсол И. Кавитация. М.: Мир. 1975. 95 С.
4. Муллакаев М.С., Абрамов В.О., Баязитов В.М., Баранов Д.А., Новоторцев В.М., Еременко И.Л.. Изучение воздействия кавитации на реологические свойства тяжелой нефти. Оборудование и технологии для нефтегазового комплекса. 2011. № 5. С. 24-27.
5. Федин Л.М., Федин К.Л., Федин А.К. Основы повышения нефтеотдачи тяжелой нефти. Симферополь: Доля. 2013. 112 С.
6. Ершов М.А. Снижение вязкости нефти методом гидродинамической кавитации. Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. 2011.
7. Сиротюк М.Г. Акустическая кавитация. Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева. ДВО РАН. М.: Наука. 2008. 271 С.

КОМПОЗИЦИОННЫЕ СОСТАВЫ ДЕПРЕССОРНО-ДИСПЕРГИРУЮЩИХ ПРИСАДОК ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ДИЗЕЛЬНЫХ ТОПЛИВ

Валиев Д. З., Кемалов А. Ф., Кемалов Р. А., Бурганова Л.Ф.

COMPOSITE COMPOSITIONS OF DEPRESSOR-DISPERSED ADDITIVES FOR PRODUCING MODIFIED DIESEL FUELS

Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань

E-mail: valievdz@gmail.com

В зимний период времени возрастает потребность в низкозастывающих дизельных топливах. Наиболее эффективным и экономически выгодным способом улучшения низкотемпературных свойств топлив является использование депрессорных присадок. Добавление депрессорных присадок позволяет не только снизить предельную температуру фильтруемости и температуру застывания на 10-20 °С, но и повысить температуру конца перегонки на 20-30 °С, и соответственно, увеличить отбор зимнего дизельного топлива на 2-3%, считая по сырью [1—3].

Эффективность действия присадок зависит от качества самих присадок и состава топлив. Для каждого вида топлив существует оптимальная концентрация присадки, при которой достигаются требования по предельной температурой фильтруемости и температуре застывания. В основном, повышение концентрации присадки приводит к некоторому снижению низкотемпературных характеристик, после чего последние стабилизируются.

Такие присадки снижают температуру застывания (t_3) и улучшают предельную температуру фильтруемости ($t_{\text{лф}}$) топлив [4—5]. Особое значение диспергаторы парафинов имеют в странах с большой продолжительностью холодного времени года. Поэтому в России применение композиций депрессоров и диспергаторов парафинов является настоятельно рекомендуемым.

В ходе проведенных исследований были синтезированы составы депрессорно-диспергирующих присадок (ДДП), которые отличались условиями проведения синтеза и периодичностью проведения анализов с целью предварительной оценки стабильности их свойств.

В качестве объектов исследования были выбраны дизельные топлива летние Елховского НПУ НГДУ «Елховнефть» и ОАО «ТАИФ-НК».

В результате проведенных исследований по предварительной оценке качества дизельных топлив с ДДП по показателю t_3 и $t_{\text{лф}}$ было выявлено, что наиболее приемлемой технологичностью и оптимальными значениями по этому показателю обладали образцы синтезированных присадок приведенные в табл. 1.

Таблица 1. Состав и низкотемпературная характеристика дизельных топлив с ДДП.

| № образца | Условное обозначение синтезированных присадок | Содержание присадки в диз.топливе, % масс. | Низкотемпературные характеристики дизельных топлив, (°C) | | |
|-----------|---|--|--|----------|-------|
| | | | $t_{п}$ | $t_{пф}$ | t_z |
| 1. | Образец 1 | 0,07 | -15 | -28 | -38 |
| 2. | Образец 2 | 0,07 | -17,5 | -36 | -48 |
| 3. | Образец 3 | 0,07 | -17 | -35 | -47 |
| 4. | Образец 2 + Keroflux 3614 (диспергатор) | 0,07 | -17,5 | -36 | -48 |
| 5. | Dodiflow (BASF) | 0,07 | -16 | -34 | -46 |

Исследуя зависимость $t_{пф}$ и t_z дизельного топлива с этими ДДП в различных соотношениях (рис. 1), мы наблюдаем, что наиболее эффективны образцы №2,4 и 5 при концентрации их в дизельном топливе 0,07 % масс. Образцы дизельного топлива с указанным содержанием ДДП застывают при температурах минус 48 °C и минус 46 °C, а $t_{пф}$ снижается до минус 36 °C и до 34 °C. При дальнейшем увеличении концентрации этих присадок $t_{пф}$ и t_z повышается. Предполагаем, что это связано с тем, что молекулы присадок, в которых заключены n-парафины, начинают агрегироваться, что уменьшает подвижность фаз, и, следовательно, температуры застывания повышаются.

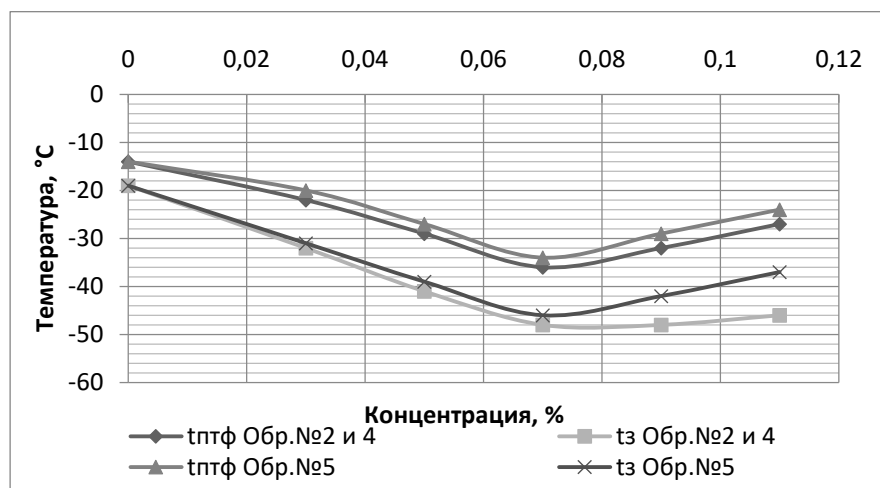


Рис. 1. Зависимость $t_{пф}$ и t_z дизельного топлива с присадкой от концентрации для образцов №2, 4 и 5

Для наилучших образцов провели анализ физико-химических свойств модифицированных топлив с ДДП согласно ГОСТ Р 52368-2005. Сравнительный анализ полученных данных свидетельствует о заметном улучшении свойств дизельных топлив (образцы 2, 4 и 5), полученных с участием синтезированных ДДП по сравнению с

показателями приведенные в ГОСТ Р 52368-2005, а также с образцами исходного дизельного топлива с добавлением диспергатора парафинов Keroflux 3614 (образец 4) и топлива на основе присадки Dodiflow (образец 5).

Здесь необходимо подчеркнуть то обстоятельство, что согласно современным требованиям депрессорные присадки к дизельным топливам должны не только снижать $t_{\text{тпф}}$ и t_3 , но и способствовать удерживанию мелких кристаллов твердой фазы во взвешенном состоянии и равномерному распределению их по всему объему топлива. Необходимость этого дополнительного требования обусловлена тем, что при хранении топлива с присадкой при низких температурах возможно его расслаивание и накопление кристаллов твердой фазы в нижней части емкостей [6]. Визуальное наблюдение за образцами дизельных топлив с депрессорными присадками при хранении на открытом воздухе в зимний период при температурах от 4-х до минус 25°C показало, что объем мутного слоя постепенно уменьшается и в конце хранения составляет 1-2% объема топлива вследствие уплотнения частиц. Значения температуры помутнения и предельной фильтруемости нижнего (мутного) слоя на 13-14°C выше, чем верхнего. В связи с этим установлен показатель седиментационной устойчивости дизельных топлив с депрессорными присадками при температурах ниже температур их помутнения [8].

В целях улучшения седиментационной устойчивости образцы дизельных топлив с участием разработанных ДДП были подвергнуты ультразвуковой обработке (табл.2). Влияние ультразвуковой обработки на низкотемпературные свойства дизельных топлив и их результаты изучены в работах [7], [9].

Таблица 2. Результаты седиментационной устойчивости образцов дизельных топлив

| п/п | Наименование образца | Седиментационная устойчивость, % объём. | | | | |
|-----|---|---|------|------|------|------|
| | | 8 ч | 10 ч | 12 ч | 14 ч | 16 ч |
| 1 | Образец №2 до обработки | 90 | 60 | 40 | 30 | 28 |
| 2 | Образец №2 после обработки | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 3 | Образец №4 (с диспергатором Keroflux) без обработки | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 4 | Образец № 5 до обработки | 100 | 100 | 98 | 95 | 85 |
| 5 | Образец № 5 после обработки | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |

Таким образом, образцы 2, 4 с концентрацией присадки 0,07 % масс. указывает на возможность получения зимнего дизельного топлива. Проведенный анализ физико-химических характеристик дизельных топлив показал их соответствие требованиям ГОСТ Р 52368-2005 (ЕН 590:2009) Топливо дизельное ЕВРО.

Таким образом, результаты исследований свидетельствуют об улучшении качества дизельного топлива, полученного на основе разработанной ДДП и ультразвукового воздействия.

Литература

1. Тертерян Р. А. Депрессорные присадки к нефти, топливам и маслам. — М.: Химия, 1990. — 226 с.
2. Кулиев А. М. Химия и технология присадок к маслам и топливам. — Л.: Химия, 1985. — 312 с.
3. Тертерян Р. А., Башкатова С. Т. Депрессорные присадки к дизельным топливам. — М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1987. — 66 с.
4. Данилов А. М. Введение в химмотологию. — М.: Техника, 2003. — 270 с.
5. Ахметов С. А. Технология глубокой переработки нефти и газа. — Уфа: Гилем, 2002. — 670 с.
6. Кемалов А. Ф., Кемалов Р. А. Научно-практические основы физико-химической механики и статистического анализа дисперсных систем: учебное пособие. — Казань: Изд-во Казан. гос. технол. ун-та, 2008. — 472 с.
7. Научно-практические аспекты создания ультратонких дисперсий модифицированных нефтяных топлив / Кемалов А. Ф., Кемалов Р. А., Валиев Д.З. // Химия технология топлив и масел. 2012. - №6. С. 34-39.
8. Kemalov A. F., Kemalov R. A., Valiev D. Z. Scientific and practical aspects of development of ultrafine dispersions of modified petroleum oils // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. 2013. Vol. 48. No. 6.
9. Kemalov A.F., Kemalov R. A., Valiev D. Z., Abdrafikova I. M. Development of the composition of depressor - dispersant additives for petroleum fuels // Life Science Journal. — 2014. Vol. 11(12s). — P. 461-465.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ
КУБОВЫХ ОСТАТКОВ ПРОЦЕССОВ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ
В ПРОМЫШЛЕННОСТИ СИНТЕТИЧЕСКИХ КАУЧУКОВ**
Писарева В.С., Цветкова И.В., Байбакова К.Ф.
**STUDY ON CRUDE OIL DISTILLATION RESIDUES UTILIZATION
IN SYNTHETIC RUBBER INDUSTRY**

Тольяттинский государственный университет, Тольятти
E-mail: kri8327@yandex.ru

Современная нефтеперерабатывающая промышленность направлена на углубление процессов переработки тяжелых нефтяных фракций с целью получения дополнительных количеств светлых нефтепродуктов. Переработка таких фракций осуществляется в процессах каталитического крекинга, термокрекинга, висбрекинга или гидрокрекинга. Данные процессы активно внедряются на НПЗ, но появляется проблема утилизации более тяжелых продуктов. Утилизация тяжелых остатков в качестве котельного топлива не актуально из-за повсеместной газификации таких установок [1]. Поэтому проблема возможности переработки таких отходов нефтеперерабатывающих заводов наиболее актуальна.

Исследована возможность применения тяжелых кубовых остатков в качестве адсорбентов малых количеств растворенных веществ в сточных водах промышленности СК.

Адсорбент был получен путем смешения кубового остатка с карбонатом натрия и силикатом натрия в соотношении 1:0,5:0,5 и последующим прокаливанием в муфельной печи при 200 °С. Исследовано два образца сорбента массой 1г., один из которых был первоначально обработан порообразователем. Сорбционная способность образцов исследовалась методом газовой хроматографии на хроматографе типа Кристаллюкс-4000М, с применением пламенно-ионизационного детектора. На рисунке №1 представлена хроматограмма раствора стирола после обработки пористым сорбентом, на рисунке №2 хроматограмма раствора стирола после обработки мелкодисперсным, непористым сорбентом.

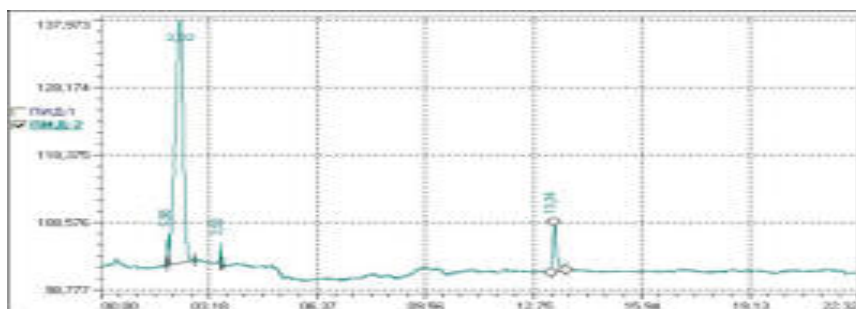


Рис. 1. Хроматограмма раствора стирола после обработки пористым сорбентом.

Площадь пика стирола 7,3877%

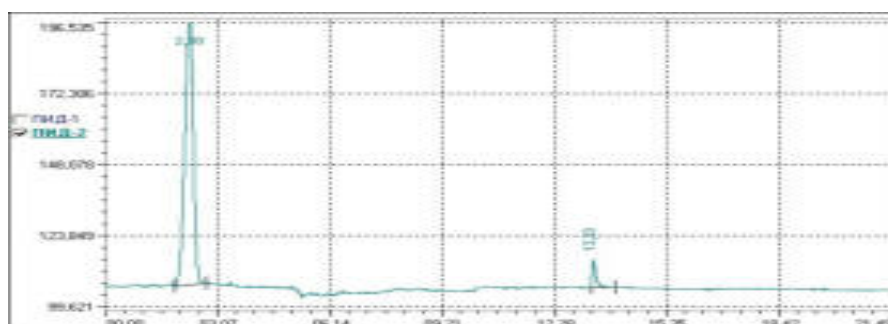


Рис. 2. Хроматограмма раствора стирола после обработки мелкодисперсным, непористым сорбентом. Площадь пика стирола 3,9427%

Хроматограмма стандартного раствора сравнения представлена на рисунке №3.

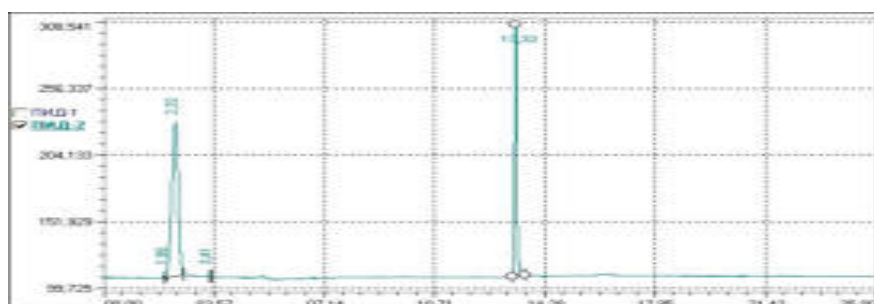


Рис. 3. Хроматограмма раствора сравнения. Площадь пика стирола 29,1733%

Полученные сорбенты обладают высокой сорбционной способностью, площадь пиков уменьшилась с 29,1733% до 7,3877% и 3,9427% соответственно.

Литература

1. Юсевич А. И., Грушова Е. И., Тимошкина М. А., Прокопчук Н. Р. (2008). Утилизация тяжелых нефтяных остатков на нефтеперерабатывающих заводах: анализ состояния проблемы // Труды БГТУ. Серия 2: Химические технологии, биотехнология, геоэкология, 1 (4), 52-57.

**ИЗМЕНЕНИЕ СОСТАВА МАСЕЛ АШАЛЬЧИНСКОЙ НЕФТИ
ПРИ ЕЁ БИОДЕГРАДАЦИИ АБОРИГЕННОЙ ПОЧВЕННОЙ МИКРОФЛОРОЙ
В ЛАБОРАТОРНЫХ УСЛОВИЯХ**

Баканова О.С., Антипенко В.Р., Филатов Д.А.

**COMPOSITIONAL CHANGES OF OILS IN ASHALCHIN PETROLEUM
UNDER ITS BIO-DEGRADATION BY NATIVE SOIL MICROFLORA
IN LABORATORY CONDITIONS**

Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, Томск,

E-mail: avr@ipc.tsc.ru

Информация о составе компонентов (масел, смол и асфальтенов) тяжелых высоковязких нефтей и природных битумов необходима для решения проблем их добычи, трубопроводного транспорта, переработки и рационального использования, в частности, при производстве смазочных масел [1]. Весьма актуальной является также проблема рекультивации экосистем, загрязненных такими нефтями. Одним из перспективных направлений снижения концентрации нефтяного загрязнения в экосистемах является биогенное окисление [2]. При этом предполагается не только внесение биопрепаратов, содержащих углеводородокисляющие микроорганизмы, но и активация аборигенной микрофлоры загрязненных объектов. Примером такого подхода является работа [3]. В ней биодеструкция тяжелой высоковязкой нефти Ашальчинского месторождения аборигенной почвенной микрофлорой грунта на основе низинного торфа и биогумуса изучена в лабораторном эксперименте. Установлено, что за 180 сут эксперимента утилизация нефти составила 84 %. При этом все нефтяные углеводороды – алканы, нафтены, арены – подверглись окислению на 68–99 %. Биодеструкция смол и асфальтенов составила 85,6 и 55,2 %, соответственно. Выявлено заметное изменение структурно-групповых характеристик средних молекул смол и асфальтенов. Детальная информация об изменении состава различных типов соединений в маслах не была представлена. С учетом впервые выявленного в работе [4] факта наличия в маслах нефтей и природных битумов структурных фрагментов, связанных через сульфидные и эфирные мостики в составе сложных высокомолекулярных образований, было бы интересным проанализировать влияние биодегradации на их строение.

Целью настоящей работы является получение информации об изменении при лабораторной аэробной биодегradации ашальчинской нефти молекулярного состава соединений различных типов в маслах, включая информацию о строении и количественном соотношении структурных фрагментов, находящихся в компонентах масел в «связанном» виде.

В качестве объектов исследования были выбраны масла природного битума (нефти) Ашальчинского месторождения (МAB), а также масла продуктов его биохимической трансформации (биодеградации) в лабораторных условиях (МAB-БИО) по методике, представленной в [3]. Масла выделены из исходной и биодеградированной нефтей по методике, представленной в [5]. Методики селективного разрыва C–O связи эфирных мостиков и C–S связи сульфидных мостиков в компонентах масел представлены в [4]. Они основаны на реакции с $VBBr_3$ с последующим восстановлением бромпроизводных алюмогидридом лития и на реакции с боридом никеля, соответственно. Полученные продукты разрушения сульфидных мостиков (ПРСМ) анализировали без дополнительного разделения. А продукты разрушения эфирных мостиков (ПРЭМ) перед анализом были очищены от кислородсодержащих полярных смолистых примесей жидкостно-адсорбционной хроматографией на силикагеле. Получена маслянистая неполярная фракция (ПРЭМ-НФ). Исходные МAB, МAB-БИО, а также продукты их химической модификации согласно методике, описанной в [4], были проанализированы с помощью метода хроматомасс-спектрометрии, который проводили с использованием DFS прибора «TERMO-scientific». Полученные результаты заключаются в следующем:

1. При биодеградации Ашальчинской нефти аборигенной почвенной микрофлорой в лабораторных условиях наблюдается не только глубокая биодеструкция компонентов масел [3], но также изменение молекулярного состава алифатических, нафтеновых и ароматических углеводородов. В частности, существенно снижается относительное содержание компонентов «горба», резко возрастает отношение n-алканы/изопренаны и пристан/фитан (Pr/Ph), максимум молекулярно-массового распределения в ряду n-алканов смещается в высокомолекулярную область (рис. 1А). В составе фенантронов заметно возрастает относительное содержание незамещенного гомолога. В составе терпанов исчезают хейлантаны, а в составе тетрациклических нафтенов (рис. 1Б) – прегнаны. В пользу C_{29} меняется соотношение гомологов стеранов состава C_{27} – C_{29} ;

2. Показано, что алканы, три- и тетрациклические ароматические углеводороды присутствуют в маслах биодеградированной нефти не только в молекулярной форме, но и в виде структурных фрагментов, связанных через эфирный или сульфидный мостики в составе сложных высокомолекулярных образований. Об этом свидетельствует заметное изменение масс-хроматограмм соответствующих соединений после проведения реакций разрушения эфирных и сульфидных мостиков в компонентах МAB-БИО (рис. 2, 3).

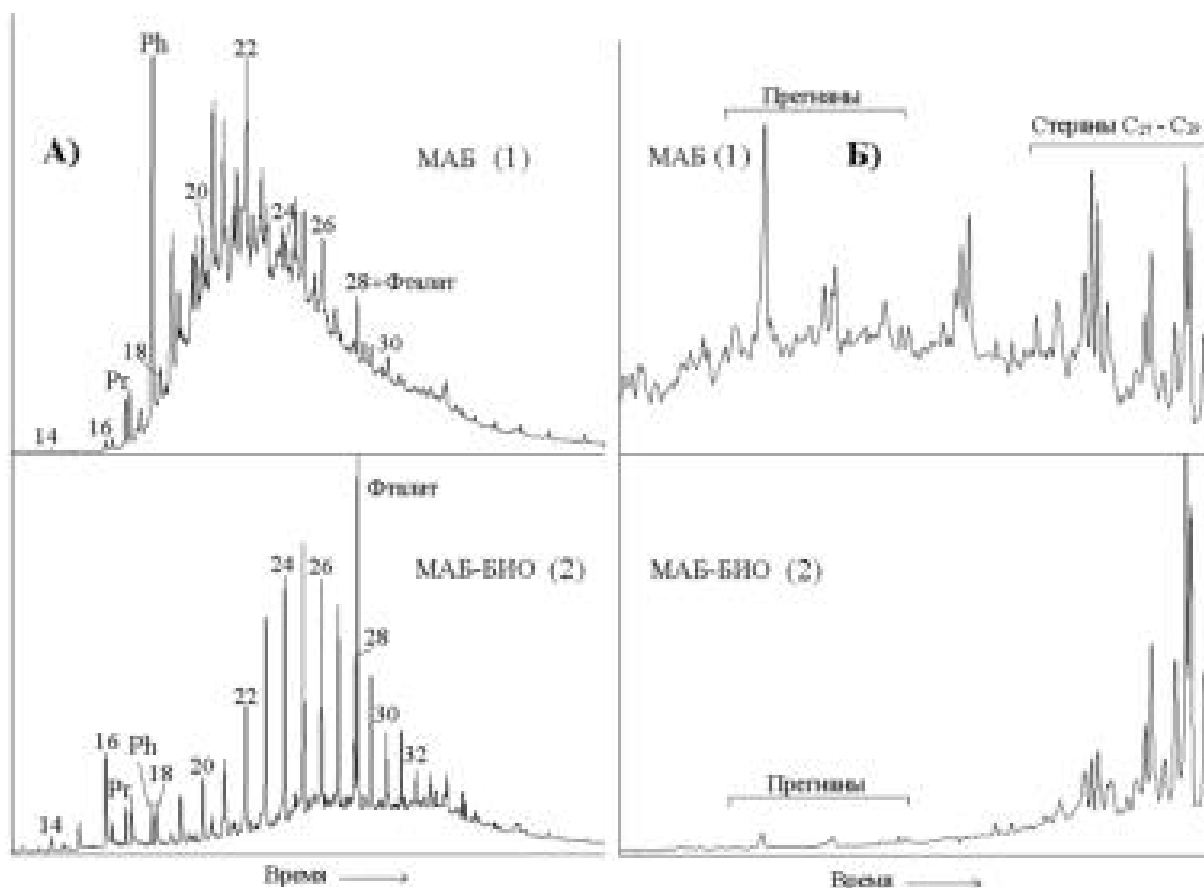


Рис. 1. Масс-хроматограммы алканов (А) и стеранов (Б) в маслах исходной (1) и биодegradированной (2) нефти. Цифры соответствуют числу атомов углерода в молекуле n-алканов

Следует отметить, что после разрушения эфирных мостиков среди n-алканов (рис. 2А) резко возрастает относительное содержание гомологов состава $C_{16}-C_{21}$. Скорее всего, это является причиной снижения отношений Pr/C_{17} и Ph/C_{18} . Изменения в молекулярно-массовом распределении алканов после разрушения сульфидных мостиков (рис. 2Б) практически не заметны, хотя отношения Pr/C_{17} и Ph/C_{18} также снижается. Отмеченные изменения свидетельствуют о том, что в МАБ-БИО алканы состава $C_{16}-C_{21}$ находятся преимущественно в O-связанном виде, причем «связанные» n-алканы преобладают над «связанными» изопренанами. Доля S-связанных алканов гораздо меньше, причем связанные n-алканы, как и в предыдущем случае, преобладают над связанными изопренанами. Среди O- и S-связанных гомологов фенантрена преобладает незамещенное соединение.

На рис. 3 видно, что после разрушения эфирных и сульфидных мостиков отношение флуорантена и пирена к хризену возрастает в обоих случаях. Но этот эффект после разрушения сульфидных мостиков выражен гораздо сильнее.

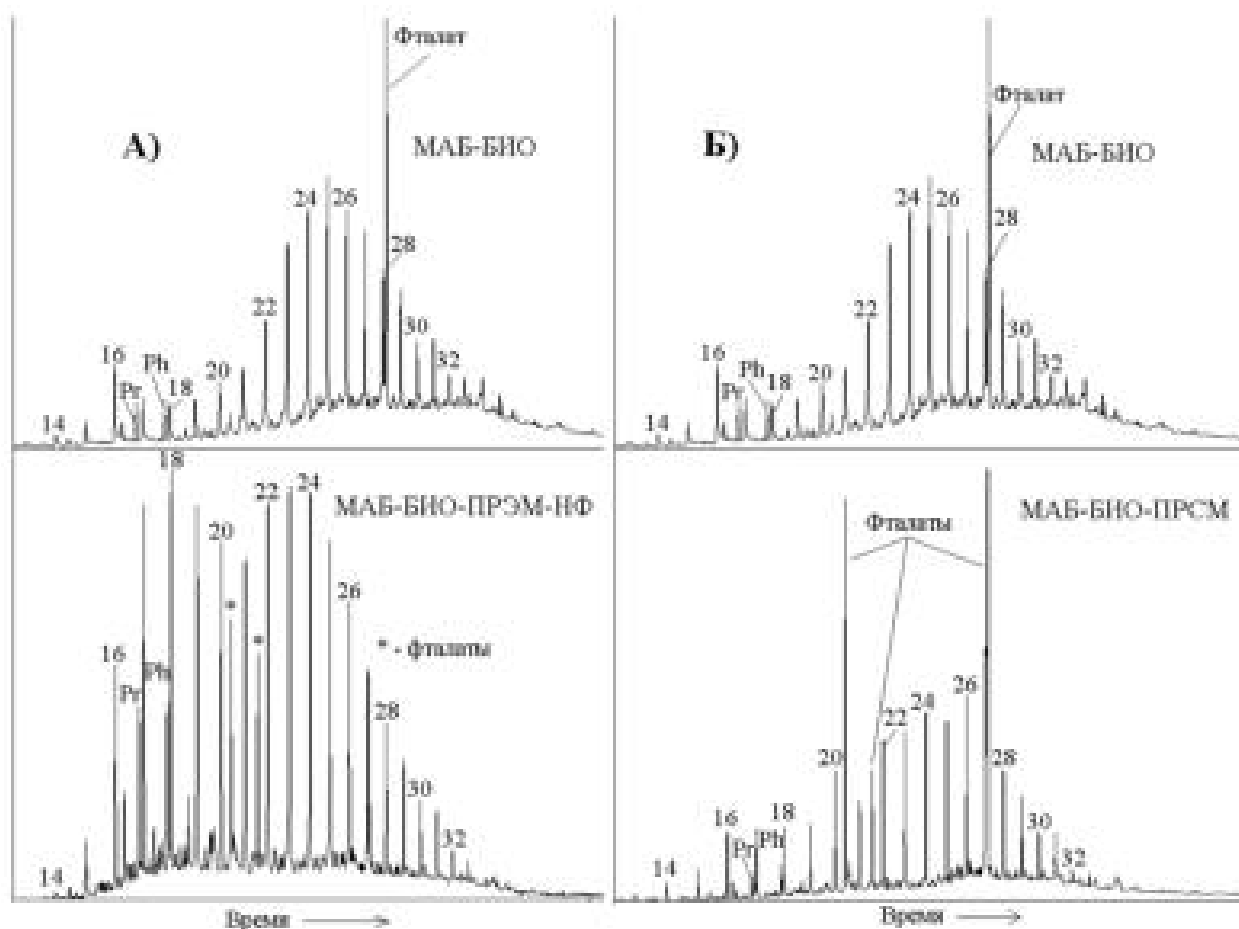


Рис. 2. Изменение молекулярно-массового распределения алканов после разрушения эфирных (А) и сульфидных (Б) мостиков. Цифры соответствуют числу атомов углерода в молекуле n-алканов

Таким образом, показано, что при биодegradации Ашальчинской нефти аборигенной почвенной микрофлорой в лабораторных условиях наблюдается не только глубокая биодеструкция компонентов масел [3], но также изменение молекулярного состава алифатических, нафтеновых и ароматических углеводородов. Установлено, что алканы, три- и тетрациклические ароматические углеводороды присутствуют в маслах биодegradированной нефти не только в молекулярной форме, но и в виде структурных фрагментов, связанных через эфирный или сульфидный мостики в составе сложных высокомолекулярных образований. Состав O- и S-связанных соединений перечисленных типов в маслах биодegradированной нефти отличается.

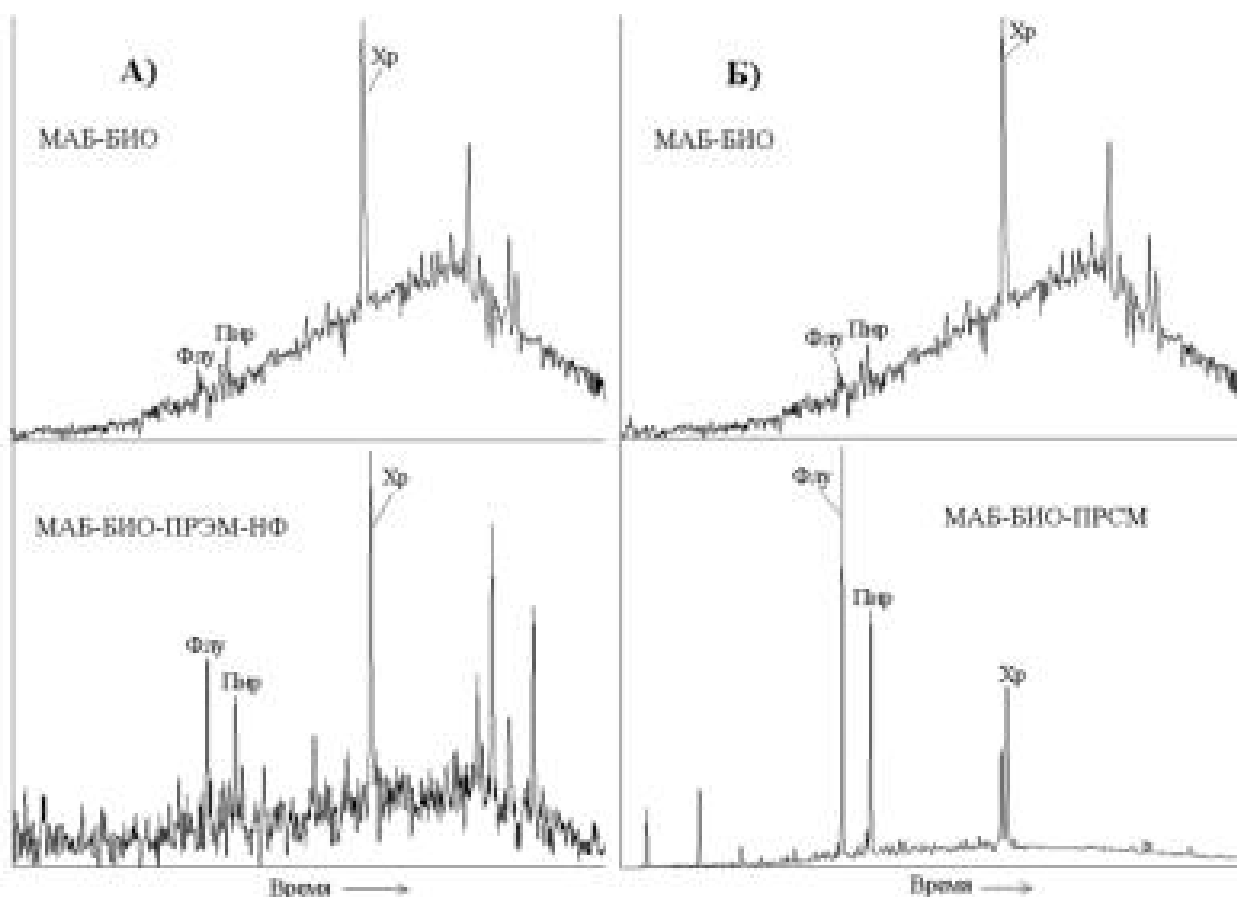


Рис. 3. Изменение молекулярно-массового распределения тетрациклических ароматических соединений после разрушения эфирных (А) и сульфидных (Б) мостиков.

Флу – флуорантен, Пир – пирен, Хр - хризен

Литература

1. Каюкова Г.П., Романов Г.В., Муслимов Р.Х., Лебедев Н.П., Петров Г.А. Химия и геохимия пермских битумов Татарстана. Москва, Наука, 1999. 304 с.
2. Середина В.П., Бурмистрова Т.И., Терещенко Н.Н. Нефтезагрязненные почвы: свойства и рекультивация. Томск, Изд-во ТПУ, 2006. 270 с.
3. Филатов Д.А., Кривцов Е.Б., Свириденко Н.Н. и др. Нефтехимия. 2017. Том 57. № 4. С. 386.
4. Антипенко В.Р., Чешкова Т.В. Известия Томского политехнического университета. 2014. Том 324. № 3. С. 16.
5. Современные методы исследования нефтей (Справочно-методическое пособие) /Под ред. А.И. Богомолова, М.Б. Темянко, Л.И. Хотынцевой. Ленинград, Недра, 1984. 431 с.

УЛУЧШЕНИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО КЛИМАТА НА ООО «ЛУКОЙЛ-НИЖЕГОРОДНЕФТЕОРГСИНТЕЗ» ЗА СЧЁТ СНИЖЕНИЯ ФЕНОЛА В СТОЧНЫХ ВОДАХ ПЛК

Большаков А.В., Нестеров М.В., Зинина Н.Д., Рассадин О.В., Дойников С.А.
IMPROVEMENT OF ECOLOGICAL CLIMATE TO THE LLC "LUKOIL-NIZHEGORODNEFTEORGSINTEZ" BY REDUCTION OF PHENOL IN WASTEWATER OF INDUSTRIAL LENEVEU THE SEWER»

ООО «ЛУКОЙЛ-Нижегороднефтеоргсинтез», Нижегородская область, г. Кстово

E-mail: Alexander.Bolshakov@lukoil.com

Наличие фенола в воде и в водотоках резко ухудшает их общее экологическое состояние, оказывая влияние на живые организмы не только своей токсичностью, но и значительным изменением режима биогенных элементов и растворенных газов. В промышленности известен ряд способов снижения содержания фенола (экстракционная очистка, обратный осмос, адсорбция) в сточных водах, однако их реализация сопряжена со значительными затратами. В работе предложен оригинальный и мало затратный метод снижения содержания фенола в сточных водах, заключающийся в перераспределении потоков кислой воды с технологических установок ООО «ЛУКОЙЛ-Нижегороднефтеоргсинтез». Кислая вода с низким содержанием фенола с установок УГВГ, АВТ, ВТ-2, УВГ, 24/2000 направляется на 3000 секцию отпарки УПЭС, а кислая вода с высоким содержанием фенола на УКК и ПКК-2 подаётся на 8000 секцию отпарки УПЭС и СК. Отпаренная вода с 8000 секции УПЭС и СК поступает на электрообессоливание на ЭЛОУ-АВТ 2,5,6, откуда кислые стоки вместе с смесевой водой с 3000 секции поступают в ПЛК. Реализация указанной схемы перераспределения кислых стоков позволяет снизить содержание фенола в сточных водах более чем в 5 раз.

В период с 2010 по 2015 год кислая вода, образующаяся в результате технологических процессов переработки углеводородного сырья на установках ПМТ и ПКК (АВТ, 24/2000, УВГ, УКК, УГВГ), направлялась на секцию 3000 отпарки кислой воды УПЭС и СК.

На секцию 3000 УПЭСиСК поступали кислые стоки в объеме 135 м³/ч (УКК - 30 м³/ч, УГВГ - 50 м³/ч, АВТ - 44 м³/ч, УВГ(5) и ЛЧ - 24/2000(6) - 11 м³/ч). Максимальная производительность секции отпарки УПЭСиСК по кислой воде составляет 157 м³/ч.

Целью процесса отпарки кислой воды является очистка кислой воды от сероводорода и аммиака с получением отпаренной воды и кислого газа. Общим принципом, лежащим в основе технологии, является выделение из воды методом ректификации сероводорода и аммиака, находящихся в растворенном состоянии, а также образующихся в результате термического разложения сульфидов аммония. После

отпарки часть воды выводится на блоки ЭЛОУ установок АВТ ~ 90 м³/ч, остальной объём сбрасывается в ПЛК на очистные сооружения ООО «ЭКОИН».

В 2015 году в эксплуатацию были введены установки ВТ-2, УКК-2, БГБКК. Выход кислой воды с указанных установок составляет: УКК-2 - 33 м³/ч, БГБКК - 16 м³/ч (подаётся периодически), ВТ-2 - 22 м³/ч. Для отпарки дополнительного объёма кислой воды на установке ПЭСиСК была введена в эксплуатацию вновь смонтированная секция отпарки 8000, с максимальной производительностью 110 м³/ч.

Содержание фенола в отпаренной воде превышает норму. Фенол - не более 0,369 мг/л. Основными источниками фенола являются УКК (56 мг/л), УКК-2 (372,5 мг/л), УГОБКК (410,5 мг/л). Секции отпарки кислой воды 3000 и 8000 УПЭС и СК не влияют на понижение содержания фенола в отпаренной воде. Появилась необходимость снижения сбросов сточных вод, содержащих в своём составе фенол, на очистные сооружения.

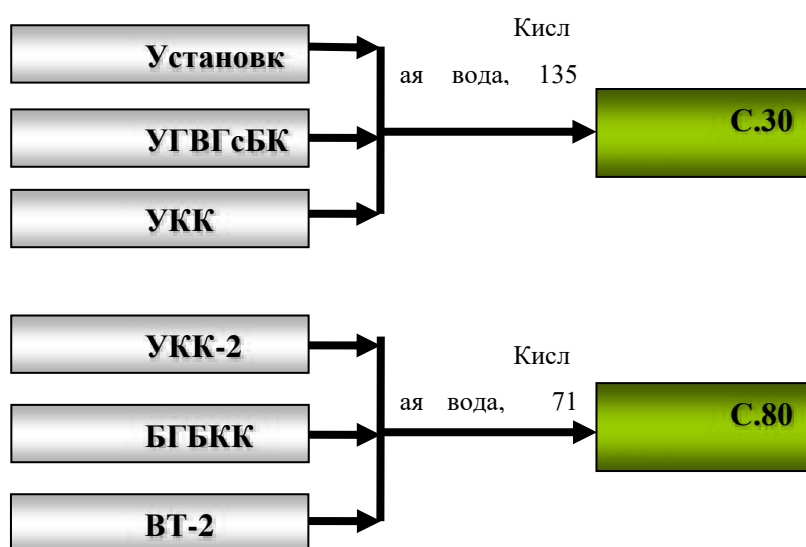


Рис. 1. Схема переработки кислой воды на УПЭСиСК

Для реализации улучшения экологического климата на ООО «ЛУКОЙЛ-Нижегороднефтеоргсинтез» за счёт снижения фенола в сточных водах ПЛК была разработана и внедрена поточная схема перераспределения потоков кислой воды (Рис. 2) поступающей с производственных объектов на секции отпарки 3000 и 8000 УПЭСиСК:

1. Вода с высоким содержанием фенола направилась на секцию 8000. После отпарки направилась на блоки ЭЛОУ установок АВТ.
2. Вода с низким содержанием фенола направилась на секцию 3000. После отпарки направилась в ПЛК на очистные сооружения ООО «ЭКОИН».

Данные мероприятия позволили снизить содержание фенола в водных стоках ПЛК.

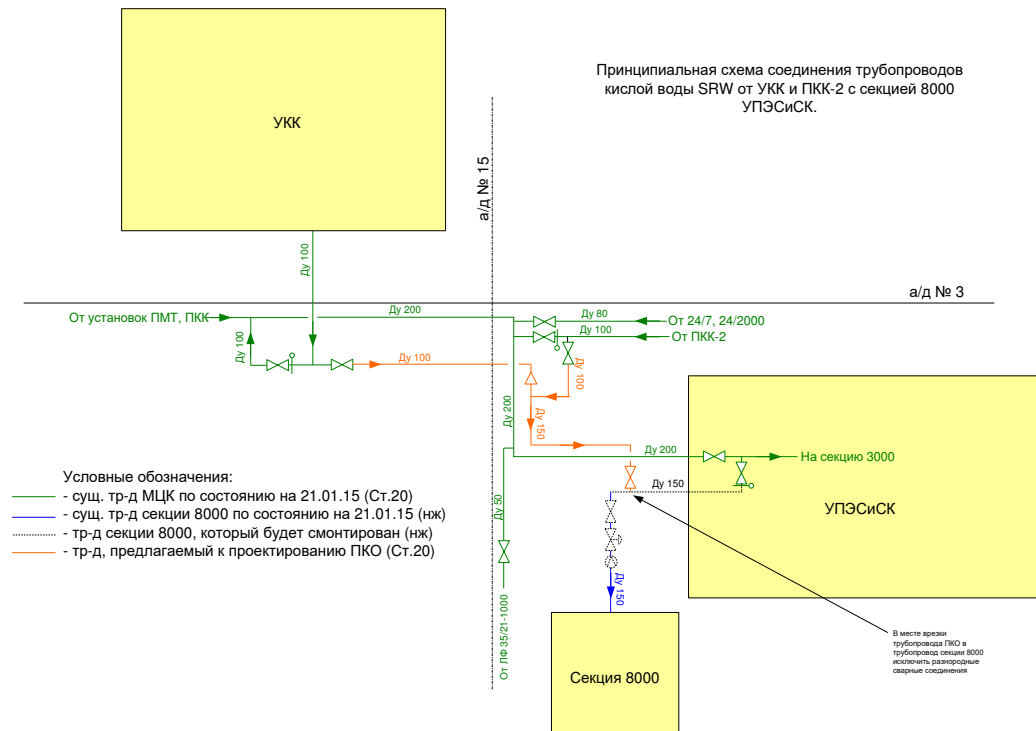


Рис. 2. Оптимизированная схема переработки кислой воды на УПЭСиСК

Сброс отпаренной воды в ПЛК с высоким содержанием фенола с секции 8000 был прекращён (рис. 3)



Рис. 3. Расход отпаренной воды с секции 8000 в ПЛК.

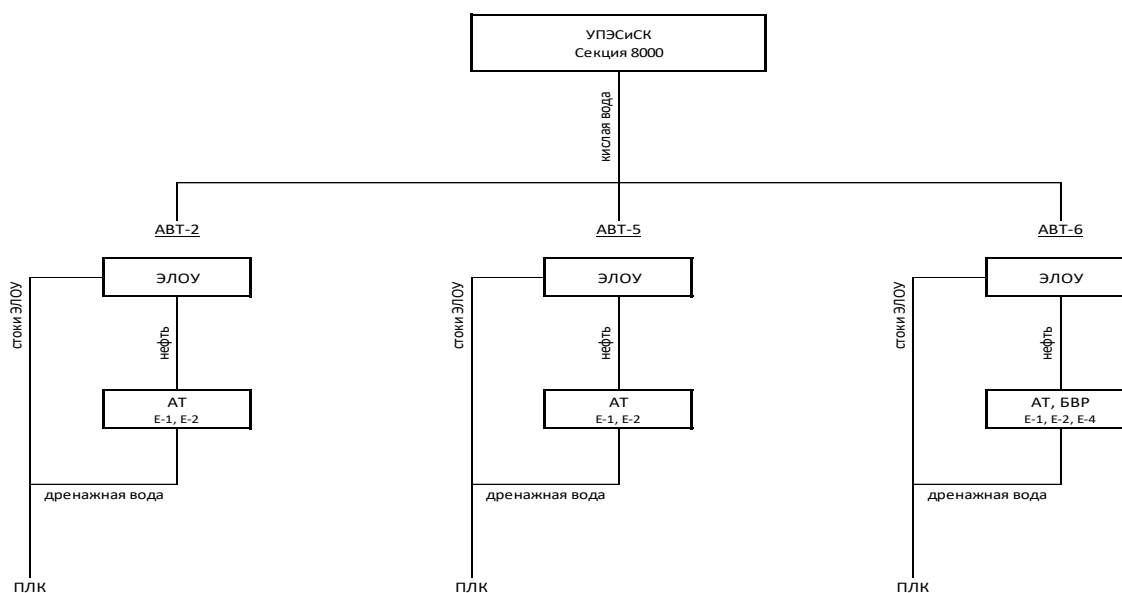


Схема 1. Направления кислой воды на блоки ЭЛОУ установок АВТ и вывода стоков ПЛК

Потоки кислой воды с установок ПМТ и ПКК с низким содержанием фенола были направлены на секцию отпарки кислой воды 3000 УПЭСиСК. Отпаренная вода с секции 3000 направлялась в ПЛК.

Содержание фенола в кислой воде, направляемой с УКК, УКК-2, ГОБКК на колонну отпарки 4VC8001, варьировалась в пределах 185 - 1172 мг/дм³. Содержание фенола в воде направляемой на секцию 3000 с ПМТ составляло 26,3 – 667 мг/дм³ (рис. 10).

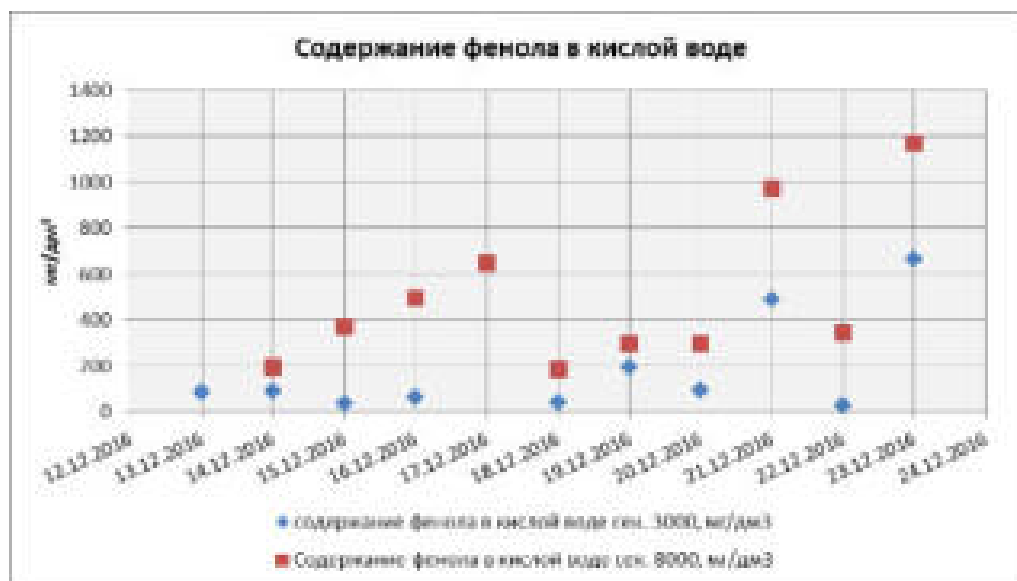


Рис. 4. Содержание фенола в кислой воде, направляемой на секции 3000 и 8000 УПЭСиСК.

Содержание фенола в отпаренной воде, направляемой с секции 8000 на ЭЛОУ АВТ-2,5,6 составляло 96,3 – 468 мг/дм³. Содержание фенола в отпаренной воде, направляемой в ПЛК в период пробега, снизилось до 27,4 – 53,6 мг/дм³ (рис. 5).

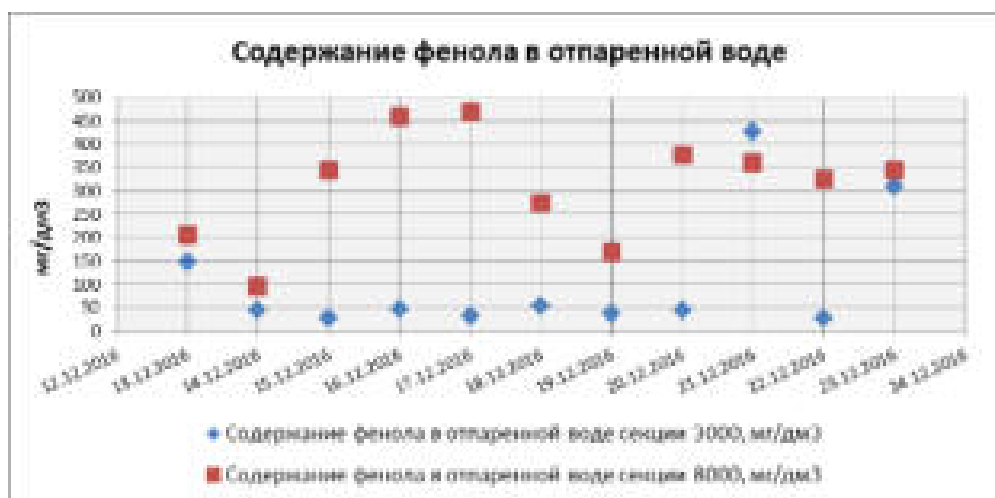


Рис. 5. Содержание фенола в отпаренной воде

В период пробега наблюдалось снижение содержания фенола в смешанной воде ПЛК



Рис. 6. Качество смешанной воды направляемое в ПЛК

Реализация проекта по перераспределению потоков кислой воды на ООО «ЛУКОЙЛ-Нижегороднефтеоргсинтез» позволило снизить количество фенола с 468 мг/л до 24,7 мг/л содержащегося в отпаренной воде сбрасываемого в ПЛК с УПЭС и СК. Общее количество фенола в смешанной воде ПЛК снизилось 24 до 5 мг/л.

**СЛАНЦЕВЫЕ ФОРМАЦИИ, ОБОГАЩЕННЫЕ ТОКСИЧНЫМИ
ЭЛЕМЕНТАМИ: ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ РИСКИ**

Пуанова С.А.¹, Нуkenов Д.²

**SHALE FORMATIONS ENRICHED BY TOXIC ELEMENTS:
ENVIRONMENTAL RISKS**

¹ *Институт проблем нефти и газа РАН, г. Москва*

E-mail: punanova@mail.ru

² *ООО «Kaz-Waterhunters» Республика Казахстан, г. Актау*

E-mail: nukenov_d@mail.ru

Многими практиками и учеными отмечались негативные экологические последствия разработки месторождений тяжелых нефтей, бурения на сланцевые формации (горизонтальное бурение и гидроразрыв пласта) и добычи из них нефтяных и газовых углеводородов (УВ), связанные с обогащенностью нафтидов потенциально токсичными элементами (ПТЭ). К таковым относят Fe, As, Be, Cl, Co, Cr, F, Hg, Mn, Ni, Pb, Sr, Sb, Se, Tl, V, Zn, U, Th, Rn и др.

На фоне сравнительно высокой изученности последствий воздействий УВ на окружающую среду практически не затрагивается проблема негативного влияния микроэлементного (МЭ) состава, как самих сланцев, так и сланцевой нефти при освоении сланцевых месторождений. Известно, что около 15-20% добываемого УВ сырья содержат в своём составе ПТЭ в количествах, превышающих их безопасный уровень, и объёмы его добычи с годами возрастают. Наиболее миграционно подвижные и летучие из них Hg, Cd, As и др. В числе прочно химически связанных в комплексных металлоорганических соединениях в УВ – V, Ni, Co, Cr, Cu, Zn и другие биологически инертные в природной нефти и битумах, но токсично опасные в микродисперсном состоянии после техногенного, особенно высокотемпературного (>450°С), воздействия на сырьё. Актиноиды, вне зависимости от прочности связи с молекулярными структурами УВ, входят в класс активно опасных в любом состоянии. Исследования экологических последствий разработки нефтяных месторождений с повышенным содержанием токсически опасных элементов проведены С.П. Якуцени [1]. Автором выполнен анализ токсорисков и предложены основы стратегии превентивной защиты окружающей среды от негативного влияния при освоении углеводородов, обогащенных потенциально токсичными элементами. Высокие концентрации ПТЭ выявлены нами при исследовании тяжелых нефтей Бузачинской группы поднятий Республики Казахстан (месторождения Северные Бузачи, Каражанбас) [2]. Кроме того, обращено внимание на достаточно высокие концентрации в нефтях из глубоких горизонтов (более 4.5 км) с низким содержанием асфальтово-смолистых компонентов токсичных и летучих

элементов, таких как Cd, Hg, As, Tn, Se, Mo и др. Нефти такого состава могут встречаться и на малых глубинах и, как правило, приурочены к зонам рифтов и молодых прогибов [3]. ПТЭ обогащены и сами сланцевые породы и добываемые из них сланцевые УВ.

Тепловое воздействие на пласт, увеличение давления, закачка химических реагентов при гидроразрыве пласта при большом количестве перфораций на протяжении длинного горизонтального участка приводит к высвобождению элементоорганических соединений, возможно летучих металлов и их выбросу в окружающую среду. Теплохимические методы, например, метод внутрипластового горения при выработке запасов ванадиеносных нефтидов не приемлемы в виду значительных потерь металлов в пласте, а также из-за возможного попадания V и Ni в вышележающие водоносные горизонты, используемые для водоснабжения населения. Подобное уже зафиксировано на участке внутрипластового горения месторождения Каражанбас: по данным Т.В. Хисметова (1992), анализ проб пластовых вод из скважин этого участка показал наличие в них V и других МЭ. Лабораторное моделирование, проведенное нами [4], также подтвердило факт потери нефтидами МЭ при высоких температурах и перехода их в окружающую среду, либо при сорбции на породах вместе со смолисто-асфальтовыми компонентами, либо за счет разрушения металлоорганических соединений.

Повышенные концентрации МЭ в ряде черных и горючих сланцев МЭ (для некоторых элементов содержание выше 100 г/т) подтверждают детализированные усредненные данные по 36 МЭ (табл. 1).

Табл. 1. Распределение усредненных данных по содержанию МЭ в минеральном веществе сланцев

| Объект исследования | Концентрация микроэлементов в сланцах (по декадам), г/т | | | | | | |
|---------------------|---|----------|------------|----------------------------------|--|--------------------------|-------|
| | < 0.01 | 0.01–0.1 | 0.1–1.0 | 1.0–10 | 10–100 | 100–1000 | >1000 |
| Черные сланцы | Au | | Hg, Re, Ag | Ge, W, Be, U, Hf, Th, Sn, Cs, Se | Sc, Nb, Co, Ga, Pb, Y, Mo, As, La, Li, Cu, Ce, B, Rb, Ni, Cr | Zr, Sr, Zn, V, Mn, Ba | Ti |
| Горючие сланцы | Re, Au | Ag | Hg | Ge, Mo, W, Be, U, Hf, Th, Sn, Cs | As, Se, Sc, Nb, Co, Ga, Pb, Y, La, Cu, Li, Ni, Ce, Cr, Zn | Rb, Zr, B, V, Sr, Mn, Ba | Ti |

Наиболее детально нами было проанализировано распределение средних содержаний МЭ в сланцах Кендерлыкского месторождения Казахстана (по аналитическим данным [5]), что связано с началом сланцевых проектов в Республике Казахстан и большой заинтересованностью исследователей Казахстана в получении из

сланцев комплексного сырья [6]. Анализ показал, что кендерлыкские сланцы содержат большой комплекс элементов в повышенных концентрациях. По сравнению с усредненным составом горючих сланцев бывшего СССР, казахстанские кендерлыкские сланцы обогащены МЭ. Так, сумма всех идентифицированных элементов составила 2110 г/т, $\sum(\text{Mo, Pb, Zn})$ равна 120 г/т, $\sum(\text{V, Ni, Cr})$ достигает 190 г/т. В сланцах бывшего СССР эти цифры значительно ниже и соответственно составляют (г/т): 1063; 90 и 170. Концентрации Ag, Be, Sc, Pb, Zn, La, Mn и Ti в кендерлыкских сланцах значительно выше, чем в сланцах бывшего СССР. В сланцах этого месторождения содержания Ba, Zn и V ≥ 100 г/т, концентрация Ti достигает 4000 г/т, а Mn – 4500 г/т. В горючих сланцах Байхожинского месторождения отмечаются также высокие содержания Re – редкоземельного металла, широко применяемого в катализаторах и тугоплавких сплавах.

Зафиксированы высокие концентрации МЭ в баженовских сланцах Западной Сибири, куанамских сланцах и их аналогах Восточной Сибири, в домаииковых отложениях Волго-Урала и Тимано-Печоры. Анализ содержаний большой группы МЭ в сланцах формации Барнетт (США) также указывает на высокие концентрации в них целого ряда токсичных элементов: V, Ni, Rb, Fe, Ti (рис. 1).

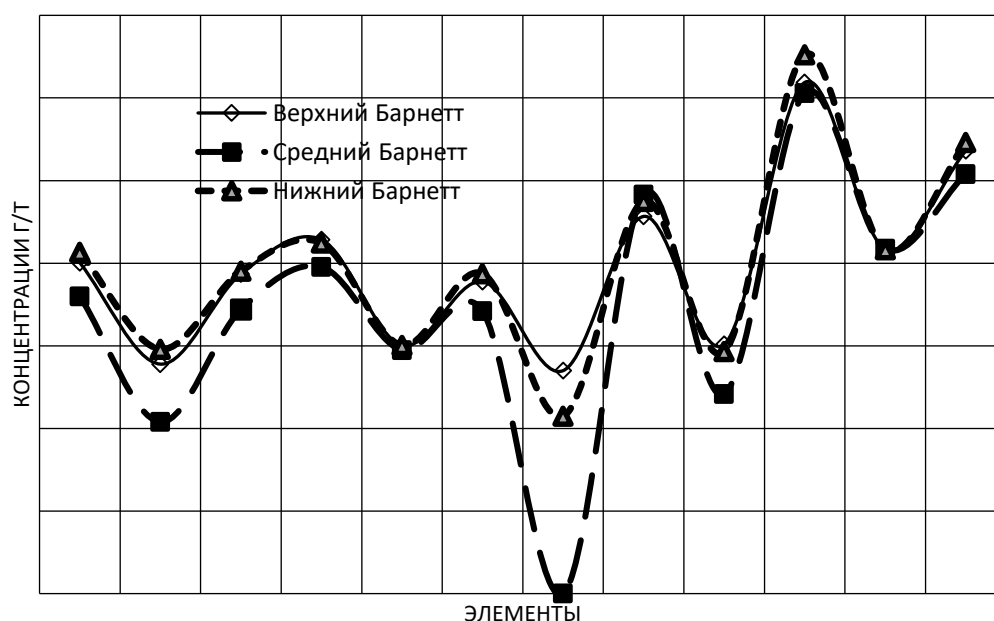


Рис. 1. Распределение микроэлементов в сланцах формации Барнетт (по аналитическим данным [7, 8])

Достаточно четко видна бо́льшая обогащенность МЭ глинистых отложений нижнего и верхнего Барнетта, характеризующихся высоким содержанием органического

вещества, по сравнению с известковистыми разностями среднего Барнетта. Концентрация основных породообразующих элементов составляет целые проценты (Fe, Ca, Si, Mg, Al, K, Ti, Sr), а содержание ряда ПТЭ приближается или превышает 100 г/т (Ni, Rb, V, Cr, Mn, Zn).

Высокие концентрации МЭ обнаружены и в остаточных нефтидах, содержащихся в сланцах, т.е. в сланцевой нефти (табл. 2).

Табл. 2. Микроэлементный состав битумоидов доманиковых отложений Тимано-Печоры [4]

| Площадь, № скважины | Возраст отложений | Порода, глубина отбора керна, м | Содержание микроэлементов, г/т | | | | | | |
|---------------------|-------------------|---------------------------------|--------------------------------|-----|-----|----|-----|----|-----|
| | | | V | Ni | Zn | Pb | Au | Cu | Fe |
| Шудаяг, обнажение | D _{3dom} | Глинистый известняк тёмно-сер. | 520 | 680 | 670 | 94 | 30 | 33 | 420 |
| Худоель, скв. 64 | D _{3dom} | Глина тёмно-серая, 3762-3767 | 10 | 520 | - | 30 | 120 | 55 | 150 |

В последние годы особое внимание уделяется оценке объемов экологически опасного загрязнения окружающей среды ртутью и ее соединениями, образующимися в результате добычи сланцев, углей, нефтей и их переработки [9]. Наибольшее число исследований по оценке поведения ртути при сжигании твердых и жидких топлив выполнено в США по программе защиты окружающей среды от опасного влияния соединений ртути [10]. Выброс ртути в атмосферу при сжигании нефтей может составить 1.0×10^{-3} г/т. Выполненные исследования позволяют сделать вывод, что ртуть присутствует в нефтях в виде обладающих высокой летучестью высокодисперсных капель металлической ртути, как основной формы ее летучих соединений, диалкилов ртути, а также нелетучих сульфидов и химических соединений в асфальтенах, которые могут быть основным её компонентом в некоторых нефтях. В нефти обнаружена также самородная ртуть, ее амальгамы и минерал альтмаркит (Hg, Pb). Выявленное обстоятельство свидетельствует о широкой распространенности ртути в природе и важности оценки ее количеств.

Таким образом, не стоит недооценивать экологические риски последствия разработки сланцевых формаций и тяжелых нефтей в связи с высокими содержаниями в них V, Ni, Mo, Sc, Ti, Zn, Ag, U, Re, Hg, U, As и других ПТЭ. С одной стороны, производителям и ученым стоит задуматься о тех невозвратных потерях ценных

промышленно значимых металлов, которые происходят из-за отсутствия рентабельной и экономически эффективной технологии их добычи из нефтидов, а с другой стороны, возможно попадание потенциально токсичных элементов, как из сланцев, так и из содержащихся в них углеводородов в скважинное оборудование и окружающую среду. В связи с этим, для учета экологической ситуации участков сланцевых формаций, вводимых в разработку, и принятия решений о комплексной технологии переработки сланцев с извлечением газа, нефти и металлов, необходимо проведение дополнительных исследований по оценке микроэлементного состава, как сланцевых отложений, так и нефтидов, содержащихся в них.

Литература

1. Якуцени С.П. Распространенность углеводородов, обогащенных тяжелыми элементами-примесями. Оценка экологических рисков. СПб: Недра, 2005. 372 с.
2. Нуkenов Д. Н., Пунанова С.А., Агафонова З.Г. Металлы в нефтях, их концентрация и методы извлечения. М.: ГЕОС. 2001. 77 с.
3. Якуцени С.П. Нефтегазовая геология. Теория и практика. 2010. Т. 5. № 2. <http://www.ngtp.ru>
4. Пунанова С.А., Лосицкая И.Ф., Семенова Р.А., Чахмахчев В.А. Геохимия. 1988. № 9. С. 1360.
5. Клер В.Р., Ненахова Ф.Я., Сапрыкин Ф.Я., Шпирт М.Я. Металлогения и геохимия угленосных и сланцесодержащих толщ СССР. Закономерности концентрации элементов и методы их изучения. М.: Наука, 1988. 256 с.
6. Пунанова С.А., Нуkenов Д. Георесурсы. 2017. Т. 19. № 3. Ч. 1. С. 239.
7. Nemes R. Thriving in a Major U.S. Pipeline and Gas Journal, November, 2016. P. 56.
8. Chizoba C. N. USA. University Of Texas At Arlington May. 2013. 80 p.
9. Shpirt M. Ya., Punanova S.A. Solid Fuel Chemistry. 2011. № 5. P. 330.
10. Kelly W.R., Long S.E., Mann J.L. Anal. Bioanal. Chem. 2003. № 376. P. 753.

КИНЕТИКА МИГРАЦИИ РАЗЛИЧНЫХ НЕФТЕПРОДУКТОВ В ПОЧВУ**Массольд А.В.****MIGRATION KINETICS OF VARIOUS OIL PRODUCTS TO THE SOIL***ФАУ «25 ГосНИИ химмотологии Минобороны России», г. Москва**E-mail: Suslik1990.90@bk.ru*

Проблема загрязнения окружающей среды вследствие разливов нефтепродуктов является очень острой для объектов нефтепереработки. При переработке, хранении и транспортировке горюче-смазочных материалов существует вероятность возникновения нештатных ситуаций (технологических разливов и транспортных аварий) в результате которых нефтепродукты попадая на грунт загрязняют почвенный покров.

Постепенное накопление нефтепродуктов в природной среде также происходит в результате утечек нефтепродукта при физическом износе и неисправности оборудования, нарушение герметичности стыковочных соединений. Основная опасность загрязнения заключается в том, что нефтепродукты попадая на поверхность почвы способны проникать на значительные глубины и попадать в подземные водоносные горизонты.

Кроме того, пропитанный нефтепродуктами почвенный покров приводит к активным изменениям в химическом составе, свойствах и структуре почвы ухудшая её как питательный субстрат для растений. Гидрофобные частицы нефтепродуктов затрудняют поступление влаги к корням растений и приводят к физиологическим изменениям последних, а продукты трансформации нефтепродуктов резко изменяют состав почвенного гумуса [1-2]. Для определения наиболее действенных способов предотвращения негативных последствий на окружающую среду, а также своевременной локализации и ликвидации нефтепродуктов, связанных с проливами нефтепродуктов на грунт и понимания происходящих процессов была разработана «Методика лабораторных испытаний по определению проникновения нефтепродуктов в различные виды почв» (далее – Методика) [3].

Для проведения экспериментальных исследований по определению кинетики миграции нефтепродуктов, была выбрана почва, которая по своему типу относится к суглинку. Испытуемую почву предварительно высушивают при комнатной температуре до воздушно-сухого состояния. Далее почву истирают и просеивают через сито лабораторное с размером ячейки ситовой ткани 1 мм.

В качестве искусственного загрязнителя были применены следующие типы нефтепродуктов: топливо дизельное марки ДТ-4; моторное масло марки М-10В2с; топливо для реактивных двигателей марки ТС-1; автомобильный бензин марки АИ-92.

Лабораторные испытания выполнялись в следующей последовательности. В лабораторные стаканы вместимостью 100 мл насыпался образец почвы в количестве 100 г и далее в течение 10 минут при помощи встряхивающего устройства проводилось его уплотнение. После проведения уплотнения высота почвы в лабораторных стаканах вместимостью 100 мл составила 5 см, а площадь почвы – 15,89 см². Далее на поверхности образцов почвы вносился нефтепродукт в количествах от 2 до 10 г. По истечении установленного времени, в соответствии с Методикой, путем визуального определения смачивания нефтепродуктом пробы почвы у стенок стакана, при помощи линейки измерялась глубина его проникновения в почву, а также определялся характер просачивания и растекания нефтепродукта по поверхности почвы.

В результате проведенных исследований установлено следующее, что при загрязнении почвы различными нефтепродуктами, его распространение происходит в большей степени по поверхности почвы под действием поверхностных и капиллярных сил в горизонтальном направлении (в стороны от центра), что объясняется высокой дисперсностью и низкой проницаемостью исследуемого образца почвы, а также различной плотностью используемых нефтепродуктов.

В результате проведенного модельного эксперимента по изучению проникновения нефтепродуктов в почву, установлено, что скорость проникновения нефтепродуктов через образец почвы уменьшается в ряду: автомобильный бензин – топливо для реактивных двигателей – топливо дизельное – моторное масло. Для более детального сравнения скорости проникновения используемых нефтепродуктов от времени проникновения через образец почвы рассмотрим график, представленный на рисунке 1.

Глубина проникновения через 30 минут автомобильного бензина достигает 2,7 см, топлива дизельного – 1,5 см, а топлива для реактивных двигателей – 1,8 см. Таким образом скорость проникновения топлива дизельного в 1,8 раз меньше скорости проникновения автомобильного бензина и в 1,2 раза меньше скорости проникновения топлива для реактивных двигателей, а соответственно скорость проникновения топлива для реактивных двигателей, в 1,5 раза меньше скорости проникновения автомобильного бензина.

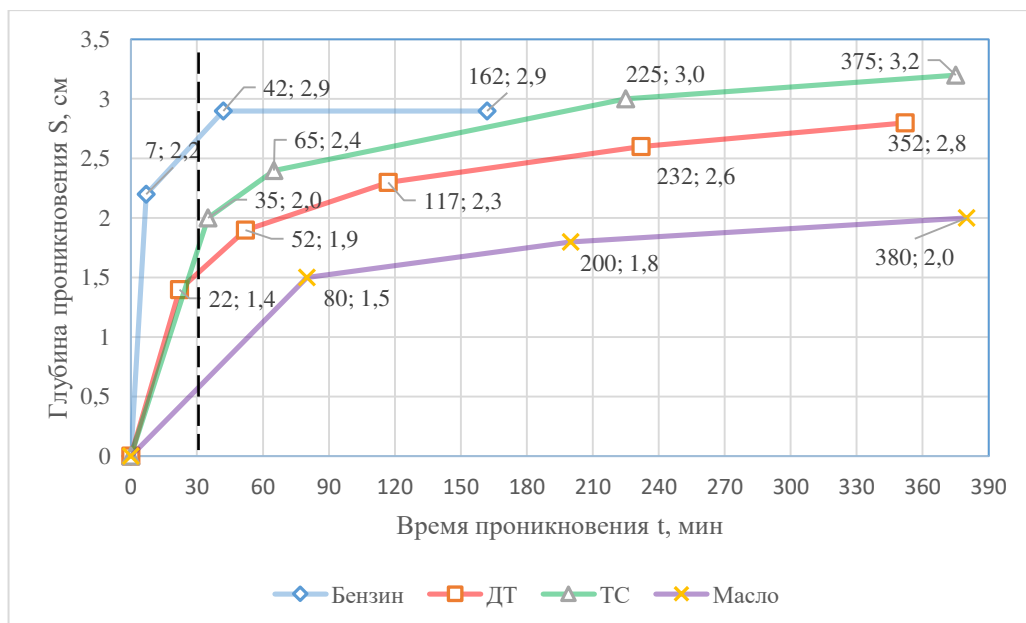


Рис. 1. График зависимости глубины проникновения различных нефтепродуктов массой 4 г в почву от времени проникновения

По результатам проведенных исследований можно сделать вывод, что скорость и глубина проникновения нефтепродуктов через почвы в основном находится в зависимости от количества внесенного нефтепродукта, и его физико-химических свойств. Полученные в ходе экспериментальных исследований результаты предполагается использовать для проведения дальнейших исследований по проникновению нефтепродуктов в различные виды почв, в том числе и с применением сорбентов.

Литература

1. Зеленько Ю.В., Плахотник В.Н. Кинетика миграции дизельного топлива через грунты во время технологических проливов и транспортных аварий.// Вестник ДНУЗТ. Днепропетровск, 2005 – С. 30-33.
2. Жараспаев М.Т., Бектурганова Г.С., Аяпбергенова. Определение глубины проникновения нефти в грунт и установление возможности ее попадания в грунтовые воды.// Вестник КНИТУ. –2012. – №3(15). С.32-34.
3. «Методика лабораторных испытаний по определению проникновения нефтепродуктов в различные виды почв», Москва. 2017.

**ВЛИЯНИЕ СПОСОБОВ ВВЕДЕНИЯ ТИТАНА НА ИЗОМЕРИЗУЮЩУЮ
АКТИВНОСТЬ БЕСЦЕОЛИТНЫХ И ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ Pt-
КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ТАГАНСКОГО МОНТМОРИЛЛОНИТА**

Корнаухова Н.А., Закарина Н.А.

**EFFECT OF METHODS OF INTRODUCTION OF TITANES ON ISOMERIZATION
ACTIVITY OF ZEOLITEFREE AND ZEOLYT-CONTAINING Pt-CATALYSTS ON
THE BASIS OF TAGAN MONTMORYLONITE**

Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского. г. Алматы

E-mail: n_korn77@mail.ru

В последние годы наблюдается устойчивый интерес к реакциям изомеризации легких алканов C₄—C₆ с получением изомеров с высокими октановыми числами, которые могут быть использованы в качестве экологически чистых добавок к моторным топливам. Традиционно используемые ранее катализаторы, такие как хлорид алюминия и жидкие кислоты, не удовлетворяют экологическим, коррозионным и некоторым другим требованиям. Поэтому возникла необходимость их замены на твердые кислоты. К числу твердых кислот относят цеолиты и оксиды металлов. Введение платины увеличивает активность катализаторов и значительно повышает его стабильность в реакции изомеризации парафинов C₄—C₆ [1-3].

Важное значение, так же, приобретает использование природных материалов, таких как бентониты в производстве катализаторов, что приводит к его значительному удешевлению. Монтмориллонит является основным компонентом бентонитовых глин [4]. Благодаря своей слоистой структуре монтмориллонит (ММ) был выбран в качестве носителя Pt-катализаторов в процессе изомеризации n-алканов.

Целью работы было изучение каталитических систем, полученных различными способами введения титана. Ранее была показана высокая каталитическая активность и стабильность Pt – катализатора, нанесенного на пилларированный титаном монтмориллонит в изомеризации n-гексана [5]. Несмотря на благоприятные показатели полученных образцов, процесс пилларирования является очень длительным и требует больших затрат водных ресурсов. Исходя из этого, была попытка ускорить и удешевить процесс путем введения титана из оксида TiO₂ с последующим улучшением структурных и кислотных характеристик полученных систем введением H-морденита.

В ходе исследований была изучена каталитическая активность и определены физико-химические характеристики следующих образцов: 1) 0,35%Pt/TiNaHMM, где TiNaHMM-пилларированный титаном ММ (Ti=5 ммоль/г), 2) 0,35% Pt/NaHMM+TiO₂, где титан вводился путем добавления TiO₂ (8%); 3) 0,35%Pt/NaHMM+TiO₂+HM - состав идентичный предыдущему с добавлением 15% HM. Все катализаторы были исследованы

методами БЭТ, РФА и был определен их элементный состав до работы и после испытаний в реакции изомеризации н-гексана в течение 6 часов. Катализаторы были испытаны при атмосферном давлении водорода, в интервале температур 250-400⁰С, в проточном реакторе на 5 см³ катализатора, объемной скорости н-гексана 0,82 час⁻¹ и мольном соотношении Н₂:С₆Н₁₄ = 3,5.

Методом БЭТ по низкотемпературной адсорбции азота ($S_{уд.}$, $V_{адс.}$, R) были определены структурные характеристики ($S_{уд.}$, $V_{адс.}$, R) Pt /TiNaНММ – композитных катализаторов в зависимости от способов введения титана в состав катализатора и присутствия цеолита (таблица 1).

Таблица 1 – Сравнительные структурные и адсорбционные характеристики Pt/TiNaНММ – композитных катализаторов до реакции изомеризации н-гексана и после.

| № | Катализатор | S, м ² /г | Общий объем пор, см ³ /г | Микропоры, % | Мезопоры, % |
|---|--|----------------------|-------------------------------------|--------------|-------------|
| 1 | 0.35%Pt/Ti(5,0)NaНММ (Ti=5,0 ммоль/г) | 132,3 | 0,1336 | 38,0 | 62,0 |
| 2 | 0.35%Pt /NaНММ+TiO ₂ | 118,2 | 0,1233 | 36,6 | 63,4 |
| 3 | 0.35%Pt/ NaНММ +TiO ₂ +НМ | 155,3 | 0,1143 | 52,2 | 47,8 |
| 4 | 0.35%Pt/ Ti(5,0)NaНММ После испытаний | 86,4 | 0,0939 | 47,8 | 52,2 |
| 5 | 0.35%Pt/NaНММ+TiO ₂ После испытаний | 105,5 | 0,1048 | 58,0 | 42,0 |
| 6 | 0.35%Pt/NaНММ+TiO ₂ +НМ После испытаний | 139,3 | 0,1027 | 50,0 | 50,0 |

Как видно из таблицы 1 на образце 0.35%Pt/TiNaНММ при пилларировании титаном удельная поверхность образца составляет 132,3 м²/г. При введении титана в состав катализатора путем добавления TiO₂ удельная поверхность снижается до 118,2 м²/г. Максимальная удельная поверхность наблюдается на образце с 15% НМ и составляет 155,3 м²/г. После отработки в реакции изомеризации н-гексана удельная поверхность и эффективный объем пор снижается на всех образцах. Максимальный эффективный объем пор 0,1336 см³/г зафиксирован на 0.35%Pt/Ti(5,0)NaНММ, введение TiO₂ и НМ приводит к его снижению.

Расчет из таблицы 1 показывает, что на образце 0.35% Pt/ NaНММ + TiO₂ + НМ 15% на долю микропор (до 20Å) приходится максимальное их количество - 52,2%. На катализаторах Pt 0.35%/Ti(5,0)NaНММ и Pt 0.35%/NaНММ + TiO₂ преобладают мезопоры, их количество на обоих образцах практически одинаковое 62,0 и 63,4, соответственно.

После отработки катализаторов в реакции изомеризации н-гексана на бесцеолитных образцах фиксируется увеличение количества микропор и уменьшение мезопор по сравнению с исходными образцами. На НМ-содержащем катализаторе наблюдается обратная картина.

Методом РФА был определен фазовый состав $0.35\%Pt/NaHMM/Ti$ – катализаторов -с использованием рентгеновского дифрактометра DRON-4*0.7; с CoK_{α} и CuK_{α} -излучением. Дифрактометрические рефлексы образцов катализаторов сравнивали с порошковыми стандартами картотеки ICPDS.

На образце 1 $0.35\%Pt/Ti(5,0)NaHMM$ идентифицирован рефлекс монтмориллонита (4.44) и базальный рефлекс (9.0 - 9.4), который указывает на раздвижение межслоевого пространства при пилларировании активированного монтмориллонита.

На образце 2 $0.35\%Pt /NaHMM+TiO_2$ сохраняется рефлекс монтмориллонита (4.44) и базальный рефлекс (9.2). Интенсивность пика 4.44 растет по сравнению с образцом 1. Появляется рефлекс - TiO_2 –анатаз (3.52).

Матрица образца 3 готовилась идентично образцу 2 с последующим введением Н - морденита 15%. Обнаружены рефлексы: монтмориллонит (4.44), TiO_2 – анатаз (3.52) и Н-морденит (9.0). Особый интерес вызывает то, что базальный рефлекс, равный 9.2-9.4, сохраняется независимо от того, каким методом вводился титан в монтмориллонит.

На отработанных образцах найден идентичный состав, все структурные элементы сохраняются без изменений.

Методом элементного анализа по средним значениям содержания элементов полученные из 3-х измерений в весовых % показано, что кислотная активация $NaMM^*$ -приводит к практически полному удалению натрия и калия из глины. При введении TiO_2 и НМ относительное количество С, Mg, Al, Si, S снижается по сравнению с образцом, пилларированным титаном. Количество углерода после отработки катализатора при четырех температурах в первом случае не меняется, на остальных двух образцах незначительно увеличивается. Количество активных металлов Pt и Ti после отработки не снижается, что свидетельствует о низкой степени зауглероживания катализатора.

В ходе исследований выявлены корреляции между физико-химическими характеристиками и изомеризирующей активностью платиновых бесцеолитных и цеолитсодержащих катализаторов. Все изученные образцы были испытаны в реакции изомеризации н-гексана при четырех температурах (рисунок 1). Исследование образцов показало, что на $Pt 0.35\% Ti(5,0)NaHMM$ с повышением температуры с 250 до 400⁰С

конверсия растет от 9,0 до 50,0%. Селективность по C4+-изомерам при 250 и 300⁰С составляет 100%. Дальнейшее повышение температуры до 400⁰С приводит к снижению S по C4+ до 95,0%. Выход C7-изомеров при различных температурах составляет от 2,2 до 4,7%. Выход 2,2-диметилбутана колеблется от 3,5 до 21,7%. Сумма C6 изомеров при 400⁰С составляет 40,3%.

Введение TiO₂ в катализаторы приводит к снижению изомеризующей способности образцов при температурах 250-350⁰С, по сравнению с пилларированным. Так, конверсия при указанных температурах колеблется от 7,9 до 30,7%, в то время как при 400⁰С значение конверсии 51,6%, что на 1,6% выше, чем на исходном образце. Селективность по C4+-изомерам при 250 и 300⁰С так же, как и на пилларированном образце составляет 100%. Дальнейшее повышение температуры до 400⁰С приводит к снижению S по C4+ до 95,6%. Выход C7-изомеров при различных температурах колеблется от 2,1 до 4,9%, выход 2,2-диметилбутана от 3,0 до 22,4%. Сумма C6 изомеров при 400⁰С составляет 41,6%.

На 0,35%Pt/NaНММ+TiO₂+НМ наблюдается максимальная конверсия н-гексана при всех изученных температурах и составляет от 20 до 57,0%. Селективность по C4+-изомерам при 250⁰С – 100%, селективность по C₆- изомерам - 99,8%. Рост температуры приводит к снижению селективности по C4+ до 93,3% (при 400⁰С). Выход 2,2-диметилбутана на данном образце от 10,3 до 24,1%, C7-изомеров от 2,1 до 8,5%, сумма C6 изомеров при 400⁰С - 43,1%. В изомеризате обнаружены незначительные количества газов C₁-C₃.

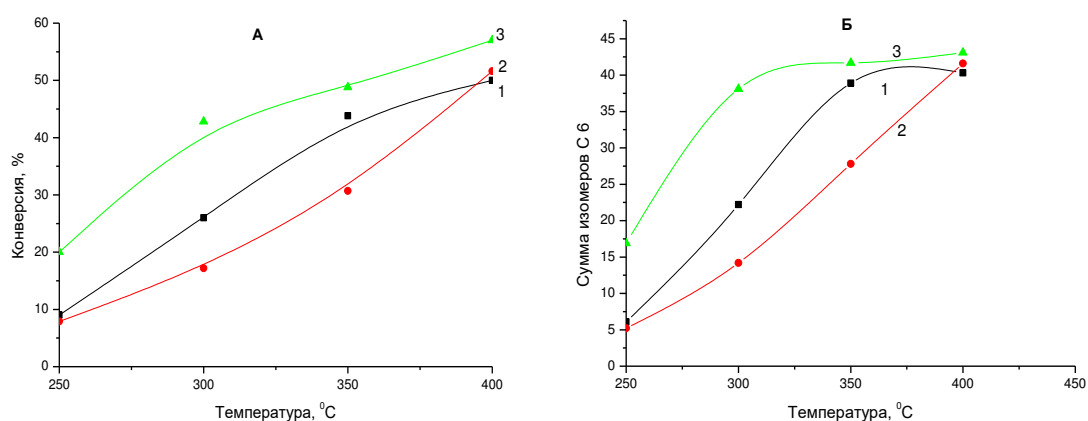


Рис. 1. Конверсия (А) и выход по C6-изомерам (Б) в зависимости от температуры процесса: 1 - Pt 0.35% Ti(5,0)NaНММ; 2 - Pt 0.35%/NaНММ+TiO₂; 3 - Pt 0.35%/NaНММ + TiO₂+НМ 15%.

Таким образом, было показано, что введение титана из TiO_2 приводит к снижению удельной поверхности по сравнению с пилларированным образцом с $132,3 \text{ m}^2/\text{g}$ до $118,2 \text{ m}^2/\text{g}$ и общего объема пор с $0,1336 \text{ см}^3/\text{г}$ до $0,1233 \text{ см}^3/\text{г}$, что сказывается на уменьшении изомеризирующей активности данного образца при температурах $250\text{-}350^\circ\text{C}$. Введение Н-морденита способствует получению системы с максимальной удельной поверхностью $155,3 \text{ m}^2/\text{g}$, а также практически равнозначным распределением между микро - и мезопорами, $47,8\%$ и $52,2\%$, соответственно. Данный катализатор показал наибольшую конверсию и максимальные выходы по С6 и С7- изомерам при всех изученных температурах.

Литература

1. П. Н. Боруцкий. «Об изомеризации алканов и аренов на цеолитах». Нефтехимия, 2009, том 49, № 2, с. 197-200.
2. Смоликов, К. В. Казанцев, Е. В. Затолокина, Д. И. Кирьянов, Е. А. Паукштис, А. С. Белый. «Исследование изомеризации н-гексана на Pt/SO₄/ZrO₂/Al₂O₃ катализаторах. влияние состояния Pt на каталитические и адсорбционные свойства». Кинетика и катализ, 2010, том 51, № 4, с. 608-618.
3. М. Д. Смоликов, О. В. Джикия, Е. В. Затолокина, Д. И. Кирьянов, А. С. Белый. Изомеризация н-гексана на бифункциональных Pt/SO₄/ZrO₂ катализаторах. Нефтехимия, 2009, том 49, № 6, с. 488-495.
4. В.П. Финевич, Н.А. Аллерт, Т.Р. Карпова. В.К. Дуплякин. Композитные наноматериалы на основе кислотно-активированных монтмориллонитов. Рос. хим. ж. (Ж. Росс.хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 2007, т.LI, № 4, С. 69-74.
5. Н.А.Закарина, А.К. Акурпекова, О. Долелханулы, В.И. Яскевич. Стабильность Pt-катализатора, нанесенного на пилларированный титаном монтмориллонит, в изомеризации н-гексана. Нефтепереработка и нефтехимия, 2017, № 9, с.8-12.

**АКТИВНОСТЬ Ni-W(Mo)/Co-Mo СУЛЬФИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ,
ПОЛУЧЕННЫХ РАЗЛОЖЕНИЕМ ТИОПРЕКУРСОРОВ *IN SITU*
Панюкова Д.И.^{1,2}, Сизова И.А.¹, Князева М.И.¹, Максимов А.Л.^{1,3}
ACTIVITY OF Ni-W(Mo)/Co-Mo SULFIDE CATALYSTS, PREPARED BY THE *IN SITU*
DECOMPOSITION OF THIOPRECURSORS**

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

E-mail: panykova@ips.ac.ru

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

³Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, г. Москва

Истощение запасов легких нефтей предполагает вовлечение в нефтепереработку низкокачественного сырья с высоким содержанием сернистых соединений и полициклических ароматических углеводородов (ПАУ), например, газойль крекинга и коксования [1]. Применяемые в процессах гидрооблагораживания «классические» сульфидированные каталитические системы Ni-W(Mo)/Co-Mo, нанесенные на γ -Al₂O₃, перестают удовлетворять современным мировым требованиям. В связи с этим неуклонно возрастает интерес к разработке альтернативных ненанесенных катализаторов гидроочистки [2], обладающих высокой активностью и селективностью.

Существует два основных подхода к синтезу наноразмерных сульфидных катализаторов: первый предусматривает формирование активной фазы вне углеводородной среды (*ex situ*), второй – образование катализатора непосредственно в среде углеводородов (*in situ*). Синтез катализаторов *in situ* путем разложения прекурсоров позволяет получить стабильные наночастицы с высоким содержанием сульфидной фазы, активных в превращении высокоароматического сырья [3, 4]. В формировании катализаторов по данной схеме участвуют водорастворимые предшественники – тиосоли. Широко распространенные аммониевые тиопрекурсоры постепенно теряют свою актуальность, и ведется разработка новейших сульфониевых тиопрекурсоров, способных улучшить свойства катализаторов, полученных на их основе.

В данной работе получены Ni-W(Mo) и Co-Mo сульфидные катализаторы *in situ* в углеводородном сырье разложением сульфониевых тиопрекурсоров: [(Met)₃S]₂Ni(WS₄)₂, [(Met)₃S]₂Ni(MoS₄)₂, [(Met)₃S]₂Co(MoS₄)₂, где Met – метильный радикал. Проведено исследование активности катализаторов в процессах гидродеароматизации и гидрообессеривания. В качестве исходного углеводородного сырья использовали модельные растворы бициклических ароматических углеводородов (нафталин, метилнафталины, диметилнафталины, триметилнафталины) и

дибензотиофена (ДБТ). Каталитические эксперименты проводили в реакторе периодического действия при постоянном перемешивании, в атмосфере водорода под давлением 5,0 МПа и температурном интервале (350-380°C), время протекания реакции варьировали (2-8 ч). Полученные продукты анализировали методом газо-жидкостной хроматографии и хромато-масс-спектрометрии.

В реакции гидрирования модельной смеси (10%-го раствора нафталина в н-гексадекане) активность катализаторов сравнивали при мольном соотношении нафталина к активному металлу (W, Mo), равном 105,3/1. В табл.1 показано влияние времени реакции на выход продуктов гидрирования при температуре 350°C.

Таблица 1. Гидрирование 10%-го раствора нафталина в н-гексадекане при температуре 350°C

| Прекурсор | Время реакции, ч | Селективность, % | | | Конверсия нафталина, % |
|---|------------------|------------------|-------------|----------|------------------------|
| | | Транс-декалин | Цис-декалин | Тетралин | |
| $[(\text{Met})_3\text{S}]_2\text{Ni}(\text{WS}_4)_2$ | 2 | 5,0 | 1,0 | 94,3 | 24 |
| $[(\text{Met})_3\text{S}]_2\text{Ni}(\text{WS}_4)_2$ | 5 | 7,7 | 1,3 | 91,0 | 32 |
| $[(\text{Met})_3\text{S}]_2\text{Ni}(\text{WS}_4)_2$ | 8 | 8,0 | 1,0 | 91,0 | 35 |
| $[(\text{Met})_3\text{S}]_2\text{Ni}(\text{MoS}_4)_2$ | 2 | 3,0 | 1,0 | 96,0 | 7 |
| $[(\text{Met})_3\text{S}]_2\text{Ni}(\text{MoS}_4)_2$ | 5 | 10,0 | 3,0 | 87,0 | 42 |
| $[(\text{Met})_3\text{S}]_2\text{Ni}(\text{MoS}_4)_2$ | 8 | 11,0 | 3,0 | 86,0 | 99 |
| $[(\text{Met})_3\text{S}]_2\text{Co}(\text{MoS}_4)_2$ | 2 | 1,0 | 1,0 | 98,0 | 20 |
| $[(\text{Met})_3\text{S}]_2\text{Co}(\text{MoS}_4)_2$ | 5 | 2,0 | 1,0 | 97,0 | 30 |
| $[(\text{Met})_3\text{S}]_2\text{Co}(\text{MoS}_4)_2$ | 8 | 3,0 | 0,6 | 96,4 | 45 |

Установлено, что в результате 5-часового эксперимента суммарный выход декалинов возрастает и меняется незначительно с увеличением времени процесса до 8 часов. Стремительный рост конверсии нафталина (до 99%) и наибольший выход декалинов (14%) наблюдается на Ni-Mo-S системе, что свидетельствует о высокой активности катализатора.

Известно, что гидрирование – сильно экзотермический процесс и находится в равновесии с обратным процессом дегидрирования. В связи с этим, оптимизация условий реакции требует поиска такой температуры, при которой конверсия достигнет

максимума при сведении к минимуму реакции дегидрирования. Последующее сравнение активности и селективности катализаторов проводили при температуре 380°C (табл. 2).

Таблица 2. Гидрирование 10%-го раствора нафталина в н-гексадекане при температуре 380°C

| Прекурсор | Время реакции, ч | Селективность, % | | | Конверсия нафталина, % |
|---|------------------|------------------|-------------|----------|------------------------|
| | | Транс-декалин | Цис-декалин | Тетралин | |
| $[(\text{Met})_3\text{S}]_2\text{Ni}(\text{WS}_4)_2$ | 2 | 2,7 | 0,3 | 97,0 | 20 |
| $[(\text{Met})_3\text{S}]_2\text{Ni}(\text{WS}_4)_2$ | 5 | 3,6 | 0,4 | 96,0 | 29 |
| $[(\text{Met})_3\text{S}]_2\text{Ni}(\text{WS}_4)_2$ | 8 | 6,2 | 0,8 | 93,0 | 79 |
| $[(\text{Met})_3\text{S}]_2\text{Ni}(\text{MoS}_4)_2$ | 2 | 3,0 | 2,0 | 95,0 | 26 |
| $[(\text{Met})_3\text{S}]_2\text{Ni}(\text{MoS}_4)_2$ | 5 | 8,0 | 3,0 | 89,0 | 68 |
| $[(\text{Met})_3\text{S}]_2\text{Ni}(\text{MoS}_4)_2$ | 8 | 10,0 | 4,0 | 86,0 | 100 |
| $[(\text{Met})_3\text{S}]_2\text{Co}(\text{MoS}_4)_2$ | 2 | 1,5 | 0,5 | 98,0 | 27 |
| $[(\text{Met})_3\text{S}]_2\text{Co}(\text{MoS}_4)_2$ | 5 | 3,5 | 0,5 | 96,0 | 63 |
| $[(\text{Met})_3\text{S}]_2\text{Co}(\text{MoS}_4)_2$ | 8 | 3,0 | 1,0 | 96,0 | 89 |

Следует отметить, что с ростом температуры до 380°C и увеличением времени процесса на всех представленных катализаторах конверсия исходного сырья возрастает. Максимальная конверсия (100%) и выход декалинов (14%) также отмечены на Ni-Mo-S системе.

Проведено исследование активности катализаторов в реакции гидрообессеривания. В качестве модельной смеси использовали 3,5%-ный раствор ДБТ в н-гексадекане, мольное соотношение субстрата к активному металлу (W, Mo) варьировали. На рис. 1 приведена зависимость конверсии сырья от концентрации активного металла.

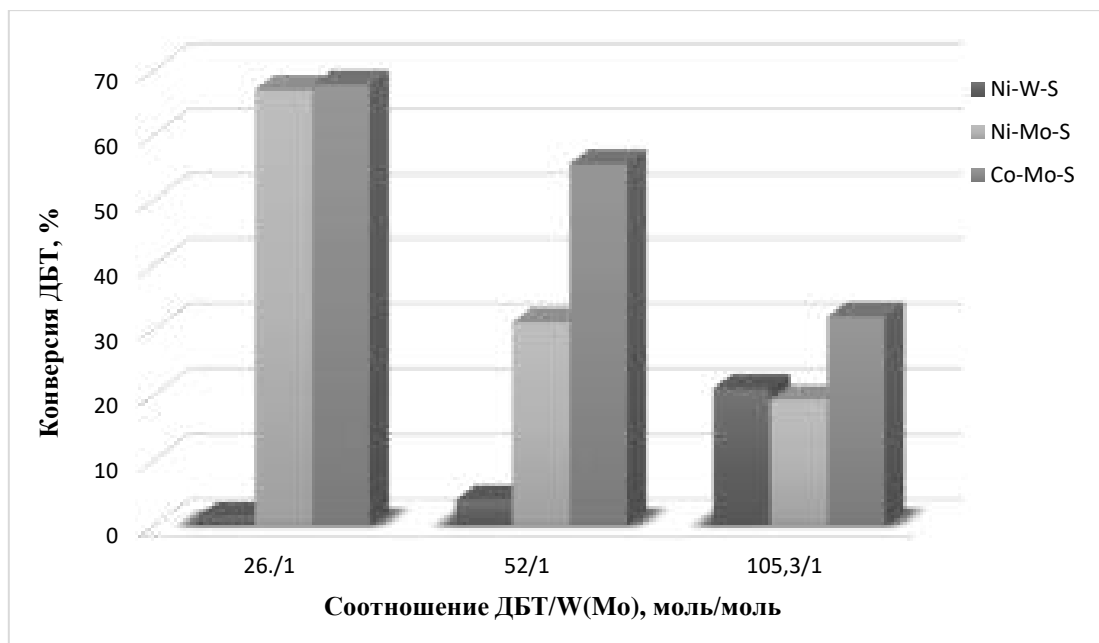


Рис.1 Зависимость конверсии ДБТ от мольного соотношения ДБТ/W(Mo)
Условия реакции: $t=350^{\circ}\text{C}$, $P=5,0$ МПа, $\tau=5$ часов

Общая тенденция к снижению конверсии с повышением концентрации сырья наблюдается для Ni-Mo-S и Co-Mo-S катализаторов. При мольном соотношении ДБТ/Mo = 26/1 конверсия достигает 68%. Для Co-Mo-S катализатора характерна высокая конверсия субстрата при любых соотношениях ДБТ/Mo, что обусловлено устойчивостью системы к дезактивации, сродством активного металла и металла промотора. В присутствии Co-Mo-S катализатора интенсивно протекают реакции гидрогенолиза (разрыв C-S связей). Известно, что реакция гидрирования протекает по двум маршрутам: прямая десульфуризация (гидрообессеривание) и гидрирование. Таким образом, реакция гидрообессеривания на Co-Mo-S каталитической системе идет по маршруту прямой десульфуризации с последующим гидрированием. В противоположность композициям на основе Mo, на Ni-W-S катализаторе реакция гидрообессеривания протекает по маршруту гидрирования, конверсия сырья на первоначальных этапах не превышает 4%.

Выводы:

- Проведение гидрирования 10%-го раствора нафталина в н-гексадекане предпочтительно на Ni-Mo-S катализаторе, вследствие его высокой активности;
- Для достижения максимальной конверсии нафталина с учетом термодинамических ограничений реакции гидрирования ПАУ, предпочтительные условия протекания процесса: $t = 380^{\circ}\text{C}$, $P = 5,0$ МПа, $\tau = 8$ часов;

- Наибольшую активность в реакции гидрирования ДБТ проявляет Co-Mo-S катализатор, максимальная конверсия – 68%.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН при финансовой поддержке ФАНО России.

Литература

1. R. R. Chianelli (1984): Fundamental Studies of Transition Metal Sulfide Hydrodesulfurization Catalysts, *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, 26:3-4, 361-393.
2. Yanjiao Yi, Xin Jin, Lei Wang, Qiumin Zhang, Guang Xiong, Changhai Liang. Preparation of unsupported Ni-Mo-S catalysts for hydrodesulfurization of dibenzothiophene by thermal decomposition of tetramethylammonium thiomolybdates, *Catalysis Today* 175 (2011) 460–466.
3. И.А. Сизова, С.И. Сердюков, А.Л. Максимов Никель-вольфрамовые сульфидные катализаторы, полученные *in situ* в углеводородной среде, для гидрирования ароматических углеводородов // *Нефтехимия*, 2015, т. 55, №4, с. 319-330.
4. Rohallah Hashemi, Nashaat N. Nassar [†], Pedro Pereira Almao Nanoparticle technology for heavy oil *in situ* upgrading and recovery enhancement: Opportunities and challenges, *Applied Energy* 133 (2014) 374–387.

**Pd-КАТАЛИЗАТОРЫ, НАНЕСЕННЫЕ НА АКТИВИРОВАННЫЙ
МОНТМОРИЛЛОНИТ В Na-ФОРМЕ, В ИЗОМЕРИЗАЦИИ n-ГЕКСАНА**
Джумабаева Л.С.², Закарина Н.А.¹, Елигбаева Г. Ж.²
**Pd-CATALYSTS INFLICTED ON ACTIVATED MONTMORILLONITE IN Na-
FORM, IN ISOMERIZATION OF n-HEXANE**

¹ АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского»,
г. Алматы

² Казахский национальный исследовательский технический университет им. К.И.
Сатпаева, г. Алматы
e-mail: djumabaevs@mail.ru

Основной целью изомеризации n-алканов является структурное изменение n-парафинов в их изомеры, обладающие более высоким октановым числом, которые востребованы как высокооктановые экологически чистые добавки к моторным топливам. В настоящее время в процессах изомеризации n-алканов используют в основном катализаторы с благородным металлом (платина, палладий) [1].

Природные алюмосиликаты являются одними из эффективных и доступных видов матриц катализаторов различных химических процессов. Их кислотная активация способствует повышению кислотности, удалению примесей и уменьшению содержания Na, Ca, Mg благодаря катионному обмену [2,3]. Все эти факторы способствуют повышению изомеризирующей активности катализаторов на основе активированного монтмориллонита (ММ).

Цель представленной работы- синтез, изучение текстурных и других физико-химических характеристик бесцеолитных и морденитсодержащих Pd-катализаторов на основе PdCl₂, нанесенных на активированный Таганский монтмориллонит в Na-форме (NaНММ), в реакции изомеризации n-гексана.

Н-форму Таганского монтмориллонита получали обработкой 20% раствором H₂SO₄ с последующим отмыванием от ионов SO₄²⁻. Активированную глину формовали, сушили в тонком слое сначала при комнатной температуре, затем при 150⁰С и далее подвергали прокаливанию при 500⁰С [4]. Подготовленную Н-форму ММ использовали как носитель для Pd-катализаторов.

Катализаторы готовили методом пропитки носителя водными растворами PdCl₂ с последующим высушиванием, прокаливанием и восстановлением оксидов до металлического состояния. Содержание металла в образцах составило 0,1 и 0,35 мас.%. В Pd/NaНММ вводили 15% морденита (НМ) с силикатным модулем Si/Al=20.

Текстурные характеристики образцов определяли методом БЭТ по низкотемпературной адсорбции азота на приборе ACCUSORB. Элементный анализ

композитов проводили с помощью энергодисперсионной – рентгенофлуоресцентной спектроскопии на энергодисперсионной системе микроанализа INCA – Energy 450, установленной на сканирующий электронный микроскоп JSM6610LV, JOEL, Япония.

Активность образцов в изомеризации н-гексана исследовали в проточном реакторе при варьировании температуры процесса в интервале 250-400⁰С. Процесс проводился в токе водорода при объемной скорости подачи сырья 0,82час⁻¹. В таблице 1 приведены данные по элементному составу активированной Н-формы Таганского монтмориллонита и катализаторов с различным содержанием Pd.

Таблица 1. Элементный состав бесцеолитных и морденитсодержащих Pd/NaHMM с различным содержанием Pd

| Образец | Содержание основных компонентов, % | | | | | | | | |
|--------------------|------------------------------------|-------|------|------|-------|-------|------|------|------|
| | C | O | Na | Mg | Al | Si | Ca | Fe | Pd |
| NaHMM | - | 51,19 | 0,74 | 2,72 | 10,90 | 33,75 | 0,27 | 0,44 | - |
| 0,1%Pd/NaHMM +HM | 8,59 | 47,76 | 0,09 | 0,95 | 11,71 | 30,24 | 0,09 | 0,36 | 0,21 |
| 0,1%Pd/NaHMM | 8,86 | 47,73 | 0,05 | 1,40 | 13,36 | 27,93 | 0,08 | 0,44 | 0,16 |
| 0,35% Pd/NaHMM +HM | 8,77 | 48,41 | 0,07 | 1,04 | 11,57 | 28,97 | 0,06 | 0,36 | 0,74 |
| 0,35% Pd/NaHMM | 8,69 | 48,84 | 0,05 | 1,36 | 12,96 | 27,05 | 0,07 | 0,35 | 0,63 |

Из данных по элементному составу активированной Н-формы MM и катализаторов с различным содержанием Pd табл. 1 видно, что в результате введения Pd и HM в катализаторы количество натрия, кальция и магния существенно снижается по сравнению с результатами анализа NaHMM. По данным элементного анализа количество палладия в катализаторах выше расчетных величин.

На основании данных низкотемпературной адсорбции азота (БЭТ) определены текстурные характеристики катализаторов табл.2.

Показано, что при обработке кислотой NaMM удельная поверхность образца растет от 48,2 м²/г до 245,1 м²/г, общий объем пор изменяется мало, уменьшается количество микропор при одновременном росте мезопор. При внесении палладия на активированный носитель наблюдается уменьшение удельной поверхности и общего объема пор по сравнению с данными, найденными для самого носителя (NaHMM), причем этот эффект усиливается с ростом концентрации Pd в катализаторе. Формированию микропор способствует введение морденита и палладия в состав катализатора.

Таблица 2. Текстуальные свойства Pd-катализаторов, нанесенных на активированный монтмориллонит (NaHMM) и модифицированных морденитом.

| Образец | S, m ² /g | Общий объем пор, см ³ /г | R, Å | Относительное количество, % | |
|-------------------|----------------------|-------------------------------------|-----------|-----------------------------|--------------------|
| | | | | Микропоры, (0-20Å) | Мезопоры, (20-80Å) |
| NaMM | 48,2 | 0,478 | 12,0-60,0 | 17,0 | 83,0 |
| NaHMM | 245,1 | 0,468 | 15,0-80,0 | 12,9 | 87,1 |
| 0,35%Pd/NaHMM | 105,2 | 0,112 | 11,0-70,0 | 42,2 | 57,1 |
| 0,1%Pd/NaHMM | 125,6 | 0,132 | 10,0-70,0 | 40,0 | 60,1 |
| 0,35% Pd/NaHMM+HM | 131,9 | 0,124 | 12,0-70,0 | 34,6 | 65,3 |
| 0,1% Pd/NaHMM+HM | 156,8 | 0,145 | 11,0-70,0 | 36,0 | 64,0 |

Введение морденита в Pd/NaHMM-катализаторы приводит к значительному повышению удельной поверхности и общего объема пор. В Pd/NaHMM+HM-катализаторах наблюдается увеличение относительного количества мезопор и снижение количества микропор независимо от количества палладия по сравнению с бесцеолитными катализаторами.

Таблица 3. Изамеризация н-гексана на Pd/NaHMM– композитном катализаторе

| Кат-р | T, °C | α, % | S _{C6} , % | S _{C4+} , % | Выход продуктов реакции, % | | | | | | |
|-----------|-------|------|---------------------|----------------------|-----------------------------------|------|------|--------|-------|----------------------|------------------------|
| | | | | | {C ₁ -C ₄ } | i-Б | 2МБ | 2,2ДМБ | 2МП | Сумма C ₆ | Сумма C ₇ * |
| 0,35 % Pd | 250 | 10,5 | 75,5 | 99,6 | 0,00 | 0,00 | 0,04 | 4,75 | 3,15 | 7,90 | 2,53 |
| | 300 | 40,4 | 89,8 | 98,5 | 0,00 | 0,00 | 0,60 | 18,50 | 17,8 | 36,30 | 3,52 |
| | 350 | 51,2 | 90,2 | 97,4 | 0,03 | 0,17 | 1,14 | 25,67 | 20,50 | 46,20 | 3,65 |
| | 400 | 54,1 | 78,9 | 97,1 | 0,03 | 0,50 | 1,03 | 23,37 | 19,28 | 42,65 | 9,86 |
| 0,1% Pd | 250 | 11,9 | 65,3 | 96,5 | 0,00 | 0,20 | 0,22 | 4,60 | 3,20 | 7,80 | 3,73 |
| | 300 | 27,1 | 83,9 | 97,8 | 0,00 | 0,00 | 0,60 | 13,60 | 9,17 | 22,73 | 3,76 |
| | 350 | 47,5 | 87,8 | 97,2 | 0,15 | 0,15 | 1,05 | 22,77 | 18,93 | 41,70 | 4,43 |
| | 400 | 52,1 | 88,3 | 98,3 | 0,10 | 0,25 | 0,53 | 26,00 | 20,03 | 46,03 | 5,21 |

* - C₇: 2,2 ДМП – 2,2-Диметилпентан; 2,4 ДМП – 2,4-Диметилпентан; 2,2,3ТМБ – 2,2,3-Триметилбутан; 3,3ДМП – 3,3-Диметилпентан; 2МГ – 2-Метилгексан; 3МГ – 3-Метилгексан; 3ЭП – 3-Этилпентан.

Испытания 0,35% и 0,1% палладиевых катализаторов в изомеризации н-гексана показали рост конверсии н-гексана с повышением температуры, которая достигает 54,1% на 0,35% Pd-катализаторе и 52,1% на 0,1% Pd-катализаторе при 400⁰С (табл.3,

рис.1). Селективность по C_{4+} изомерам сохраняется высокой при всех температурах (96,5-99,5%).

Максимальный выход 2,2-диметилбутана наблюдается при 400⁰С на 0,1% Pd-контакте и составляет 26,0 %. Близкие результаты были получены и на 0,35% Pd-катализаторе при 350⁰С. Выход продуктов гидрокрекинга не более 0,15%. Суммарный выход моно- и дизамещенных изогексанов на 0,35% Pd-катализаторе при 350⁰С составляет 46,2%, при уменьшении содержания палладия до 0,1% выход изогексанов практически не изменяется.

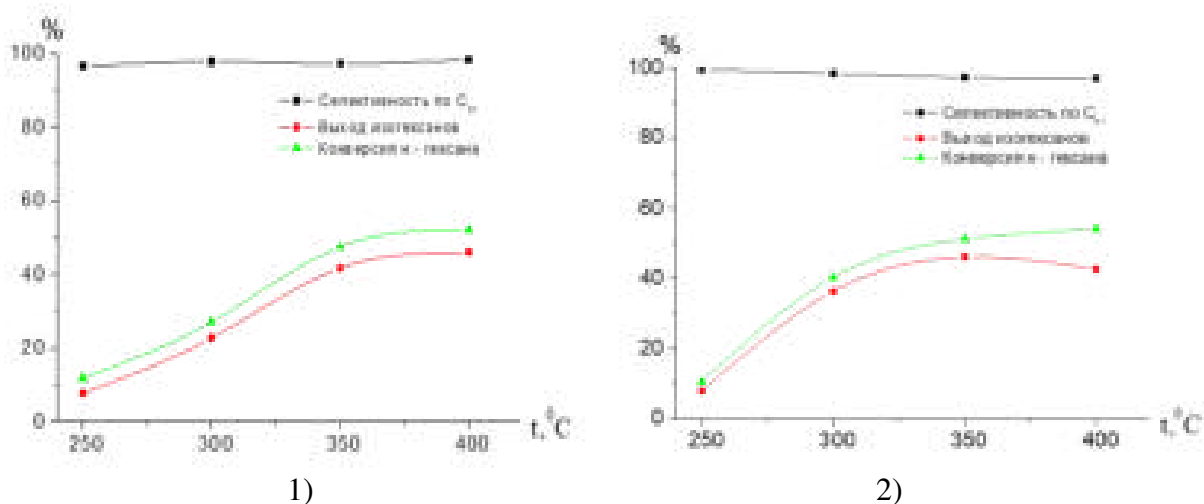


Рис. 1. Селективность, выход изогексанов, и конверсия н-гексана на 0,1%Pd/NaHMM (1); 0,35%Pd/NaHMM (2)- катализаторах в зависимости от температуры процесса

Сопоставление результатов, представленных на рис. 2, показывает, что изомеризирующая активность Pd-катализаторов без морденита практически одинакова у 0,35% и 0,1%Pd. Введение морденита в состав 0,35%Pd/NaHMM+HM-катализатора снижает выходы 2,2-ДМБ, изогексанов и конверсию н-гексана, но селективность по изо- C_6 и суммарное количество всех изомеров, начиная с C_{4+} растут. Аналогичное влияние морденита наблюдается и на 0,1%Pd рис. 2. Максимальный выход изогексанов наблюдается при 350⁰С, который достигает 39,6%, при этом выход 2,2-диметилбутана составляет 20,9%. Селективность по C_{4+} -изомерам сохраняется очень высокой 96,6-100% в изученном интервале температур.

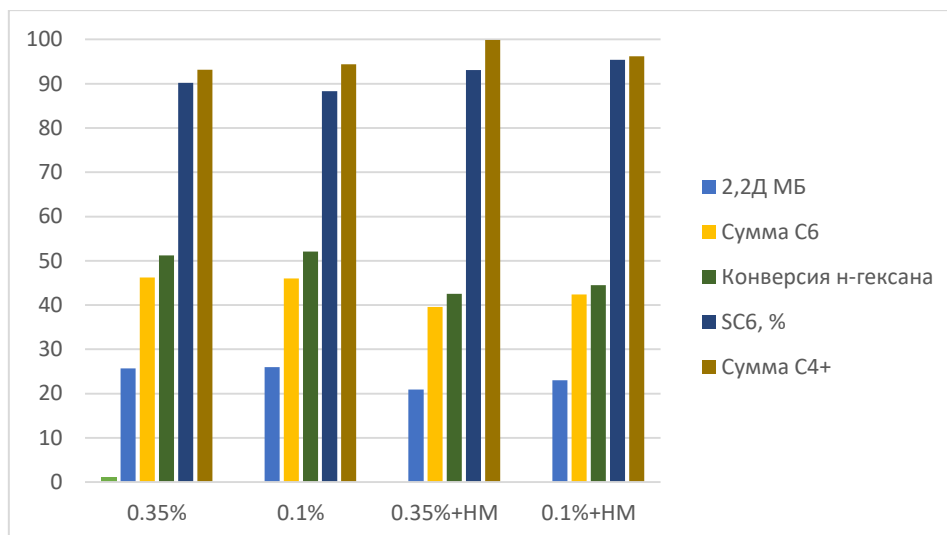


Рис. 2. Влияние морденита и содержания палладия на выход 2,2 ДМБ, суммы изогексанов, конверсию, селективность и суммарный выход изомеров С₄₊ в процессе изомеризации н-гексана

Уменьшение содержания палладия до 0,1%, приводит к увеличению выхода диметилбутана из н-гексана, максимальный выход на Pd-катализаторе, модифицированном морденитом, составляет 23,5% при 350⁰С. По суммарному содержанию С₆ изомеров (42,45%) 0,1%Pd-катализатор также немного превосходит 0,35% Pd.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о перспективности Pd-катализаторов, нанесенных на активированный монтмориллонит в Na-форме, для изомеризации н-алканов, пентан-гексановой фракции, легкой бензиновой фракции нефти. Разработанные катализаторы привлекают к себе интерес простотой синтеза, доступностью сырья и возможностью варьировать кислотные и текстурные свойства катализаторов.

Литература

1. Иванова А.А., Гильмутдинов А.Т. Нефтегазовое дело.2013. №1. С.341-348.
2. Сидоренко А.Ю., Сеньков Г.М., Агабеков В.Е. Журнал прикладной химии. 2014. № 1. С. 57-63.
3. Финевич В.П., Аллерт Н.А., Карпова Т.Р., Дуплякин В.К. Рос.хим.журнал. 2007. №4. С. 69-74.
4. Закарина Н.А., Акурпекова А.К. Вестник НАН РК. 2017. №1. С.59-68.

**МОДИФИКАЦИЯ ВЫСОКОСЕРНИСТОГО НЕФТЯНОГО КОКСА
ГОРЮЧИМИ СЛАНЦАМИ И ПРОДУКТАМИ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ**
**Стрелкова В.К.¹, Хамидуллин Р.Ф.², Жирнов Б.С.³, Фаткуллин М.Р.³,
Хайрудинов И.Р.⁴**

**MODIFICATION OF HIGH-SULPHUR PETROLEUM COKE OIL SHALE
AND PRODUCTS OF THEIR PROCESSING**

¹ *Российский государственный университет нефти и газа имени И.М. Губкина,
Москва*

² *Казанский национальный исследовательский технологический университет,
Казань*

³ *Филиал ФГБОУ ВПО «Уфимский государственный нефтяной технический
университет», Салават*

⁴ *ГУП «Институт нефтепереработки РБ», Уфа
E-mail: strelkova-valentina@yandex.ru*

В схемах современных нефтеперерабатывающих предприятий замедленное коксование занимает важное место не только как надежный и низкоинвестиционный углубляющий процесс, но и как поставщик важного продукта – нефтяного кокса, который в зависимости от физико-химических свойств находит широкое применение в различных отраслях промышленности – цветная и черная металлургия, химическая промышленность, конструкционные материалы и т.д. Рост потребности в коксах разного назначения ставит перед нефтеперерабатывающей промышленностью задачу получения кокса заданного качества.

Ввиду утяжеления перерабатываемых нефтей и повышения содержания серы в сырье коксования, проблемы экологии (в том числе и при сгорании высокосернистых коксов, используемых как топливо) приобретают все большую актуальность.

В настоящее время высокосернистые и сернистые коксы как побочные продукты используют, в основном, как топливо, что определяет их ограниченное применение. Нефтяной кокс как энергетическое топливо обладает высокой теплотворной способностью и низкой зольностью, но высокое содержание серы (3-6 мас.%) в его составе приводит к значительным выбросам оксидов серы в атмосферу. В связи с этим следует улучшить показатели их горения, а именно уменьшить содержание SO_x в газах горения. Таким образом, в настоящей работе были поставлены следующие цели: разработка способа снижения содержания окислов серы в продуктах горения высокосернистых коксов; улучшение характеристик горения высокосернистого нефтяного кокса как перспективного энергетического топлива, в связи с тем, что получение малосернистого кокса (до 1.5 мас.%) ограничено из-за недостатка низкосернистых нефтей.

Для достижения поставленных целей требовалось решить следующие задачи: изучить электрические свойства высокосернистых коксов, а также разработать способ снижения содержания окислов серы в продуктах горения высокосернистых коксов.

Научная новизна представлена установленными термогравиметрическими закономерностями снижения содержания окислов серы в дымовых газах за счет ускорения реакций горения при использовании добавок.

Практическая значимость предложенного способа показана высокой эффективностью снижения содержания окислов серы, что, в свою очередь, приведет к улучшению экологических показателей при сжигании топлива на факелах.

Разработанная автором технология позволит преобразовывать нефтяной кокс с большим содержанием серы в твердое топливо, которое впоследствии может быть использовано на тепловых электростанциях или в металлургическом производстве. Топливо также может быть использовано в любой отрасли промышленности, потребляющей угольное или коксовое топливо, которой требуется экологичное топливо, дающее постоянно высокий уровень тепла.

В случае применения вышеуказанного топлива некоторые из отраслей промышленности могут получать дополнительную прибыль, так как одной из добавок, которую оно содержит, является известь. Это означает дополнительные сбережения для тех отраслей промышленности, где в топливо, которое они используют в настоящее время, необходимо добавлять известь.

По мнению автора, в перспективе разработанный способ получения нефтяных коксов с пониженным содержанием оксидов серы в дымовых газах горения можно было бы предложить на ОАО «Москокс» (г. Видное, Московская область).

В данной работе представлены результаты исследования, направленные на улучшение характеристик высокосернистого нефтяного кокса как перспективного энергетического топлива, поскольку получение малосернистого кокса (до 1,5 % масс.) ограничено из-за недостатка низкосернистых нефтей. Высокосернистые и сернистые коксы как побочные продукты целесообразно использовать в качестве топлива. Однако следует улучшить показатели их горения, а именно уменьшить содержание SO_x в газах горения. С этой целью в работе были предложены и исследованы добавки, связывающие оксиды серы при горении кокса.

В качестве добавок – пропиточных материалов выбраны водные дисперсии кальцийсодержащих добавок на основе сланца прибалтийского месторождения (*сланец №1*): *сланцевый полукокс; сланцевая зола; кероген* – органическая часть горючего сланца

путем уменьшения минеральной части. Исследован также образец сланца ленинградского месторождения (*сланец №2*). В работе использованы также *оксид кальция* и *доломит*. Выбор кальцийсодержащих добавок на основе сланца и продуктов его переработки в качестве основы для пропиточного материала обусловлен наличием в их составе активных веществ (оксидов щелочноземельных металлов), которые в процессе горения кокса образуют устойчивое химическое соединение с серой, переходящее в шлак. За счет перевода органической серы в устойчивое минеральное соединение количество оксидов серы в дымовых газах горения снижается. В работе приведены физико-химические характеристики исследуемого образца нефтяного кокса, а также химический состав пропиточных материалов.

Содержание серы в газах горения кокса без добавок составляло 5.8 мас. %.

Высокосернистый нефтяной кокс брали в массовом соотношении добавки с водной дисперсией от 0,5:1,0 до 1,0:1,0. Определение общей серы в образцах проводили согласно ГОСТ 1437-75.

На рис.1 показано изменение содержания серы в продуктах горения (%масс. на кокс) при концентрации добавок в исходном образце от 1 до 10 %масс. Данные рис.1 показывают, что пропитка высокосернистого кокса рассмотренными материалами во всех случаях позволяет снизить содержание серы в газах горения, причем добавка на основе сланцев снижает выбросы серы с газами горения также эффективно, как и *оксид кальция*. При вовлечении в сырьё *сланца №1* в количестве 9,0 %масс. содержание серы в газах горения снижается с 5,8 %масс. до 0,8 %масс.; при такой же концентрации *сланца №2* содержание серы в газах горения снижается до 2,8 %масс. В случае введения в кокс добавки на основе *сланцевого полукокса* в количестве 9 %масс. – выбросы серы снижаются до 2,2 %масс. в пересчете на массу кокса. Добавление *зола сланца* в количестве 9,5 %масс. снижает содержание серы в газах горения до 2,9 %масс. Добавление *керогена* и *доломита* в количестве 9,0 %масс. снижает содержание серы в газах горения до 4,5 %масс. и 4,9 %масс. соответственно.



Рис. 1. Зависимость выхода серы с газами горения от содержания различных добавок в коксе:

◇ – сланец №1; ▲ – сланцевый полукокс; □ – зола сланца №1;
 ○ – CaO; ■ – доломит; ● – сланец №2; Δ – кероген

Содержание серы в газах горения кокса без добавок составляло 5,8 % масс. Пропиточные смеси, введенные в сернистый кокс, снижают содержание серы в следующем порядке при концентрации добавок 5 и 9 %масс. как показавшие наиболее эффективный результат:

Таблица 1. Влияние добавок к коксу на снижение содержания SO_x в газах горения

| Наименование пропиточного материала | Снижение оксидов серы в газах горения, % отн. | |
|-------------------------------------|---|------|
| | Концентрация добавки, %масс. | |
| | 5 | 9 |
| сланец №1 | 32,8 | 86,0 |
| сланцевый полукокс | 22,4 | 58,6 |
| сланцевая зола | 17,2 | 46,6 |
| CaO | 34,5 | 68,9 |
| доломит | 8,62 | 15,5 |
| сланец №2 | 32,7 | 51,7 |
| кероген | 22,4 | 25,9 |

Данные рис.1 и таблицы 1 показывают, что в процессе горения кокса могут происходить явления, способствующие усилению активного действия компонентов, входящих в состав сланца, которые приводят к более полному контактированию исследуемого кокса с активным веществом и снижению SO_x в газах горения.

Из таблицы 1 видно, что наиболее активным является сланцевый полукокс и зола сланца №1. В случае введения в кокс добавки на основе сланцевого полукокса в количестве 9 %масс. снижает содержание серы в газах горения до 2,2 %масс, а добавление сланцевой золы в количестве 9,5 %масс. снижает содержание серы в газах горения до 2,9 %масс.

Наибольшую эффективность сланцевого полукокса и золы сланца можно объяснить снижением эффекта транспорта активного вещества (соединения щелочноземельного металла) к поверхности горения, который осуществляют выделяемые углеводороды сланца, а также содержанием в составе полукокса и золы минеральных соединений серы – сульфатов и как следствие меньшим содержанием активного вещества.

Для определения скорости горения пропитанных проб в сравнении с исходным коксом, методом комплексного термического анализа изучены образцы исходного высокосернистого кокса и пропитанных образцов кокса с максимальным содержанием добавок (сланца 8,6 %масс. и сланцевого полукокса 9,1 %масс.) Выбор данных добавок объясняется наиболее существенным влиянием на снижение содержание серы в газах горения. Приведенные в работе дериватограммы исследуемых образцов на дериватографе Паулик и Эрдей (нагрев на воздухе при скорости подъема температуры 10⁰С/мин и 2⁰С/мин) показали, что самый стойкий к термоокислению – исходный образец нефтяного кокса, а пропитанные образцы окисляются интенсивнее по сравнению с ним. Проведенные исследования по изучению горения (окисления) исходного высокосернистого кокса и кокса, пропитанного водной суспензией сланца и сланцевого полукокса, показали более высокую реакционную способность к кислороду и более высокую скорость горения. Этот факт позволяет предположить, что при одинаковых условиях в топочной части энергетических печей горение кокса, пропитанного добавкой сланца и сланцевого полукокса будет более полным, чем исходного кокса, что увеличит общий КПД печи.

Литература

1. Морозов А. Н., Хайрудинов И. Р., Жирнов Б. С., Фаткуллин М. Р. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2006. №12. С.15.
2. Запылкина В. В., Фаткуллин М. Р., Морозов А. Н. и др. // Мир нефтепродуктов, 2012. №3. С.27.

**ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ НЕФТЯНОГО ПАРАФИНА
В ПРИСУТСТВИИ ПОРОШКОВ КАРБИДА ВОЛЬФРАМА**

Морозов М.А., Акимов А.С., Микубаева Е.В., Федущак Т.А., Восмериков А.В.

**THERMO-CATALYTIC TRANSFORMATIONS OF OIL PARAFFIN IN THE
PRESENCE OF TUNGSTEN CARBIDE POWDERS**

Институт химии нефти СО РАН, г. Томск, Россия

E-mail: fr0stm4n@yandex.ru

В последнее время вопросам высокотехнологичной переработки нефти в России уделяется повышенное внимание. Интенсивное развитие нефтеперерабатывающей отрасли, рост спроса на моторные топлива и необходимость замещения зарубежных технологий – все это требует решения новых задач по улучшению качества и повышению количества продуктов, получаемых на отечественных НПЗ [1]. Улучшение качества моторных топлив до соответствия уровню современных экологических требований обеспечивается совершенствованием процессов изомеризации, каталитического риформинга, гидроочистки легких и средних дистиллятных фракций. Другая задача, стоящая перед отечественными НПЗ, – это увеличение глубины переработки нефти и, соответственно, выработки светлых нефтепродуктов [1]. Несмотря на активное проведение исследований в области каталитической переработки тяжелого нефтяного сырья, до сих пор не предложена достаточно простая и эффективная технология его глубокой переработки в лёгкие дистилляты при относительно мягких технологических условиях. В настоящей работе впервые рассматривается возможность использования порошка карбида вольфрама микронного диапазона в качестве катализатора превращений нефтяных углеводородов.

Цель данной работы - исследование влияния порошков карбида вольфрама на состав продуктов термокаталитических превращений нефтяного парафина.

В работе использован коммерческий карбид вольфрама (марка С), полученный печным способом. Была приготовлена серия образцов порошка карбида вольфрама в условиях прокаливании в муфельной печи при температурах 320, 420 и 520°C в течении 2 ч. В качестве сырья для проведения процесса был использован нефтяной парафин марки П-1, содержащий алканы нормального строения, состоящие из 16-33 атомов углерода. Процесс термических и термокаталитических превращений проводили в стальных автоклавах с объемом 12 см³ в периодическом режиме в среде аргона при следующих условиях: температура – 420-440°C, продолжительность 1 – 2 ч, масса сырья – 5 г, загрузка катализатора 0,8 % масс. В качестве основного критерия оценки каталитической активности порошков карбида вольфрама использовался показатель

конверсии сырья, который рассчитывали, используя данные анализа исходного парафина и продуктов процесса методом хромато-масс-спектрометрии. Хромато-масс-спектры получали на DFS приборе “Thermo Scientific”. В газовом хроматографе использовали кварцевую капиллярную колонку TR5MS длиной 30 м и внутренним диаметром 0.25 мм. Хроматографирование проводили в режиме программированного подъема температуры от 80 до 300°C со скоростью 4 град/мин и затем в течение 30 мин при конечной температуре. Газ носитель – гелий. Сканирование масс-спектров осуществлялось каждую секунду в диапазоне масс до 500 а.е.м. Обработку полученных результатов проводили с помощью программы Xcalibur. Идентификацию соединений выполняли с использованием литературных данных и компьютерной библиотеки масс-спектров NIST 08.

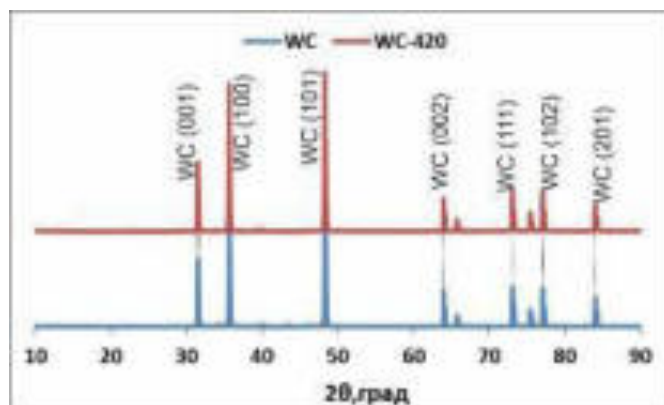


Рис. 1 Дифрактограммы образцов карбида вольфрама до и после прокаливания

Для элементного анализа образцов использовали совмещенный с микроскопом энергодисперсионный рентгеновский спектрометр. Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили на дифрактометре DISCOVER D8 (Bruker, Германия), используя монохромное $\text{CuK}\alpha$ -излучение и LynxEye-детектор. Сканирование проводили в диапазоне углов $2\theta = 10-90^\circ$, шаг $0,02^\circ$, накопление в точке – 3 с. Математическую обработку результатов осуществляли с использованием порошковой базы данных PDF-4+ Международного центра дифракционных данных (ICDD). Также для жидких продуктов крекинга определяли соотношение Н/С с помощью элементного анализатора Vario El Cube (Elementar Analysensysteme GmbH, США).

На рис. 1 приведены рентгенограммы исходного порошка WC и наиболее активного образца после модификации при 420°C , а на рис. 2 микроснимки соответствующих систем. Согласно данным рентгенофазового анализа, карбид вольфрама находится в гексагональной модификации, об этом свидетельствуют рефлексы при $31,5^\circ$; $35,6^\circ$; $48,3^\circ$. На микрофотографиях карбида вольфрама до и после

прокаливания при 420 °С не наблюдается каких-либо явных отличий в структуре, морфологии или дисперсности образца (рис. 2). Данные микроанализа показывают, что после прокаливания содержание кислорода в образце увеличивается с 8,31 до 15,04% мас.

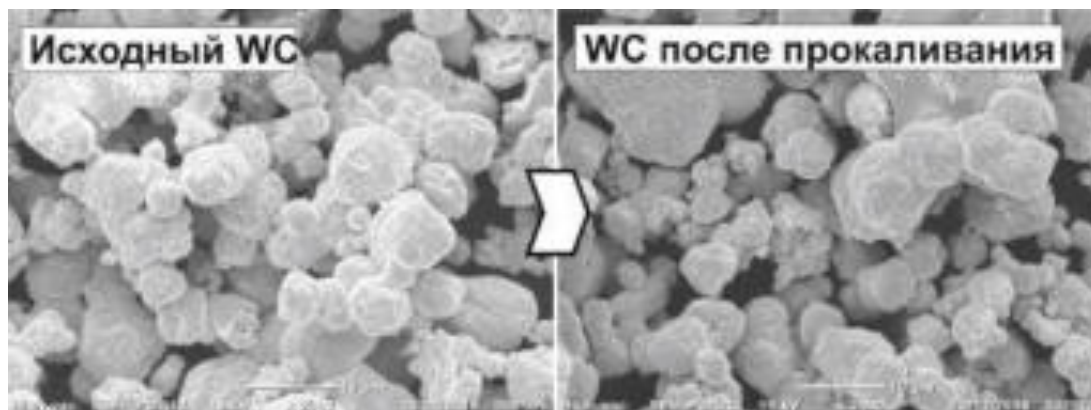


Рис. 2 Микрофотографии порошка карбида вольфрама до и после прокаливания на воздухе

Продукты термических превращений нефтяного парафина были исследованы методом хромато-масс-спектрометрии. В образцах было идентифицировано 85-95% соединений. Из полученного индивидуального состава была рассчитана конверсия углеводородов исходного нефтяного парафина для каждого сочетания параметров процесса и использованной добавки кобальта.

Согласно полученным данным мы наблюдаем увеличение конверсии исходного парафина при увеличении температуры или продолжительности проведения процесса (Табл.1), что полностью согласуется с литературными данными [Ч].

Внесение в систему добавок исходного карбида вольфрама приводит к увеличению конверсии нефтяного парафина при любых параметрах процесса. Однако, следует отметить, что при температуре 440 °С и продолжительности 1,5ч конверсия составляет 95% без добавок, что делает затруднительным анализ влияния добавок. Наибольшее увеличение конверсии, по сравнению с экспериментом без добавок, в присутствии исходного WC составляет 52% при температуре 440 °С в течении 1ч, 27% при параметрах 420 °С и 2ч, 10% в течении 1,5ч при 430 °С. Карбид вольфрама, прокалённый при 420 °С, показывает аналогичную активность, однако при параметрах процесса 430 °С и 1,5ч в его присутствии конверсия нефтяного парафина выше, чем у исходного WC на 4%. В присутствии WC прокалённого при 520 °С наибольшее увеличение конверсии также наблюдается при температуре 430 °С в течении 1,5ч и

составляет 13%, при 440 °С в течении 1ч конверсия увеличивается на 10% по сравнению с экспериментом без добавок. Наименее активной добавкой в указанном ряду является триоксид вольфрама, увеличивший на 10% конверсию парафина при 440 °С в течении 1ч.

Таблица 1. Влияние добавок карбида вольфрама на конверсию нефтяного парафина при различных параметрах процесса

| Температура, °С | | 420 | 430 | | 440 | |
|----------------------|-----------------|-----|-----|----|-----|-----|
| Продолжительность, ч | | 2 | 1,5 | 2 | 1 | 1,5 |
| Конверсия, % | Без добавок | 55 | 68 | 88 | 36 | 95 |
| | WC | 82 | 78 | 93 | 88 | 96 |
| | WC*420 | 82 | 82 | 91 | 88 | 87 |
| | WC*520 | 56 | 81 | - | 46 | 88 |
| | WO ₃ | 51 | 70 | - | 47 | 94 |

Установлено, что карбид вольфрама обладает каталитической активностью в процессе термических превращений углеводородов – при всех испытанных параметрах проведения процесса в его присутствии конверсия парафинов выше, чем в экспериментах без добавок. Прокаливание карбида вольфрама при 420°С приводит к росту конверсии парафина при проведении процесса при 430°С в течении 1,5ч.

Работа выполнена в рамках проекта № V.46.2.1 Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук.

Литература

1. Kai Xiong. Kinetic study of catalytic cracking of heavy oil over an in-situ crystallized catalyst // Fuel. – 2015. – № 142 – P.65
2. Сафин, З.И. Комплексная оценка нефтеперерабатывающих заводов и заводов по переработке тяжелых нефтей и природных битумов // Вестник Казан. технол. ун-та.– 2011.–№9.–С. 188–191
3. Кривцов Е.Б. Инициированный крекинг природного битума для увеличения выхода дистиллятных фракций // Известия томского политехнического университета. – 2013. – № 3. – С. 37 – 42.

СЕКЦИЯ II.
КАТАЛИЗАТОРЫ И ПРОЦЕССЫ
НЕФТЕХИМИИ

**ВОССТАНОВЛЕНИЕ АКТИВНОСТИ ЦЕОЛИТНОГО КАТАЛИЗАТОРА
АЛКИЛИРОВАНИЯ ИЗОБУТАНА ОЛЕФИНАМИ**

Хаджиев С.Н., Герзелиев И.М., Темникова В.А.

**REGENERATION OF ZEOLITE CATALYST OF THE ALKYLATION OF
ISOBUTANE WITH OLEFINS**

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

E-mail: mikrukova@ips.ac.ru

Выполнены исследования по определению оптимального режима восстановления активности катализатора алкилирования изобутана бутиленами после цикла реакции. В качестве катализатора использовали цеолит типа Y в PdCaLaH-форме. Эксперименты проводились на микропилотной установке проточного типа по способу жидкофазного алкилирования в «структурированном» режиме (АСР) [1, 2] в цикле реакция – восстановительная регенерация – реакция. Условия: температура 80 °С, давление 1,2 МПа, отношение изобутан:олефины в сырье 10:1, объемная скорость подачи сырья по олефинам 0,15 ч⁻¹, длительность опыта – 4 часа. Условия регенерации: среда – водород, объемная скорость подачи водорода – 1000 ч⁻¹, давление 1,2 МПа, температура 260...380 °С.

Результаты каталитических испытаний (рис. 1) в совокупности с методом ТГА/ДСК (рис. 2) в токе смеси водорода и аргона показали, что оптимальная температура регенерации катализатора в среде водорода находится в пределах температуры 320 °С.

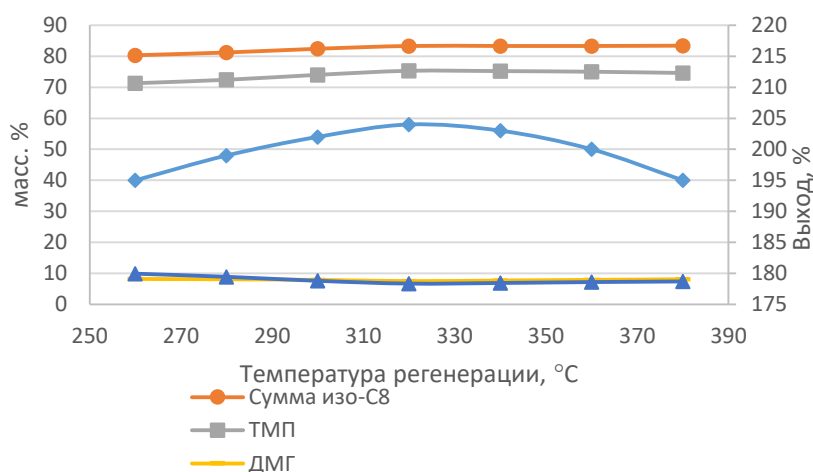


Рис. 1. Зависимость показателей реакции алкилирования изобутана бутиленами от температуры регенерации

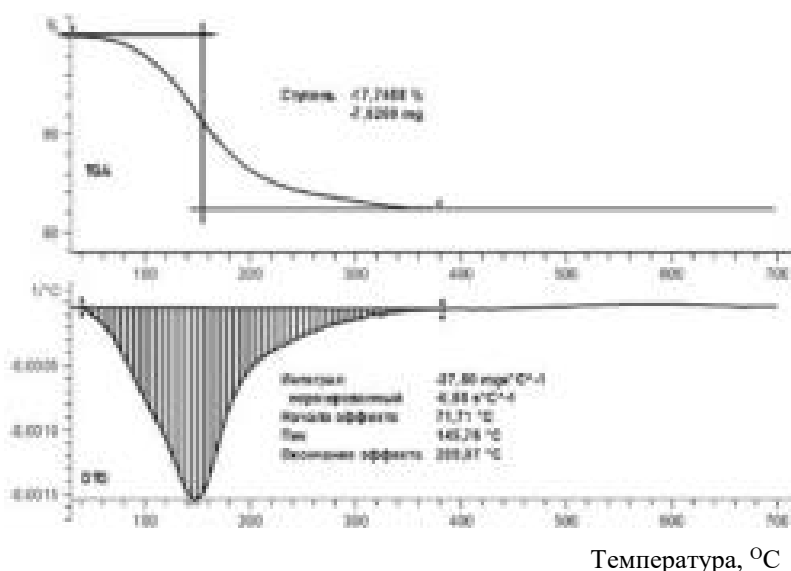


Рис. 2. Кривая ТГА/ДТГ катализатора алкилирования, выгруженного после реакции

На рис. 3 представлена зависимость выхода углеводородов С8, суммы триметилпентанов (ТМП) и суммы диметилгексанов (ДМГ) в газах регенерации при ступенчатом нагреве слоя катализатора от времени в потоке до температуры 300 - 320°C. Хроматографический анализ показывает наличие углеводородов С8 идентичных составу алкилата, что может свидетельствовать о протекании процесса мягкого гидрокрекинга углеводородных отложений на поверхности катализатора в ходе регенерации катализатора в токе водорода.

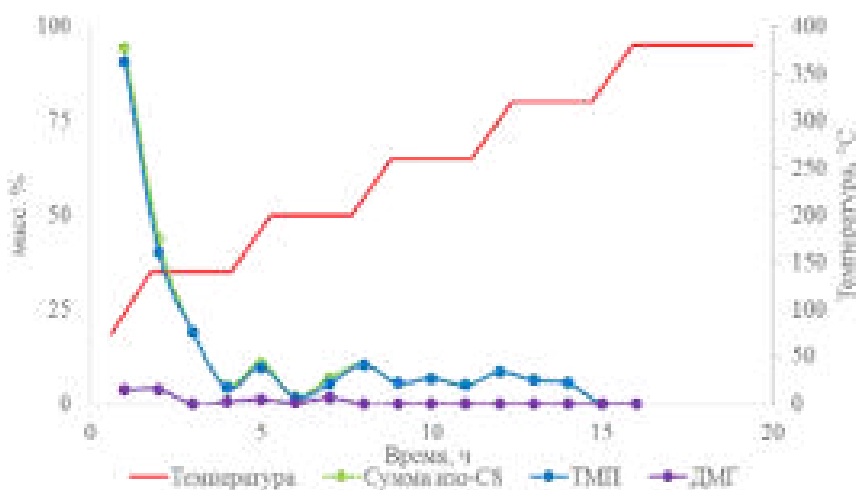
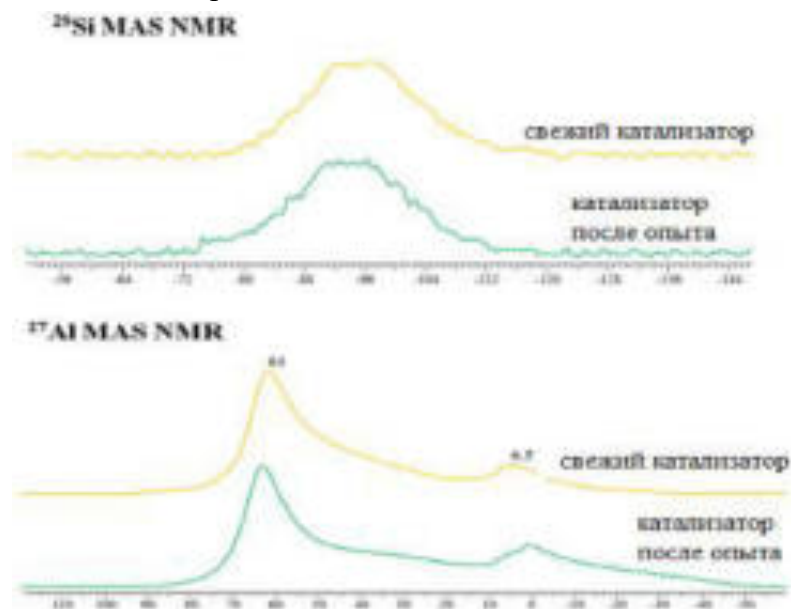


Рис. 3. Зависимость содержания углеводородов С8, ТМП и ДМГ в газах регенерации во времени регенерации

Методом ЯМР ВМУ на ядрах кремния и алюминия (рис. 4) показано, что в ходе многократных циклов реакция - восстановительная регенерация - реакция изменений в структуре катализатора не наблюдается.

Рис. 4. Спектры ^{29}Si ЯМР ВМУ и ^{27}Al ЯМР ВМУ



В докладе обсуждается предположительный механизм протекания процесса регенерации катализатора в приведенных выше условиях.

Работа проведена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (Соглашение № 14.607.21.0170, уникальный идентификатор прикладных научных исследований RFMEFI60717X0170).

Литература

1. Герзелиев И.М., Хаджиев С.Н. Цеолитный катализ для процессов нефтехимии; алкилирование, трансалкилирование, диспропорционирование. Сборник трудов 6^{ой} Всероссийской цеолитной конференции «Цеолиты и мезопористые материалы: достижения и перспективы», посвященной 100-летию со дня рождения проф. К.В. Топчиевой. г. Звенигород. 14-16 июня 2011 г. С. 39-40.
2. Хаджиев С.Н., Герзелиев И.М., Окнина Н.В., Кузьмин А.Е., Сайтов З.А. Способ алкилирования изобутана в трехфазном реакторе с неподвижным слоем катализатора. Патент России № 2016121884. Опубликовано: 2017.12.05. Бюл. № 34.

**СИНТЕЗ И МЕТАТЕЗИСНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 3,3,4,4-
ТЕТРАКИС(ТРИФТОРМЕТИЛ)ТРИЦИКЛОНОНЕНА-7**
Карпов Г.О.¹, Борисов И.Л.¹, Волков В.В.¹, Бермешев М.В.^{1,2}, Стерлин С.Р.³,
Финкельштейн Е.Ш.¹

**SYNTHESIS AND METATHESIS POLYMERIZATION OF 3,3,4,4-
TETRAKIS(TRIFLUOROMETHYL)TRICYCLONONENE-7**

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

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

³ Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва

E-mail: karpov@ips.ac.ru

Ранее с использованием зависимостей «структура полимера – мембранные свойства» был синтезирован новый класс высокопроницаемых стеклообразных полимеров на основе кремнийсодержащих трициклононенов. В результате было установлен ряд факторов, оказывающих значительное влияние на газотранспортные характеристики мембран, такие как структура полимерной цепи, количество и природа заместителей в боковой цепи. На основании предыдущих исследований перспективным направлением макромолекулярного дизайна высокопроницаемых полимеров представляется введение в структуру полимера жестких и объемистых фторорганических заместителей. Наличие в полимере фторорганических заместителей оказывает также положительное влияние на химическую и термическую стабильность таких полимерных материалов.

В данной работе был синтезирован фторсодержащий трициклононен по реакции термической [2+2+2]-конденсации квадрициклана с тетракис(трифторметил)этиленом (Схема 1). Используемая для синтеза реакция является *стерео-* и *регио-*специфичной и приводит к образованию исключительно *экзо-*трициклононенов, проявляющих высокую активность в реакциях полимеризации. Синтез мономера является одностадийным в отличие от ранее разработанной двухстадийной процедуры получения кремнийсодержащих трициклононенов, что безусловно делает более привлекательным их получение. Структура полученного продукта была подтверждена с помощью ¹H, ¹³C и ¹⁹F ЯМР-спектроскопии.

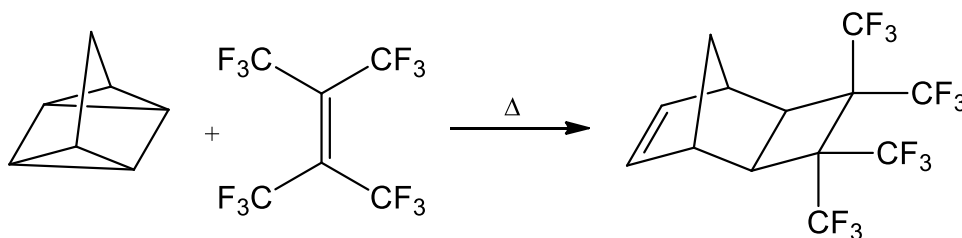


Схема 1. Реакция [2σ+2σ+2π]-циклоприсоединения тетракис(трифторметил)этилена к квадрициклану.

Полученный продукт оказался активным в реакции метатезисной полимеризации в присутствии катализатора Граббса I поколения (Схема 2). Реакция проводилась в смеси растворителей (C_6F_6 и CH_2Cl_2) для достижения растворимости катализатора и образующегося полимера.

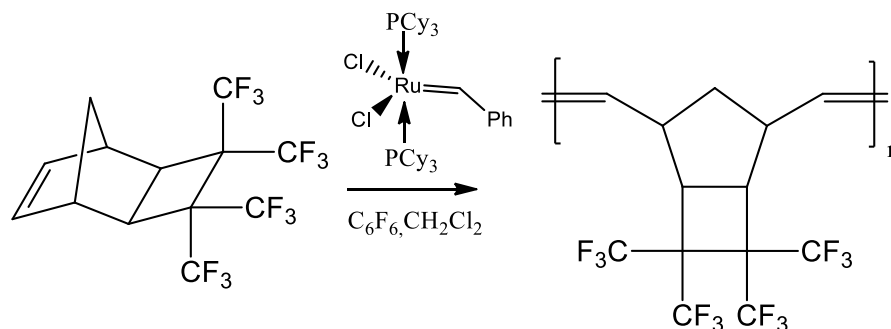


Схема 2. Метатезисная полимеризация тетраakis(трифторметил)трициклононена-7 в присутствии катализатора Граббса I-го поколения.

В результате с хорошими выходами (92%) был получен неописанный ранее метатезисный политрициклононен, содержащий фторорганические заместители в боковой цепи, и обладающий высокой термической и химической стабильностью. Полимер является аморфным, стеклообразным ($T_c = 197-203^\circ C$) и обладает хорошими пленкообразующими свойствами, которые необходимы для изучения газотранспортных свойств. Строение полимера было подтверждено с помощью 1H , ^{13}C , ^{19}F ЯМР-спектроскопии.

Газотранспортные свойства полученного полимера были изучены для набора газов (He , H_2 , N_2 , O_2 , CO_2 , CH_4). Коэффициенты газопроницаемости полимера для различных газов находятся в соответствии с обнаруженной ранее последовательностью для метатезисных фторсодержащих политрициклононенов ($He \approx CO_2 > H_2 > O_2 > N_2 > CH_4$). Изученный полимер обладает самыми высокими коэффициентами газопроницаемости среди ранее исследованных фторсодержащих метатезисных политрициклононенов. Кроме того, данный полимер продемонстрировал довольно высокие коэффициенты селективности для пар газов, содержащих углеводороды (H_2/CH_4 , He/CH_4 , CO_2/CH_4)

Сравнение свойств полученного в данной работе полимера со свойствами ранее изученного и более проницаемого метатезисного политрициклононена с двумя Me_3Si -группами в мономерном звене показало, что новый полимер заметно превосходит кремнийсодержащий полимер по селективности газоразделения для пар газов, содержащих углеводороды [1].

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского Научного фонда No. 17-73-10499.

Литература

1. Е.Ш. Финкельштейн, М.В. Бермешев, и др. // *Успехи химии*, **2011**, Т.80, №4, с.362-383.

**АКТИВНЫЕ ИНТЕРМЕДИАТЫ КИСЛОТНО-КАТАЛИЗИРОВАННОГО
ОКИСЛЕНИЯ ЭПОКСИДА СТИРОЛА В ПОЛЯРНЫХ РАСТВОРАХ**
Петров Л.В., Психа Б.Л., Спирин М.Г., Соляников В.М.
**THE ACTIVE INTERMEDIATES OF STYRENE EPOXIDE ACID-CATALYZED
OXIDATION IN POLAR SOLUTIONS**

Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка

E-mail: plv@icp.ac.ru

Изучение конкуренции механизмов гомолиза и гетеролиза гидропероксидов при действии кислотных и новых тогда металлических (VI группы табл. Менделеева, ванадия, хрома) катализаторов привело, в частности, к появлению селективного хромсодержащего катализатора окисления циклогексана [1, 2]. Наличие радикального маршрута, конкурирующего с основным гетеролитическим механизмом расходования эпоксида стирола в присутствии кислотных катализаторов впервые зафиксировано около 20 лет назад [3]. Данные изучения кинетики поглощения кислорода (радикального маршрута) двойными системами (ДС) эпоксид стирола (ЭС) – кислота (*n*-толуолсерная (ТСК), хлорная, серная) [4, 5] пополнены результатами изучения влияния на окисление ДС(ЭС-ТСК) аминов (анилин, α -нафтиламин) и гидрохинона (ГХ) [6, 7]. Введение этих веществ ускоряет окисление. Эффект неожиданный в случае ГХ и нафтиламина, т.к. это эффективные ингибиторы радикально-цепного окисления углеводородов. При окислении тройной системы ТрС(ЭС-ТСК-ГХ) установлено заметное (\sim в 5 раз) увеличение отношения скорости окисления V_{O_2} к скорости брутто-расходования эпоксида $V_{ТрС}$ по сравнению с $V_{O_2} / V_{ТрС}$. Этот результат указывает на принципиальную возможность создания в будущем составных инициаторов радикальных реакций, безопасных и удобных тем, что их «включение» осуществляется лишь при совмещении инертных порознь компонентов в рабочем растворе.

Естественным тормозом изучения тематики конкуренции гетеролиза и гомолиза в катализированном превращении эпоксидов являлось отсутствие знаний о природе и механизме появления частиц, способных реагировать с кислородом. Механизм появления такой частицы, карбена фенилметилена (ФМ), предложен еще в 2005 году [8], однако опытное подтверждение реализации весьма энергозатратного механизма распада протонизованной молекулы ЭС (или же комплекса ЭС с кислотой) получено недавно [9, 10].

Непосредственная идентификация активного карбенового интермедиата в ДС (ЭС+ТСК) проводилась модифицированным методом «техники пиридиновой пробы», в условиях кислотного катализируемого превращения эпоксида стирола в растворах

ацетонитрила и спиртовой, трет.бутанольной, смеси с хлорбензолом (9:1) (БУХ). Кинетические данные расходования ЭС и поглощения кислорода (накопления бензальдегида – главного продукта окисления) (см. рис. 1) позволили предполагать постоянную скорость образования искомым активных интермедиатов в течение значительного времени, небольшой негативный эффект присутствия продуктов гетеролиза эпоксида и, как следствие, возможность накопления стационарной концентрации илида, достаточной для определения.

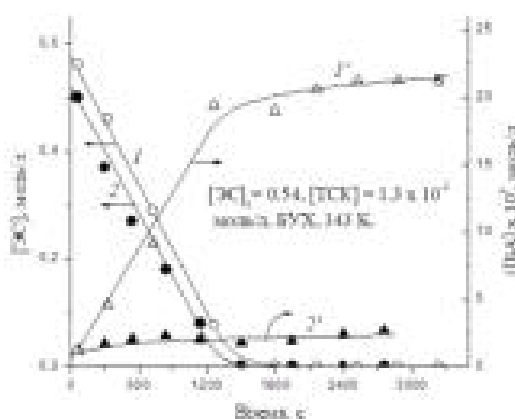


Рис. 1. Кинетические кривые расходования ЭС в атмосферах O_2 (1) и Ar (2) и соответствующие кривые накопления бензальдегида (1') и (2').

Электронные спектры (UV/Vis) исследуемых эпоксидно-кислотных растворов, содержащих пиридиновую ловушку, в условиях катализируемой реакции расходования эпоксида (343 K) получены с помощью быстрой спектрофотометрии на волоконно-оптическом спектрометре HR-2000 Ocean Optics. Время интегрирования сигнала составляло 5 мс, а чувствительность спектрометра на исследуемых длинах волн была не менее 0.002, в компьютерной обработке спектров использовалась программа OOI Base 32. Выбор рабочих концентраций реагентов ($[ЭС]_0 > [Py] \gg [ТСК]$) учитывал кинетические данные экспериментов по окислению и брутто-расходванию ЭС (ВЭЖХ) (см. рис. 1).

Содержавшие ЭС, ТСК, Py растворы помещались в герметично закрываемую кювету, продувавшуюся сухим газом (Ar, O_2) и нагревавшуюся до температуры реакции. Запись спектров, содержавших характеристическую полосу пиридинового илида фенилметилена, образующегося в присутствии пиридиновой ловушки в условиях катализируемой ТСК реакции расходования эпоксида стирола проводилась по

заданному временному графику. Величина λ_{\max} наблюдавшейся полосы $\sim 440 \div 450$ нм соответствует литературным данным для пиридиниевого илида, полученным методом техники пиридиновой пробы при лазерной флэш-фотолитической (LVT) генерации карбеновых интермедиатов из диазосоединения [11-13].

Особенность химической генерации активных интермедиатов реакцией ЭС + ТСК, постоянство скорости их образования в течение значительного времени [8], позволила использовать методику с пиридиновой ловушкой без применения LVT. Рабочая концентрации Ру в CH_3CN и спиртовой среде обеспечила как сопоставимость скоростей расходования активной частицы по конкурирующим реакциям с пиридиновой ловушкой и растворителями, так и приемлемое снижение кислотности в присутствии Ру. Качество полученных спектров улучшалось устранением фонового поглощения (см. рис. 2, 3). В первом случае, из оптической плотности спектров поглощения системы (ЭС+ТСК+Ру) в атмосфере Аг, вычитали величины абсорбции, полученные в атмосфере кислорода при близких глубинах реакции в такой системе (т.е. $A_{\text{Ag}} - A_{\text{O}_2}$), а во втором вычитали величины поглощения, измеренные в атмосфере аргона в отсутствие пиридиновой ловушки, при близкой скорости генерации активных промежуточных частиц. Оба способа привели к практически совпадающим данным максимума полос поглощения илида (рис. 3), показав образование в эпоксидно-кислотной двойной системе фенилметиленовых интермедиатов, реагирующих с O_2 и способных вступать в реакции с субстратами-ловушками в его отсутствие.

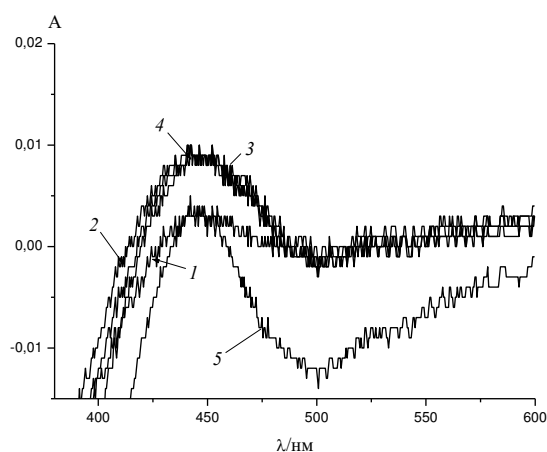


Рис. 2. Спектры поглощения. $[\text{ЭС}]_0=1.04$, $[\text{ТСК}]=0.093$, $[\text{Ру}]=0.4$ моль/л, БУХ, 343К. Время реакции: 600, 780, 900. 1200, 1800 с. Вычет фона ($A_{\text{Ag}} - A_{\text{O}_2}$).

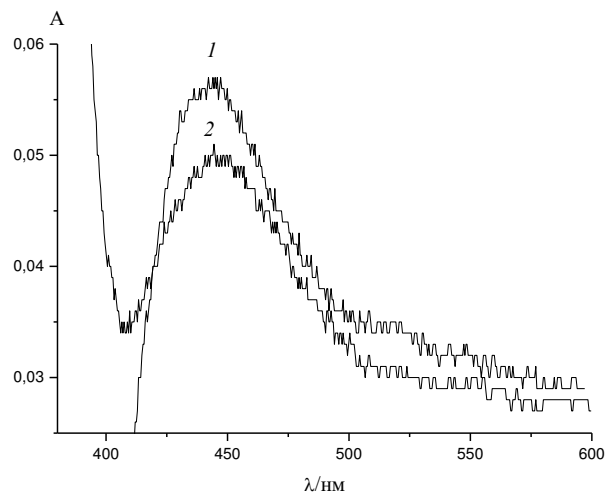


Рис. 3. Спектры илидного продукта реакции фенилметилена с пиридином (1, 2), полученные обоими способами вычета фонового поглощения: ($A_{Ag} - A_{O_2}$) и ($A_{Ag} - A_{Ag, без Py}$). Время реакции 600 с. CH_3CN , 343 К.

Первичные продукты окислительной реакции триплетных ароматических карбенов с кислородом – карбонилксиды. Выделение характеристической полосы поглощения карбонилксиды триплетного ФМ в спектрах систем (ЭС-ТСК) + Py, (ЭС-ТСК) в ацетонитриле, проводилось вычитанием абсорбции фона в обратной последовательности, т.е. $A_{O_2} - A_{Ag}$.

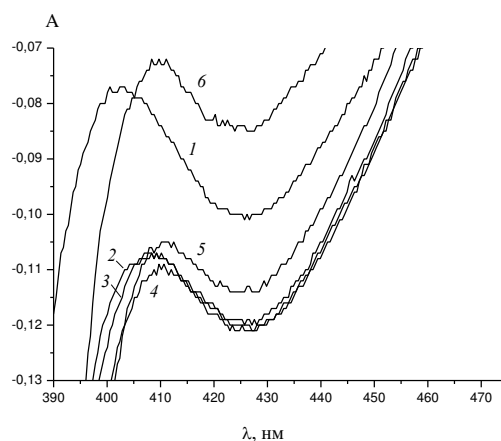


Рис. 4. Спектры поглощения карбонилксиды ФМ. CH_3CN , 343 К. $[ЭС]_0 = 1.04$, $[ТСК] = 0.093$, $[Py] = 0.4$ моль/л. Время: 1200, 1800, 2400, 3000, 3600, 4200 с.

В атмосфере O₂ полоса соответствующая илиду отсутствует, но проявляется (рис. 4) полоса поглощения ($\lambda_{\max} \sim 408$ нм), близкая к спектру соответствующего карбониоксида [14]. Величины получаемых λ_{\max} полос $\sim 400 \div 408$ нм в этом случае удовлетворяют приводимым в литературе [14, 15].

Работа выполнена по теме государственного задания, номер государственной регистрации 01201361859.

Литература

1. Соляников В.М., Петров Л.В., Дроздова Т.И. // Нефтехимия. 1986. Т. 26. № 6. С.766.
2. Чичагов В.Н., Соляников В.М., Бондаренко Т.Г., Ткачева Г.А., Жаворонков А.П., Денисов Е.Т. // Нефтехимия. 1980. Т. 20. № 4. С. 559.
3. Петров Л.В., Соляников В.М. // ДАН. 1995. Т. 345. № 2. С. 205.
4. Петров Л.В., Соляников В.М. // Нефтехимия. 1999. Т. 39. № 2. С. 107.
5. Петров Л.В., Соляников В.М. // Нефтехимия. 2011. Т. 51. № 6. С. 467.
6. Петров Л.В., Соляников В.М. // Хим. Физ. 2016. Т. 35. № 10. С. 21.
7. Петров Л.В., Соляников В.М. // Нефтехимия. 2017. Т. 57. № 4. С. 474.
8. Петров Л.В., Соляников В.М. // Нефтехимия. 2005. Т. 45. № 3. С. 225.
9. Спирин М.Г., Бричкин С.Б., Петров Л.В. // ДАН. 2015. Т. 465. № 6. С. 696.
10. Спирин М.Г., Бричкин С.Б., Петров Л.В. // Изв. АН. Сер.Хим. 2016. № 10. С. 2452.
11. Admasu A., Gudmundsdóttir A.D., Platz M.S. // J. Phys. Chem. A. 1997. V. 101. P. 3832.
12. Admasu A., Platz M.S., Marcinek A., Michalak J., Gudmundsdóttir A.D., Gebicki J. // J. Phys. Org. Chem. 1997. V. 10. P. 207.
13. Хлебников А.Ф., Новиков М.С., Костиков Р.Р. // Успехи химии. 2005. Т. 74. № 2. С. 183.
14. Bunnelle W.H. // Chem. Rev. 1991. V. 91. № 3. P.335.
15. Scaiano J.C., McGimpsey W.G., Casal H.L. // J. Org. Chem. 1989. V. 54. № 7. P. 1612.

**КОБАЛЬТ-БРОМИДНАЯ КАТАЛИТИЧЕСКАЯ СИСТЕМА В ХОДЕ РЕАКЦИИ
ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ АЛКИЛБЕНЗОЛОВ В УКСУСНОЙ
КИСЛОТЕ ПОД ДЕЙСТВИЕМ МОЛЕКУЛЯРНОГО КИСЛОРОДА**

**Бухаркина Т. В., Вержичинская С.В., Гречишкина О.С., Зинченко В.В.,
Сапожников В.И.**

**COBALT-BROMIDE CATALYTIC SYSTEM IN THE REACTION LIQUID-
PHASE OXIDATION OF ALKYL BENZENES IN ACETIC ACID UNDER THE
ACTION OF MOLECULAR OXYGEN**

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва
E-mail: maruna90@bk.ru*

Жидкофазное окисление алкилбензолов кислородом воздуха в присутствии катализаторов используется в настоящее время как один из наиболее перспективных и экономичных способов синтеза кислородсодержащих ароматических соединений, находящихся широкое применение в промышленности. Так как в окислительных процессах каталитически активной формой катализатора является металл в высшей степени окисления, то все кинетические уравнения включают в себя катализатор в высшей валентной форме, и вопрос подробного изучения механизма жидкофазного окисления является актуальным. До сегодняшнего дня исследование подобного механизма велось в области глубоких конверсий углеводорода в уксусной кислоте в присутствии кобальт-бромидного катализатора, оставив без внимания начальный период окисления аренов, в котором происходит формирование каталитической системы [1], связанной с переходом в активное состояние металла-катализатора при участии промотора КВг. Таким образом, целью работы является выявление основных реакций, приводящих к формированию каталитически активной системы процесса.

Для проведения процесса окисления в качестве катализатора выбраны соединения кобальта в низшей валентной форме, промотор – бромид калия, «модельная смесь» – раствор толуола (Т) в уксусной кислоте (УК). Поскольку в момент окисления происходит превращение валентной формы металла-катализатора, сопровождаемое изменением окраски цвета раствора – с синей (Co^{+2}) через малиновую до тёмно-зелёной (Co^{+3}) –, воспользовались спектрофотометрическими методами анализа, наиболее подходящими для окрашенных проб. Результаты анализа представлены на рис. 1.

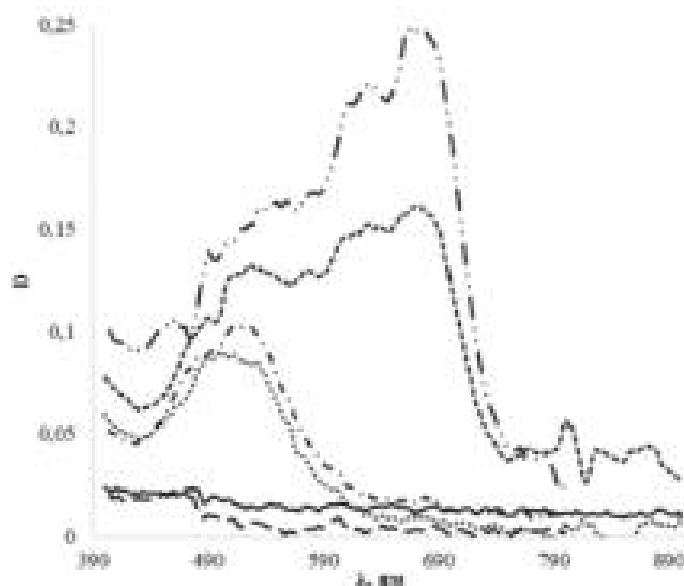


Рис. 1. Результаты спектров растворов KBr и CoAc_2 в УК

— А) УК+ CoAc_2 ······ Б) УК+ CoAc_2 +KBr ——— В) УК+KBr
 - - - - Г) УК+ CoAc_2 (нагрет) - - - - Д) УК+ CoAc_2 +KBr (нагрет) - · - · Е) УК+KBr (нагрет)

Прямая линия в виде шумов для спектральных кривых В) и Е) рис.1 подтверждает отсутствие взаимодействия между УК и KBr. При анализе раствора ацетата кобальта в УК, как при комнатной температуре, так и при 80°C (кривые А) и Г) рис.1 соответственно) наблюдается максимум оптической плотности на длине волны 500 нм. Согласно работе [1], в системе «стеарат кобальта–этилбензол» образуется комплекс $[\text{Co}^{+2}\dots\text{ЭБ}]$ и в работе [2], посвящённой изучению характерных спектров металлов переменной валентности, показано, что в системе «ацетат кобальта – уксусная кислота» максимум оптического поглощения для Co^{+2} также соответствует длине волны в области 500 нм. Однако, по иным сведениям [3], большинству солей Co^{+2} соответствует длина волны 670 нм. Следует учесть, что в работе [3] исследовался фталоцианиновый комплекс кобальта, геометрия которого, очевидно, затрудняет вхождение в его лигандную сферу молекул углеводорода. Можно предположить, что в системе «ацетат кобальта – УК» идёт формирование комплекса $[\text{Co}^{+2}\dots\text{УК}]$. Анализ смеси солей KBr и CoAc_2 в УК (кривые Б) и Д) рис. 1) позволяет идентифицировать два максимума в диапазоне 630-690 нм, которые соответствуют максимумам оптической плотности для чистой соли Co^{+2} .

Объединяя полученные сведения, можно сказать о конкретной принадлежности пиков к определённым веществам: максимум оптической плотности в области 620 нм характерен для соединений Co^{3+} ; для соединений с Co^{2+} – диапазон длин волн 625-670 нм, а в область 520 нм характерна для системы «уксусная кислота – толуол». Не

идентифицированные пики принадлежат, вероятно, комплексам кобальта с бромом. Повея эксперимент в присутствии исходного углеводорода – Т – было замечено, что характер спектров не изменился, таким образом, Т не вступает в реакции с бромидом, но образует комплекс с ацетатом кобальта – $[\text{Co}^{+2}\dots\text{T}]$. Являясь окисляющимся углеводородом, он не участвует в формировании каталитически активной системы.

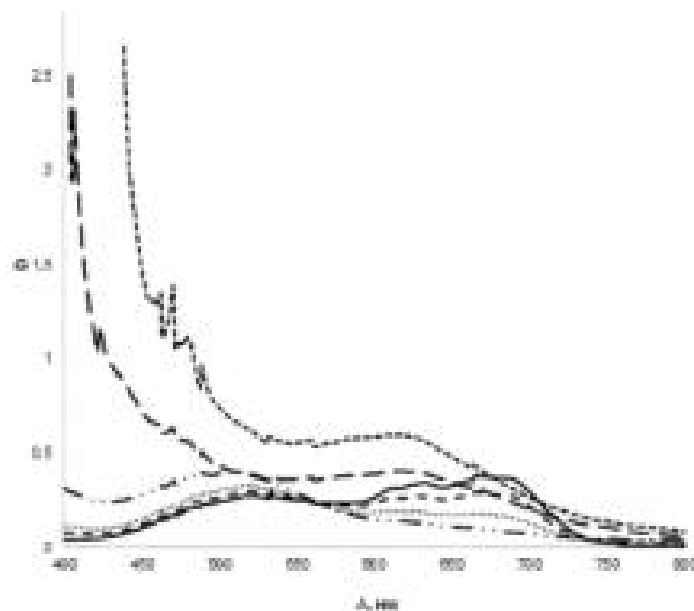


Рис. 2. Зависимость оптической плотности D от длины волны λ

Принадлежность кривых спектрофотометрического анализа: — 0 мин, --- 30 мин, -·-·- 75 мин, -·-·-· 120 мин, ····· 150 мин, ---- 180 мин.

На рис. 2 представлен анализ реакционной массы в ранее описанных условиях. Идентифицированные спектральные области (рис.1) позволяют подробно описать рис. 2. Обнаружение максимумов оптической плотности для 150 и 180 мин в диапазоне длин волн 600-615 нм свидетельствуют о максимальном количестве Co^{+3} в конечных точках эксперимента, тогда как для начальных проб увеличение максимумов незначительно, что обусловлено началом процесса окисления. Для системы «ацетат кобальта – уксусная кислота» в области 500-520 нм (0, 30, 75 мин) наблюдается максимум поглощения для Co^{+2} – характерная черта комплексообразования $[\text{Co}^{+2}\dots\text{УК}]$. Область максимумов оптического поглощения 550-590 нм для $[\text{Co}^{2+}\dots\text{Br}^-]$ сложно рассмотреть на спектре, что связано с общим фоном оптической плотности смеси, поэтому применять спектрофотометрию для определения $[\text{Co}^{2+}\dots\text{Br}^-]$ не целесообразно.

Для подтверждения выводов спектрофотометрического анализа, применяются титриметрические методы: обратная комплексометрия для определения Co^{+2} и йодометрия для Co^{+3} . Расхождение материального баланса, сводимого по свободным ионам Co^{+2} и Co^{+3} (уравнение 1), свидетельствует о перераспределении по явным валентным формам $[\text{Co}^{+2}]$ и $[\text{Co}^{+3}]$, что позволяет предположить присутствие кобальта в комплексе $[\text{Co}]^k$, концентрация которого вычисляется по уравнению (2), как показано в работе [2]:

$$[\text{Co}]_{\text{исх}} = [\text{Co}^{+2}] + [\text{Co}^{+3}] \quad (1)$$

$$[\text{Co}]^k = [\text{Co}]_{\text{исх}} - ([\text{Co}^{+2}] + [\text{Co}^{+3}]) \quad (2).$$

В связи с привлечением в качестве промотора KBr , предположили, что это комплекс $[\text{Co}^{+2} \dots \text{Br}^-]$. Для количественного определения брома используют потенциометрический способ, который заключается в следующем: исследуемая проба, содержащая Br^- -ионы, разбавлялась 50 мл дистиллированной воды; титрант – 0,004 н нитрат серебра, приготовленный в день анализа [3,4], относительная погрешность определения концентраций Br^- составила 1,4%.

На рис. 3 представлены итоговые результаты выше анализируемого эксперимента.

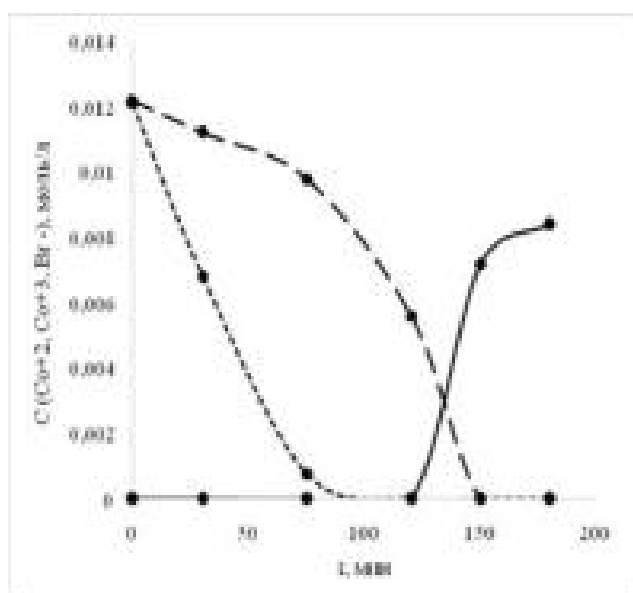


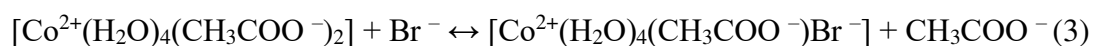
Рис. 3. Результаты титриметрических методов анализа

---■--- Co^{+2} —■— Co^{+3} -■- Br^- .

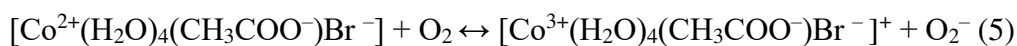
Как видно из рис.2 и рис.3, результаты йодометрии полностью согласовываются с результатами спектрофотометрии. По результатам данных спектра и титриметрии на 0,

30 и 70 мин наблюдается отсутствие Co^{3+} , а для 120, 150 и 180 мин виден рост концентрации Co^{3+} . Согласование обнаруживается и для комплексонометрии и потенциометрии: в 0, 30 и 75 мин обнаруживается присутствие Co^{2+} и Br^- , которые со временем отбора проб уменьшились, что для Co^{2+} подтверждается спектрально. К 120, 150 и 180 мин Co^{2+} и Br^- расходуется в Co^{3+} , что свидетельствует о том, что образование Co^{3+} проходит через реакцию комплексообразования Co^{2+} и Br^- . В системе к 150 мин протекают реакции, приводящие к образованию Co^{3+} и высвобождению брома из его соли KBr с параллельным образованием $[\text{Co}^{2+} \dots \text{Br}^-]$. Согласованность результатов позволяет говорить о единстве полученных данных разными способами определения.

Обобщая представленные данные можно сказать, что основными реакциями, приводящими к формированию кобальт-бромидной каталитической системы процесса жидкофазного окисления, являются реакции последовательного комплексообразования металла-катализатора с промотором KBr и со средой процесса – УК (реакции 3, 4):



Привлекая исследования алкилароматических соединений в неполярных растворителях [2], было выявлено комплексообразование металла-катализатора с кислородом, выступающим в роли окислительного агента (реакция 5):



Таким образом, формируют каталитическую систему процесса окисления толуола молекулярным кислородом в присутствии металла-катализатора и промотора все его участники.

Литература

1. Дигуров Н.Г., Бухаркина Т.В., Вержичинская С.В., Макаров М.Е. Жидкофазное окисление этилбензола кислородом воздуха в присутствии смешанного кобальтмарганцевого катализатора // Технологии нефти и газа (научно-технологический журнал). М.: 2010. № 3. С. 31-36.
2. Дигуров Н.Г., Бухаркина Т.В. и др. Координационная активация углеводородов на катализаторах жидкофазного окисления // Нефтяная и нефтегазовая промышленность. 1981. С. 1-40.
3. Пятницкий И.В. Аналитическая химия кобальта. - М.: Наука, 1965, 261 с.
4. <http://bookre.org/reader?file=579623> (дата обращения: 16.05.2017).

**ПОДГОТОВКА ЭТИЛБЕНЗОЛА К ВОСПРОИЗВОДИМОМУ
ЭКСПЕРИМЕНТУ ПО ЕГО ЖИДКОФАЗНОМУ ОКИСЛЕНИЮ
МОЛЕКУЛЯРНЫМ КИСЛОРОДОМ В ПРИСУТСТВИИ СТЕАРАТА
КОБАЛЬТА**

**Бухаркина Т.В., Вержичинская С.В., Гречишкина О.С., Караджев М.А.,
Кузнецов И.Ю.**

**PREPARATION OF ETHYLBENZENE FOR REPRODUCIBLE EXPERIMENT ON
ITS LIQUID PHASE OXIDATION BY MOLECULAR OXYGEN IN PRESENCE OF
COBALT STEARATE PART 2**

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва
E-mail: lelleo@rambler.ru*

Жидкофазное окисление алкилароматических соединений является одним из распространённых процессов в химической технологии. Продукты процесса в виде ароматических карбоновых кислот, их солей и эфиров широко используются в нефтехимической, пищевой и медицинской промышленности.

Процесс жидкофазного окисления этилбензола (ЭБ) в присутствии стеарата кобальта можно разделить на два периода: индукционный и развитой. Индукционный период определяется как процессы, происходящие в начальный момент времени, и характеризуется формированием каталитической системы, а именно: образованием активной формы катализатора Co^{3+} и накоплением гидроперекиси этилбензола (ГП ЭБ), являющейся первым промежуточным продуктом окисления. Распад ГП ЭБ с образованием молекулярных продуктов в виде спирта и кетона считается окончанием индукционного периода и началом развитого.

Развитой период исследован на данный момент времени достаточно подробно, разработана кинетическая модель, которая с достаточной точностью описывает концентрации реагентов вплоть до глубоких конверсий [1]. Однако в существующей кинетической модели необходимо принимать исходные концентрации реагентов условно равными концентрациям реагентов в момент начала развитого периода, что вносит неточность и необходимость вводить поправочные эксперименты при моделировании процесса. Поэтому построение общей кинетической модели развитого и индукционного периода является актуальной задачей.

Однако серьезной проблемой при работе с этилбензолом является его высокая реакционная способность при контакте с кислородом воздуха даже в отсутствие катализатора при хранении в герметично закрытой таре. Образующаяся в этих условиях некаталитическим путем ГП ЭБ даже в ничтожно малых количествах, не превышающих долей процента от общей массы ЭБ оказывает влияние на протекание индукционного

периода, значительно сокращая его продолжительность и затрудняя изучение. Так, как видно из данных рисунка 1, продолжительность индукционного периода для ЭБ хранившегося около 3-х недель в закрытой емкости сократилась почти вдвое.

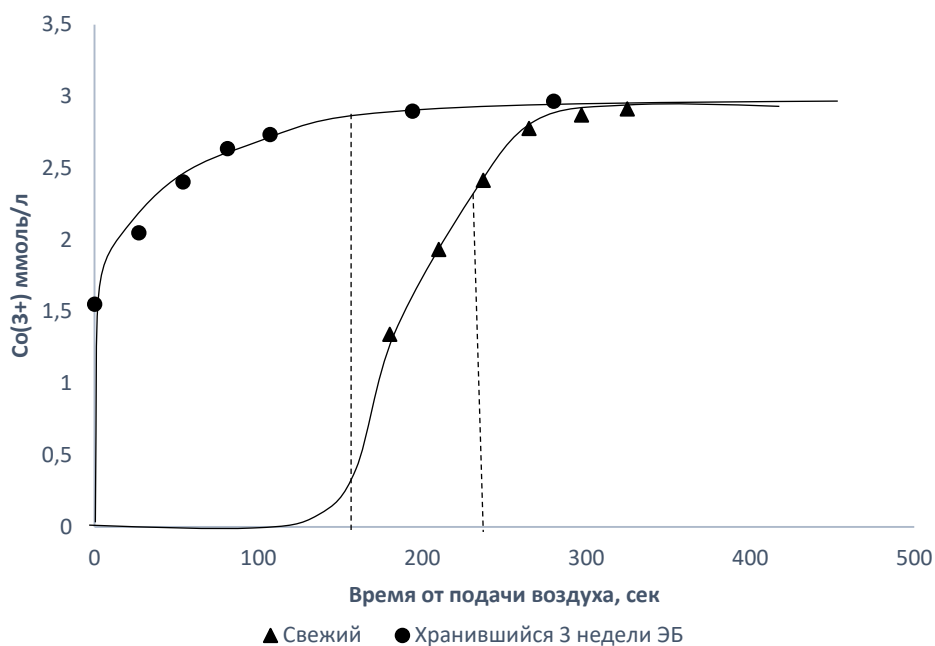


Рис. 1. Кинетические кривые накопления активной формы катализатора
Условия: $t = 100^\circ \text{C}$; $[\text{O}_2] = 10\% \text{ об.}$; $[\text{Co}(\text{St})_2] = 3 \text{ ммоль/л}$; $V(\text{ЭБ}) = 100 \text{ мл}$ [2]

Соответственно встаёт вопрос о подготовке исходного ЭБ путем его очистки от примесей, влияющих на продолжительность индукционного периода, перед проведением воспроизводимого эксперимента.

Основным реагентом, влияющим на продолжительность индукционного периода, является гидроперекись этилбензола [3]. Будучи основным продуктом некаталитического окисления кислородом воздуха при хранении, она значительно сокращает продолжительность индукционного периода, затрудняя тем самым его исследование.

В работе [2] предлагается методика удаления ГП ЭБ путем введения водного раствора, содержащего молекулярный йод и йодид-ионы. Несмотря на то, что методика показала свою эффективность, последующие эксперименты, проведенные в тех же условиях с чистым ЭБ, но с добавлением воды непосредственно перед началом эксперимента.

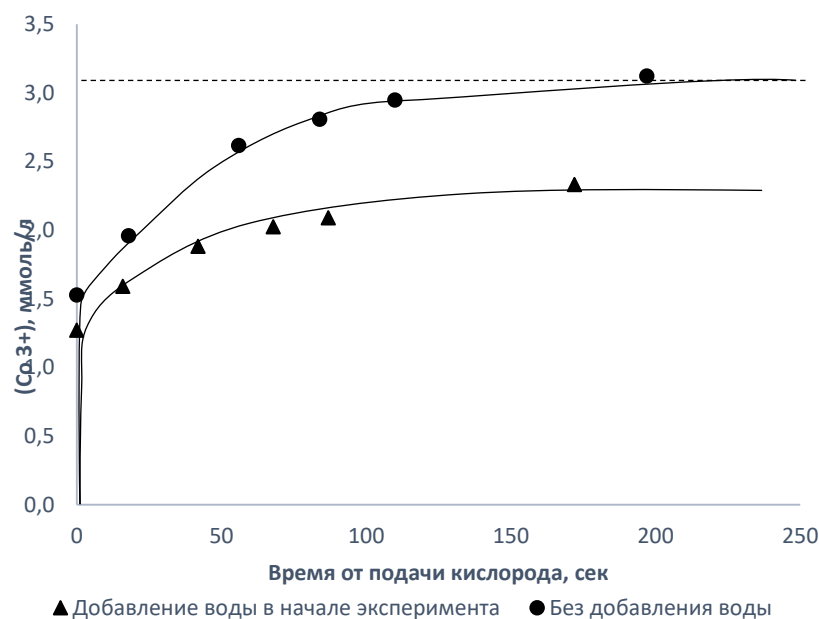


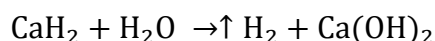
Рис. 2. Кинетические кривые накопления активной формы катализатора в эксперименте с добавлением 0,2 мл воды перед началом эксперимента.

Условия: $t = 100^\circ \text{C}$; $[\text{O}_2] = 10\% \text{ об.}$; $[\text{Co}(\text{St})_2] = 3 \text{ ммоль/л}$; $V(\text{ЭБ}) = 100 \text{ мл}$

Как видно из данных на рис. 2 вода замедляет скорость накопления активной формы катализатора, а также, в связи с связывает некоторое его количество в неактивной форме.

Тем не менее, такая методика имеет объективные недостатки: в систему вводится как минимум 3 дополнительных реагента: йодид-ион, молекулярный йод и вода, каждый из которых может оказывать влияние на протекание процесса, поэтому необходимо разработать методику, не подразумевающую добавления новых веществ непосредственно в реактор перед проведением эксперимента подготовки исходного ЭБ.

Использование предварительного длительного взаимодействия ЭБ с гидридом кальция в отдельном сосуде, являющимся сильнейшим окислителем, который способен эффективно выводить из системы воду, ГП ЭБ, а также спирт по реакциям:



Выделяющийся водород легко удаляется из системы, а гидроксид кальция осаждается на дне сосуда, в котором хранится ЭБ, вместе с ассоциатами алкоголятов спирта. Таким образом продукты, образующиеся при такой методике очистки, не мешают проведению эксперимента.

Для исследования полноты удаления ГП ЭБ из исходного реагента, хранившегося в отдельном сосуде вместе с гидридом кальция, были проведены отборы проб, в которых была измерена концентрация ГП ЭБ. Результаты анализа представлены на рис.2:

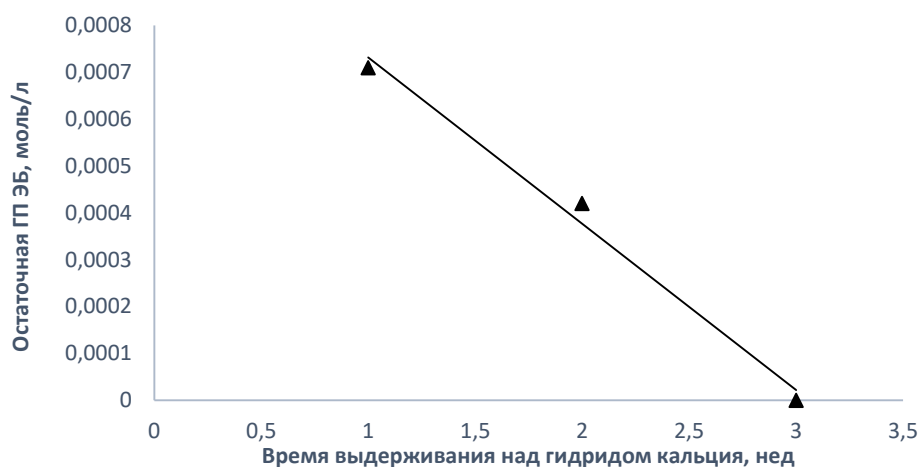


Рис. 3. Зависимость концентрации остаточной ГП ЭБ от времени выдерживания над гидридом кальция

Из данных рис.2 видно, что остаточная концентрация ГП ЭБ после двух недель предварительного взаимодействия, не оказывает влияния на продолжительность протекания индукционного периода [3], а после трех недель ГП ЭБ практически полностью выводится из системы. Для оценки состоятельности методики были произведены эксперименты по окислению ЭБ кислородом воздуха в присутствии стеарата кобальта.

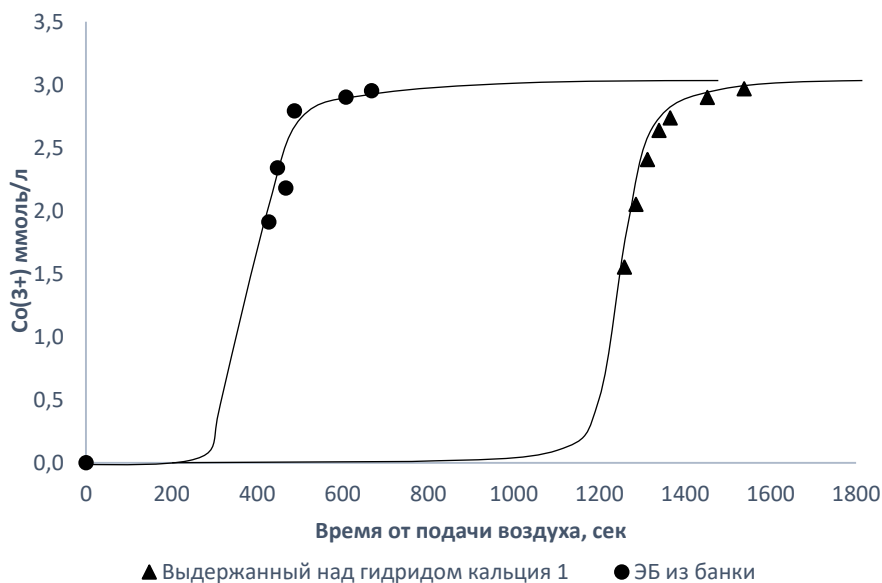


Рис. 4. Кинетические кривые накопления активной формы катализатора
Условия: $t = 100^\circ \text{C}$; $[\text{O}_2] = 10\% \text{ об.}$; $[\text{Co}(\text{St})_2] = 3 \text{ ммоль/л}$; $V(\text{ЭБ}) = 100 \text{ мл}$

Продолжительность индукционного периода процесса окисления ЭБ, выдержанного над гидридом кальция в течение двух недель примерно в 6 раз больше (рис. 4), чем продолжительность индукционного периода свежего ЭБ. При этом форма кинетических кривых не изменилась, что свидетельствует о том, что метод подготовки не меняет механизма процесса, но при этом значительно снижает количество его инициаторов в начальный момент времени, тем самым значительно увеличивая продолжительность индукционного периода.

Однако последующие эксперименты показали, что длительное взаимодействие с гидридом кальция (более одного месяца) приводит к резкому сокращению продолжительности индукционного периода, скорее всего ввиду окисления алкоголятов ароматических спиртов кислородом [4], растворенном в углеводороде с образованием солей ароматических карбоновых кислот, которые могут иницировать процесс.

Поэтому в таких случаях целесообразно сочетать обе методики подготовки ЭБ к эксперименту: и предварительное взаимодействие с гидридом кальция, и добавление водного раствора йода.

Литература

1. Эмануэль Н.М., Гал Деже. Окисление этилбензола: модельная реакция. М.: Наука, 1984, 376с.
2. Успехи в химии и химической технологии. Т. В. Бухаркина, С. В. Вержичинская, О. С. Гречишкина, М. А. Караджев Подготовка этилбензола к воспроизводимому эксперименту по его жидкофазному окислению молекулярным кислородом в присутствии стеарата кобальта. Том XXX. 2016. № 11 с 41-43.
3. Шарипов А.А. Индукционный период жидкофазного окисления этилбензола кислородом в присутствии стеарата кобальта. М: РХТУ им Д.И. Менделеева, 2012, 117с.
4. Брилкина Т.Г. Шушунов В.А. Реакции металлоорганических соединений с кислородом и перекисями. М: Наука, 1966, 267с.

НОВЫЕ РОДИЙСОДЕРЖАЩИЕ ГЕТЕРОГЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ПРОЦЕССА ГИДРОФОРМИЛИРОВАНИЯ ЭТИЛЕНА

Горбунов Д.Н., Кардашева Ю.С., Караханов Э.А.

NEW RHODIUM-CONTAINING HETEROGENEOUS CATALYSTS FOR ETHYLENE HYDROFOMYLATION PROCESS

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва

E-mail: suskab_91@mail.ru

В настоящее время газ с установок каталитического крекинга нефтеперерабатывающих заводов, называемый «сухим газом», не находит квалифицированного применения, и, в основном, сжигается [1]. Известно, что такой газ может содержать значительное количество (до 20%) этилена [2-4]. Перспективным направлением переработки этилена, содержащегося в подобных газовых смесях, может стать его гидроформилирование с получением ценных жидких кислородсодержащих продуктов – пропаналя и диэтилкетона. Пропаналь в дальнейшем может быть переработан в как *n*-пропанол – перспективную топливную добавку, повышающую октановое число бензинов, производимых на НПЗ, так и в пропионовую кислоту – вещество, широко используемое в пищевой промышленности. Диэтилкетон может быть использован как аналог метилэтилкетона, применяемого при депарафинизации масел, производимых НПЗ, а также и в качестве растворителя в лакокрасочной индустрии.

В связи с этим, актуальной научной задачей является создание таких каталитических систем, которые будут обладать высокой активностью в гидроформилировании этилена и стабильностью в условиях реакции, при этом будут легко отделяться от продуктов реакции и растворителя, а также не терять активности при многократном использовании.

В работе предложены новые гетерогенные катализаторы, которые в качестве активного металла содержат родий. Закрепление родиевого комплекса выполнено на гибридном материале **ВР-1**, который представляет собой силикагель с закрепленным на поверхности полиаллиламином [5]. Синтез катализаторов осуществлён в соответствии со схемой, приведенной на рис. 1. Модификация поверхности гибридного материала выполнена двумя способами. В первом случае проведено закрепление 4-дифенилфосфинбензойной кислоты, во-втором – алкилирование аминогрупп 1,2-дибромэтаном с последующим закреплением дифенилфосфина. В дальнейшем модифицированные подложки были обработаны ацетилацетонатодикарбонилом родия с получением катализаторов **К-1** и **К-2**. Содержание родия в образцах составило от 1,5 до 2,5%.

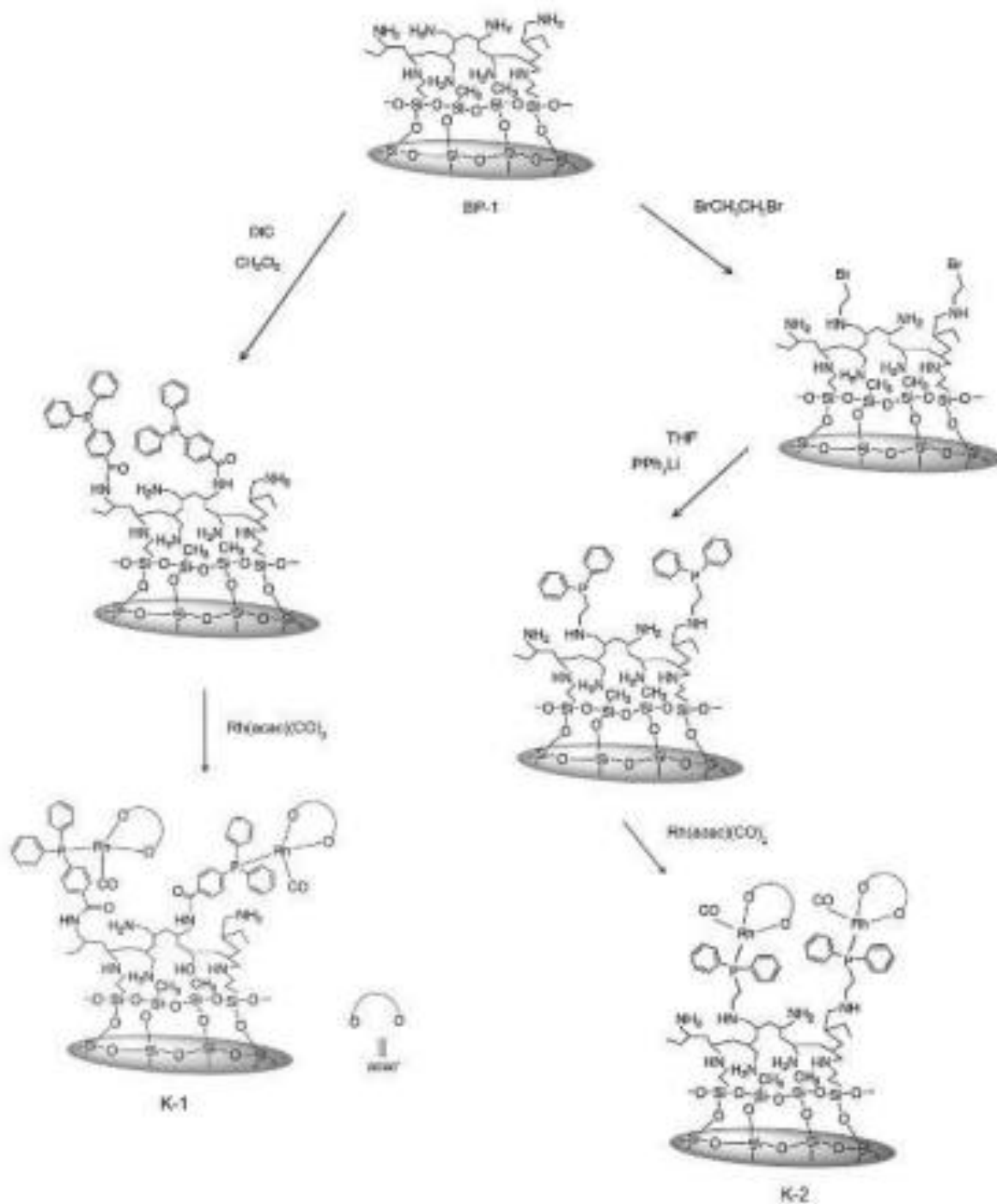


Рис. 1. Синтез катализаторов **K-1** и **K-2**

Строение катализаторов установлено методами твердотельной спектроскопии ЯМР на ядрах ^1H , ^{13}C и ^{31}P , ИК-спектроскопии, ПЭМ, РФЭС.

Активность катализаторов оценена в реакции гидроформилирования как чистого этилена, так и этилена, содержащегося в смеси с метаном, что моделирует процесс переработки «сухого газа» каталитического крекинга. Изучено влияние таких

параметров на глубину превращения этилена, как парциальные давления монооксида углерода, водорода, этилена, температура, время реакции и соотношение компонентов в системе.

В качестве основных результатов установлено, что при общем давлении в системе от 4.0 МПа при использовании в качестве растворителя толуола и при мольном соотношении этилен/Rh до 10000:1, при проведении процесса с использованием катализаторов **К-1** и **К-2** глубина превращения этилена составляет от 80 до 99% за 5 часов проведения реакции; при этом при соотношении парциальных давлений этилена и синтез-газа ($\text{CO}/\text{H}_2 = 1:1$) от 1:1 до 3:1 преимущественно образуется диэтилкетон, а при соотношении от 0,1:1 до 1:1 в качестве основного продукта образуется пропионовый альдегид. Наличие метана в системе в количестве до 60% не сказывается на протекании каталитической реакции. Катализаторы **К-1** и **К-2** практически не теряют каталитической активности при повторных экспериментах; вымывание родия не превышает 1%, что было установлено методом ICP/AES. При анализе использованных в реакции образцов катализаторов методом РФЭС установлено, что в ходе реакции восстановления родия с образованием стабильных наночастиц не происходит, и родий остается в форме фосфинового комплекса.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (Соглашение о предоставлении субсидии № 14.607.21.0171, идентификатор RFMEFI60717X0171).

Литература

1. Stiglmayr U. Introduction to refinery off-gas upgrading. Conference "Olefin Academy". Munich, 2012, P. 917.
2. Melero J.A., Iglesias J., Garcia A. Energy Environ. Sci. 2012. V. 5. P. 7393.
3. Li X.G., Li Y., Zhang L.H., Li H. Chem. Eng. Res. Des. 2016. V. 109. P. 258.
4. Чурилин А.С., Зеленцова Н.И. Эксп. Нефть Газ. 2013. № 1. P. 49.
5. Goni M. A., Rosenberg E., Meregude S., Abbott G. J. Organometal. Chem. 2016. V. 807. P. 1.

**НАНЕСЕННЫЕ ПАЛЛАДИЕВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ СЕЛЕКТИВНОГО
ГИДРИРОВАНИЯ НА ОСНОВЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ВЫСОКОПОРИСТЫХ
ЯЧЕЙСТЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Киргизов А.Ю., Ильясов И.Р., Ласкин А.И., Ламберов А.А.

**SUPPORTED PALLADIUM CATALYSTS OF SELECTIVE
HYDROGENATION ON THE BASIS OF COMPOSITE HIGH-POROUS CELLULAR
MATERIALS**

*Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казанский (Приволжский) Федеральный
Университет, Казань
E-mail: alexey.kirgizov@yandex.ru*

Промышленные процессы очистки C2-C5+-углеводородных фракций от ацетиленовых и диеновых углеводородов для последующей полимеризации осуществляют методом селективного гидрирования в реакторах с нерегулярным зернистым слоем катализатора [1]. Катализатор представляет собой палладий, диспергированный на поверхности оксид алюминия [2,3,4,5,6,7]. Используемый катализатор должен обладать: высокой активностью, обеспечивая остаточное содержание ацетиленовых и диеновых соединений в продуктах реакции до значений ~0,0001 % масс; высокой селективностью – проводя гидрирование ацетиленовых и диеновых углеводородов до соответствующих олефиновых соединений.

Применяемые в промышленных процессах гидрирования зернистые катализаторы с нерегулярным слоем характеризуются неудовлетворительным переноса тепла и реагентов с диффузионными ограничениями, связанными с расположением активного компонента в глубине гранулы носителя.

В связи с этим, развитие каталитических систем привело к изменению их геометрии и формы в виде регулярных блочных сотовых и сетчатых структур. Разновидностью блочных систем являются высокопористые ячейстые материалы (ВПЯМ), представляющих собой пространственный каркас образованный системой ячеек и имеющий в своей структуре множество пор и каналов позволяющих улучшить радиальное перемешивание, увеличить теплоперенос, уменьшить гидравлическое сопротивление в слое катализатора.

Исходной матрицей при синтезе ВПЯМ является открытая ячейстый пенополиуретан (ППУ). В процессе синтеза производится дублирование исходной матрицы ППУ с последующим ее удалением при отжиге.

В работе была использована электрохимическая технология синтеза с использованием методики металлизации плоского диэлектрика [8], включающая основные стадии: подготовка (травление щелочью) поверхности диэлектрика,

последовательная обработка подготовленной поверхности соединениями олова (II) и палладия (активация) поверхности диэлектрика, получение металлического электропроводного подслоя на активированной поверхности диэлектрика, нанесения гальванического покрытия поверх токопроводящего слоя.

В дальнейшем получены палладиевые катализаторы на основе никелевого высокопористого ячеистого материала. Были синтезированы два катализатора. Первый представляет из себя палладий нанесенный на никелевый высокопористый материал. Во втором катализаторе палладий нанесен на композиционный материал – активный оксид алюминия на никелевом высокопористом ячеистом материале. Таким образом, произведено сравнение палладиевых высокопористых ячеистых катализаторов с наличием в своем составе вторичного алюмооксидного носителя и не имеющего в составе оксида алюминия с развитой удельной поверхностью.

Оксид алюминия на поверхности никелевого ВПЯМ получали термической обработкой нанесенного гидроксида алюминия при соответствующей температуре. Для повышения адгезии между наносимым гидроксидом алюминия и поверхностью пеноникеля, дополнительно была проведена оптимизация по созданию равномерной дефектности перемычек никелевого ВПЯМ. Для достижения этой цели был выбран метод анодного травления в сульфатном электролите никелирования содержащем хлорид ионы.

На заключительном этапе производили нанесение прекурсора палладия из органической фазы..

В ходе лабораторных испытаний синтезированные катализаторы показали высокие значения активности и селективности в реакции гидрирования ацетиленов в этан-этиленовой фракции.

Литература

1. Гулиянц С.Т., Ликумович А.Г. Очистка мономеров от ацетиленовых углеводородов селективным гидрированием. 3-е изд./М.: ЦНИИТЭНефтехим, 1988. 39 с.
2. Хренов Е.Г., Перминова Е.А., Фальков И.Г. Катализаторы и процессы селективного гидрирования в нефтехимической и химической промышленности, №.2. 2-е изд./М.: ЦНИИТЭНефтехим, 1993. 68 с.
3. Schulze G., Sliwka A., Wittmann G. Patent 3821323 US. 1972.
4. Jin Y., Datye A.K., Rightor E., Gulotty R., Waterman W., Smith M., Holbrook M., Maj J., Blackson J. // J. Catal. 2001. Vol. 203. pp. 292-306. [10.1006/jcat.2001.3347]

5. Liying X., Xian G.J., Yee L., Ling K.K., Sheng G.S. Patent 2259877 RF. 2005.
6. Бальжинимаев Б.С., Загоруйко А.Н., Paukshtis E.A., Симонова Л.Г. Патент 2289565 РФ. 2006.
7. Furlong, B.K. Alumina-supported palladium and palladium/copper catalysts: Characterization and use for selective hydrogenation of 1,3-butadiene. PhD dissertation. Houston: Rice University, 1996. 249 p.
8. Мелашенко Н.Ф. Гальванические покрытия диэлектриков: [справочник] / Н.Ф. Мелашенко. – Минск: Издательство «Беларусь», 1987 -176 с.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПРЕВРАЩЕНИЯ н-БУТАНА НА
МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ**
Восмериков А.А., Восмерикова Л.Н.
**STUDY OF CONVERSION OF N-BUTANE OVER MODIFIED ZEOLITE
CATALYSTS**

Институт химии нефти СО РАН, Томск
E-mail: antonvosmerikov@gmail.com

Одним из направлений решения важнейшей задачи глубокой переработки нефтяного сырья является поиск путей рационального использования попутного нефтяного газа, среди которых значительное место занимает прямое превращение его компонентов – алканов C_3 - C_4 , в ароматические соединения. Многочисленные исследования, проведенные в нашей стране и за рубежом, убедительно показали, что наиболее перспективными катализаторами для этих процессов являются бифункциональные пентасилсодержащие системы, характеризующиеся наличием кислотных центров высококремнеземного цеолита и активных металлических центров, образующихся при введении в катализатор промотирующих добавок и обладающих дегидрирующей способностью [1-5]. В настоящей работе приводятся результаты исследований по изучению закономерностей превращения н-бутана, как одного из компонентов попутного нефтяного газа, в ароматические углеводороды (АрУ) на модифицированных цеолитсодержащих катализаторах.

В качестве объектов исследований выступали: алюмосиликат (АС – высококремнеземный цеолит в H-форме) с мольным отношением $SiO_2/Al_2O_3 = 40$; алюмосиликат, модифицированный методом пропитки цинком из расчёта его содержания 3,0 % мас. (3,0 % Zn-АС), и галлийсодержащий цеолит структурного типа MFI ($SiO_2/Al_2O_3 + Ga_2O_3 = 40$, содержание Ga_2O_3 в реакционной смеси составляло 1,85 % мас., а Al_2O_3 – 3,01 % мас.), полученный гидротермальной кристаллизацией алюмокремнегеля, в котором часть алюминия замещалась на галлий (1,85 % Ga-АС).

Процесс превращения н-бутана в ароматические углеводороды изучали на стендовой установке проточного типа со стационарным слоем катализатора ($V = 3,0 \text{ см}^3$) при атмосферном давлении, температуре реакции 400-600 °С и объемной скорости подачи сырья 500 ч^{-1} . Продукты реакции анализировали методом ГЖХ с использованием хроматографа «Хроматэк-Кристалл 5000.2». Для оценки каталитической активности образцов определяли степень превращения н-бутана, выход газообразных и жидких продуктов, а также рассчитывали селективность образования продуктов реакции.

Исследования каталитических свойств модифицированных цеолитных катализаторов в реакции ароматизации н-бутана показали, что по общей (оцениваемой по степени превращения н-бутана) и ароматизирующей активности катализаторы существенно отличаются друг от друга. Как видно из приведенных в табл. 1 данных, на немодифицированном цеолите заметное превращение н-бутана начинается уже при температуре реакции 400 °С. Конверсия н-бутана при этих условиях процесса составляет 76 %, однако основными продуктами его превращения при 400 °С являются продукты крекинга, в основном, пропан. С повышением температуры процесса конверсия н-бутана растет, а при 550 °С он превращается практически полностью. Заметное образование ароматических углеводородов на образце АС начинается при температуре 450 °С, а максимальный их выход (34,9 %) достигается при 550 °С.

Таблица 1. Характеристика продуктов превращения н-бутана на цеолитных катализаторах

| Катализатор | T _{реакции} , °С | X, % | S ₁ , % | S ₂ , % | S ₃ , % | S ₄ , % | A, % |
|--------------|---------------------------|------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|------|
| АС (Н-ВКЦ) | 400 | 76 | 0,1 | 96,1 | 2,4 | 1,4 | 1,0 |
| | 450 | 91 | 0,4 | 76,0 | 3,6 | 20,0 | 18,3 |
| | 500 | 96 | 1,2 | 66,5 | 6,5 | 25,8 | 24,8 |
| | 550 | 99 | 2,0 | 54,4 | 8,4 | 35,2 | 34,9 |
| 3,0 % Zn-АС | 400 | 13 | 2,3 | 81,6 | 11,5 | 4,6 | 0,6 |
| | 450 | 40 | 2,8 | 45,4 | 8,1 | 43,7 | 17,6 |
| | 500 | 77 | 2,9 | 50,4 | 6,7 | 40,0 | 30,8 |
| | 550 | 100 | 2,9 | 54,7 | 2,9 | 39,5 | 39,5 |
| 1,85 % Ga-АС | 400 | 75 | 0,9 | 83,4 | 2,0 | 13,7 | 10,3 |
| | 450 | 92 | 1,8 | 65,3 | 3,0 | 29,9 | 27,5 |
| | 500 | 98 | 2,9 | 52,8 | 4,4 | 39,9 | 39,1 |
| | 550 | 100 | 3,4 | 44,0 | 5,6 | 47,0 | 47,0 |

Примечание. X – конверсия; S₁, S₂, S₃ и S₄ – селективность образования водорода, алканов, алкенов и ароматических углеводородов, соответственно; A – выход ароматических углеводородов.

Алюмосиликат, модифицированный цинком, характеризуется относительно низкой активностью при температуре процесса 450-500 °С, но более высокой селективностью образования ароматических углеводородов, т.е. наблюдается образование достаточно высокого количества ароматических углеводородов. На рис. 1 представлена зависимость выхода и селективности образования ароматических углеводородов от конверсии н-бутана на образце 3,0 % Zn-АС при различной температуре процесса. Видно, что с ростом температуры происходит монотонное увеличение выхода ароматических углеводородов, который при 550 °С достигает 39,5 %

при 100%-ном превращении н-бутана. Селективность образования ароматических углеводородов резко увеличивается в интервале температур 400-450 °С (конверсия н-бутана – 13-40 %), однако при дальнейшем повышении температуры (увеличении конверсии н-бутана) она несколько снижается. В составе жидких продуктов с ростом температуры повышается доля бензола, толуола, нафталина и уменьшается концентрация ксилолов и алкилбензолов C_{8+} . В газообразных продуктах с ростом температуры реакции увеличивается концентрация водорода, метана, этана, этилена и уменьшается количество алканов C_3-C_5 и алкенов C_3-C_4 .

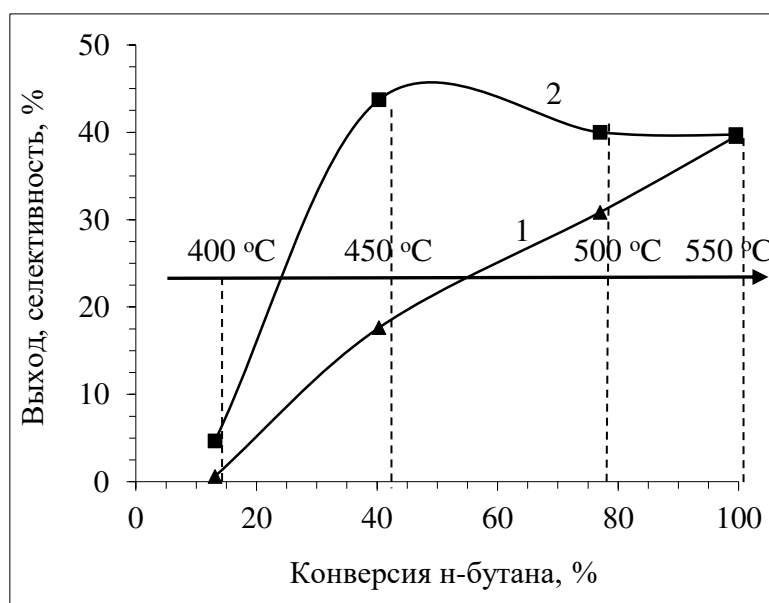


Рис. 1. Зависимость выхода (1) и селективности (2) образования ароматических углеводородов на катализаторе 3,0 % Zn-АС от конверсии н-бутана

Наиболее высокой ароматизирующей активностью во всем исследуемом интервале температур характеризуется галлоалюмосиликат. Выход ароматических углеводородов на нем при 550 °С составляет 47 %, что на 11,8 % больше, чем на немодифицированном катализаторе, и на 7,5 % выше, чем на катализаторе 3,0 % Zn-АС. В составе ароматических углеводородов, образующихся на данном катализаторе, преобладает бензол-толуол-ксилольная фракция (82,5 % мас.), содержание алкилбензолов C_{9+} составляет 4,3 %, концентрация более высокомолекулярных ароматических соединений, включая нафталин, метил- и диметилнафталины, – 12,9 %.

Суммируя полученные результаты, можно построить гистограмму (рис. 2).

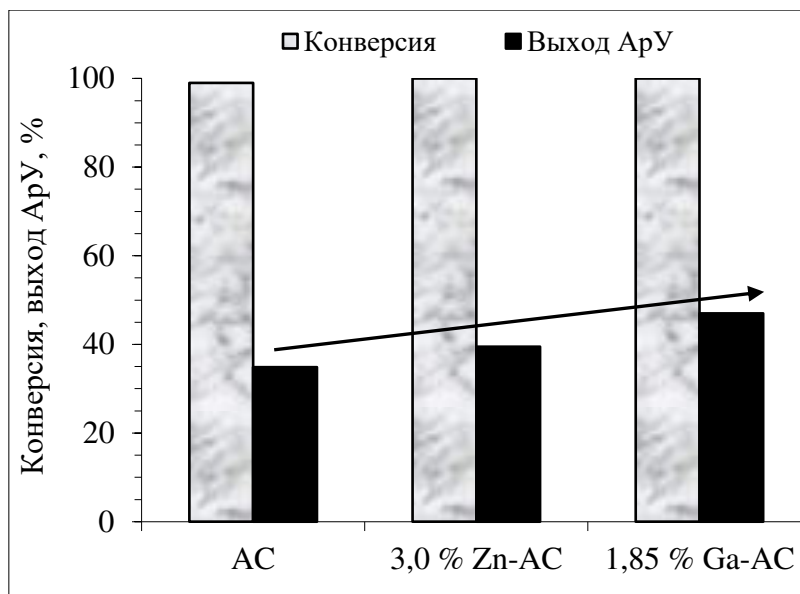


Рис. 2. Сравнительная активность катализаторов в ароматизации н-бутана ($T = 550\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Анализ полученных данных позволяет заключить, что все изученные катализаторы проявляют относительно высокую активность в реакции ароматизации н-бутана, но наибольшей активностью обладает галлоалюмосиликат. Селективность образования ароматических углеводородов на нем при $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ составляет 47 % при 100 %-ом превращении н-бутана. Наименьшую ароматизирующую активность проявляет алюмосиликат, выход ароматических углеводородов на котором при этих же условиях процесса составляет 34,9 %.

Работа выполнена в рамках проекта № V.46.2.1 Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук.

Литература

1. Frey K., Lubango L.M., Scurrrell M.S., Guezi L. Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. 2011. Vol. 104. P. 303.
2. Ерофеев В.И., Хасанов В.В., Егорова Л.А. Фундаментальные исследования. 2017. № 10-3. С. 433.
3. Восмеригова Л.Н., Барбашин Я.Е., Восмеригов А.В. Нефтехимия. 2014. Том 54. № 6. С. 430.
4. Matsuoka, A., Sakuma, S., Onodera, M., Kubota, H. Journal of porous Materials. Vol. 20. Issue 2. 2013. P. 367.
5. Касимов А.А., Пириева Х.Б., Джамалова С.А. и др. Химическая технология. 2014. № 5. С. 278.

КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ УПОРЯДОЧЕННЫХ МЕЗОПОРИСТЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ И ЦЕОЛИТОВ ДЛЯ ИЗОМЕРИЗАЦИИ КСИЛОЛОВ**Артемова М.И., Глотов А.П., Иванов Е.В., Гущин П.А., Любименко В.А.,
Винокуров В.А.****CATALYSTS BASED ON ORDERED MESOPOROUS ALUMINOSILICATES AND ZEOLITES FOR XYLENE ISOMERIZATION***Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина,
Москва**E-mail: artemovamai@gmail.com*

Изомеризация С8-ароматического сырья является основным способом получения параксилола – важнейшего полупродукта в процессе производства полиэтилентерефталата. Как правило, катализатор процесса изомеризации состоит из цеолита, оксида алюминия и активного металла платиновой группы [1].

Целью данной работы являлась разработка и апробирование иерархических алюмосиликатных материалов в качестве компонентов катализаторов изомеризации ароматического сырья. Были синтезированы образцы, имеющие в своем составе алюмосиликаты типа Al-MCM-41 и ZSM-5 с различным соотношением Si/Al (5 – 20), армированные нанотрубками галлуазита. Соотношение алюмосиликат/галлуазит для всех образцов составляло 60/40 % мас. На каждом этапе синтеза материалы были охарактеризованы методами ПЭМ, низкотемпературной адсорбции/десорбции азота, рентгенофазового анализа и ТПД аммиака. Было установлено, что образцы типа Al-MCM-41/галлуазит обладают упорядоченной мезопористой структурой, а ZSM-5/галлуазит – микро-мезопористой. При формовке носителей, пропитке солями благородных металлов, прокаливании структура иерархических материалов сохранялась. Каталитические эксперименты проводили в проточном реакторе со стационарным слоем катализатора при температурах 360-420°C, давлении водорода 1 МПа и с объемной скоростью подачи сырья 0,5-2 ч⁻¹.

Впервые были синтезированы и исследованы материалы на основе упорядоченных алюмосиликатов и галлуазитных нанотрубок. Показана активность катализаторов изомеризации на базе иерархических материалов. Установлена зависимость показателей процесса от типа используемого алюмосиликата, размеров пор синтезированных образцов, соотношения Si/Al.

Работы проведены при финансовой поддержке государства в лице Министерства образования и науки РФ (уникальный идентификатор проекта RFMEFI57717X0239; номер соглашения 14.577.21.0239).

Литература

1. M. R. Mihályi, M. Kollár, S. Klébert, V. Mavrodinov. *Applied Catalysis A: General*. 2014. Vol. 476. P.19.

**СИНТЕЗ ЦЕОЛИТОПОДОБНОГО МАТЕРИАЛА SAPO-11 С РАЗНОЙ
МОРФОЛОГИЕЙ И ТЕКСТУРОЙ КРИСТАЛЛОВ****Тюлюкова И.А.^{1,2}, Рудина Н.А.², Лысиков А.И.^{1,2}, Пархомчук Е.В.^{1,2}
SYNTHESIS OF ZEOLITE-LIKE MATERIAL SAPO-11 WITH DIFFERENT
MORPHOLOGY AND TEXTURE OF CRYSTALS**¹Новосибирский государственный университет, Новосибирск²Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

E-mail: i.tiuliukova@gmail.com

SAPO-11 – цеолитоподобное молекулярное сито, представитель группы силикоалюмофосфатов со структурным типом AEL, имеющий одномерную систему непересекающихся трубчатых эллиптических пор со средним размером 0,44 x 0,65 нм [1]. Материалы SAPO используются в качестве катализаторов в различных нефтехимических процессах: риформинг нафтен, изомеризация алкенов, гидроизомеризация алканов нормального строения, конверсия метанола в олефины, а также в реакциях алкилирования ароматических соединений [1–3]. В частности, SAPO – 11 показал высокую эффективность в процессе гидроизомеризации алканов благодаря молекулярно-ситовому эффекту и необходимой кислотности [3–5].

Исследование закономерностей образования цеолитов и цеолитоподобных кристаллов с определенными размерами, морфологией и текстурой позволяет легко контролировать данные параметры для получения материалов с заданными свойствами для их потенциального применения в области катализа и адсорбции. Нами проводится изучение влияния различных параметров синтеза на морфологию и текстуру получаемых образцов силикоалюмофосфата SAPO-11.

Был проведен ряд синтезов в различной среде: вода, смесь вода-этанол (EtOH), этанол. Мольное соотношение компонентов при приготовлении суспензии предшественников было следующим: 1Al₂O₃: 1P₂O₅: 0.1SiO₂: 1DPA: xH₂O: y EtOH; для водной среды x=50, для смеси вода-этанол x=25, y=25, для этанола y=60 (или y=30). При этом для ускорения формирования необходимой фазы AEL суспензию предшественников подвергали предварительной обработке в ультразвуковой ванне. Кроме того, использовали двухстадийный подход к гидротермальной обработке предшественников, означающий разделение двух стадий кристаллизации SAPO-11: первый этап («стадия зародышеобразования») протекал при 200 °С в течение 3 часов (для образцов, синтезированных в присутствии EtOH, – 5 часов), второй этап («стадия роста») – при 120 °С в течение 24, 144, 160 часов для водной, водно-спиртовой и спиртовой среды, соответственно. Обозначения образцов следующие: W-SAPO-11

получен в водной среде, M-SAPO-11 – в среде вода-этанол, уEt-SAPO-11 – в среде этанола, где у – мольное соотношение этанола в смеси предшественников.

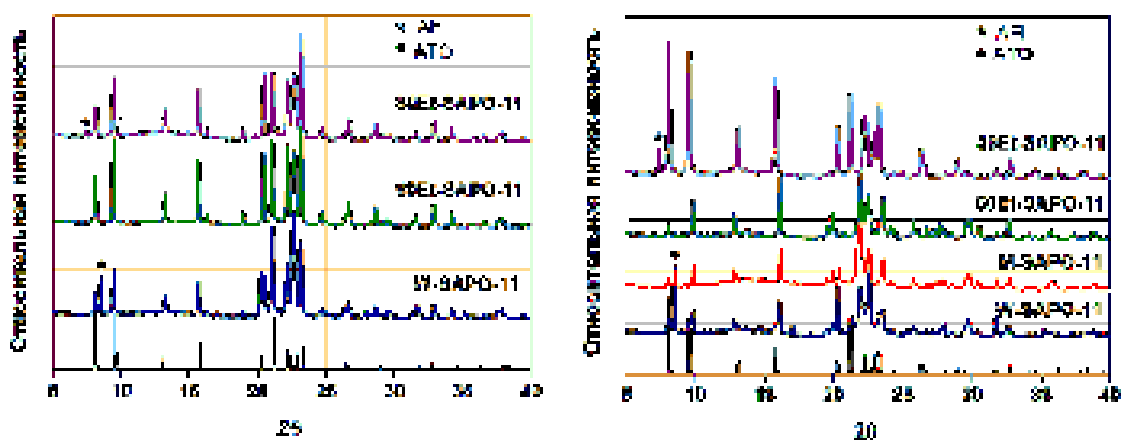


Рис. 1. Дифрактограммы непрокаленных (а) и прокаленных (б) образцов SAPO-11

Дифрактограммы образцов (рис.1), синтезированных в различной среде, иллюстрируют, что в полученных образцах присутствуют все рефлексы, соответствующие структуре AEL, но некоторые образцы (W-SAPO-11 и 30Et-SAPO-11) имеют слабовыраженную примесь других фаз: ATO и AFI. Фаза ATO является родственным молекулярным ситом AEL со схожим размером микропор и структурой, а примесь фазы AFI является незначительной, поэтому наличие данных фазовых примесей не повлияет на каталитические свойства SAPO-11.

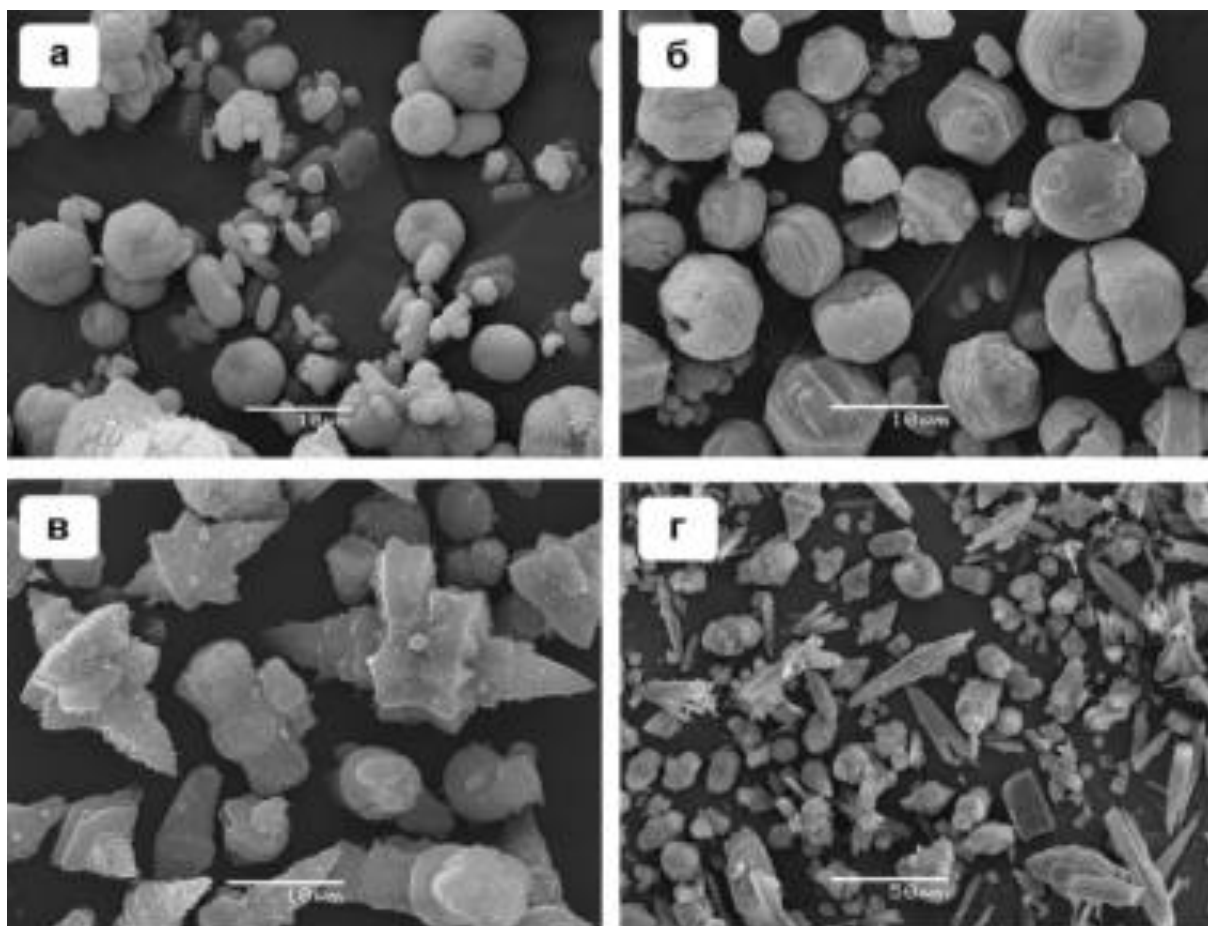


Рис. 2. СЭМ изображения кристаллов SAPO-11 а) W-SAPO-11, б) M-SAPO-11, в) 60Et-SAPO-11, г) 30Et-SAPO-11.

На рис.2 представлены изображения сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) полученных образцов. Морфология кристаллов сильно отличается в зависимости от используемой среды. Образец W-SAPO-11 представляет собой смесь псевдосферических агрегатов, составленных из пластинчатых кристаллитов, и удлиненных монокристаллов (рис.2а). Частицы, полученные в смеси вода-этанол, являются не только псевдосферическими агрегатами, но и шестигранными пластинчатыми (рис.2б). Использование этанола в качестве реакционной среды привело к получению частиц, представляющих собой комбинацию шурупообразной и снопообразной морфологий (рис.2в). При этом уменьшение объема этанола в два раза привело к получению смеси снопообразных, шурупообразных и преимущественно нитевидных агрегатов, длиной 50-100 мкм (рис.2г).

Изменение морфологии кристаллов, полученных в разных средах, является результатом различных механизмов кристаллизации, что, видимо, вызвано изменением степени пересыщения при смене растворителя и изменении его объема.

Различные механизмы образования кристаллов SAPO-11 способствовали формированию уникальной текстуры для каждого образца: различное значение объемов микро-мезопор, а также площади поверхности (табл.1).

Таблица 1. Текстуры свойства некоторых образцов

| Образец | S _{вс} , м ² /г | S _{micro} , м ² /г | V _{micro} , см ³ /г | V _{tot} , см ³ /г |
|--------------|--|---|--|--|
| W-SAPO-11 | 226 | 195 | 0.08 | 0.14 |
| M-SAPO-11 | 271 | 227 | 0.09 | 0.18 |
| 60Et-SAPO-11 | 292 | 271 | 0.11 | 0.19 |

Таким образом, изменяя среду синтеза кристаллов SAPO-11, можно управлять морфологией, размером, текстурой цеолитоподобных частиц, задавая необходимые параметры под определенные научные и промышленные задачи.

Работа была финансово поддержана Минобрнауки России. Уникальный идентификатор проекта №RFMEFI60417X0159, тема "Разработка методов гидропереработки мазута в высококачественные судовые топлива на макропористых катализаторах". Участие в конференции было профинансировано ОАО «Газпромнефть» и Московским НИИ.

Литература

1. Mériaudeau P. et al. Microporous Mesoporous Mater. 1998. Vol. 22, № 1. P. 435–449.
2. Gielgens L.H. et al. Catal. Letters. 1995. Vol. 32, № 1. P. 195–203.
3. Yadav R., Sakthivel A. Appl. Catal. A Gen. 2014. Vol. 481. P. 143–160.
4. Liu P., Ren J., Sun Y. Catal. Commun. 2008. Vol. 9, № 9. P. 1804–1809.
5. Chen Z. et al. J. Mater. Sci. Springer US, 2017. Vol. 52, № 8. P. 4460–4471.

**СИНТЕЗ АЛИФАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ СМОЛ
НА ОСНОВЕ ИЗОПРЕНА**

Стоцкая О.А., Розенцвет В.А., Саблина Н.А.

**THE SYNTHESIS OF ALIPHATIC HYDROCARBON RESINS
ON THE BASIS OF ISOPRENE**

Институт экологии Волжского бассейна РАН, Тольятти

E-mail: stockaya_olesya@mail.ru

Углеводородные смолы – это низкомолекулярные термопластичные аморфные полимеры с температурой размягчения, как правило, в интервале от 90 до 120 °С (по методу «кольца и шара») и невысокой вязкостью расплава. Эти полимеры получают из различных видов сырья, например, из природных мономеров (α - или β -терпенов, лимонена), а также продуктов переработки нефти и угля. Смолы, полученные из нефтехимического сырья (в нашей стране такие смолы называют «нефтеполимерными»), подразделяют на следующие подгруппы: алифатические, ароматические, дициклопентадиеновые. Согласно литературным данным, алифатические углеводородные смолы характеризуются наиболее высокими показателями стойкости к атмосферному старению и оптимальным комплексом физико-химических свойств. Данный вид смол находит широкое применение во многих отраслях промышленности, например, в производстве термопластичных лакокрасочных композиций для разметки дорог, адгезивов, герметиков и клеев [1, 2]. Производство алифатических углеводородных смол освоено ведущими нефтехимическими концернами, такими как Exxon Mobil, Zeon Corp., Eastman Chemical [1]. В России промышленное производство алифатических углеводородных смол отсутствует, и значительное количество данного полимерного материала (более 20000 тонн) импортируется из-за рубежа [2].

Традиционным методом получения алифатических углеводородных смол является процесс катионной полимеризации пиролизной C_5 -фракции, которая состоит из смеси алифатических диеновых, олефиновых и насыщенных углеводородов. Данный метод обладает рядом существенных недостатков, таких как сложная и энергоёмкая технология производства смол, невозможность регулирования молекулярных характеристик синтезируемых полимеров, а также отсутствие в структуре функциональных групп, позволяющих регулировать адгезию полимера.

Целью данной работы является разработка нового подхода к получению алифатических углеводородных смол, основанного на катионной полимеризации изопрена. Преимуществом предлагаемого подхода является доступная в России сырьевая база исходного мономера – изопрена, относительно простая технология

получения целевого продукта, возможность целенаправленного регулирования молекулярных и физико-химических характеристик синтезированного полимера.

В настоящей работе исследована возможность получения термопластичных полимеров изопрена с использованием каталитических систем на основе тетрахлорида титана. Реакция катионной полимеризации изопрена под действием $TiCl_4$ без добавок инициаторов полимеризации в систему протекает с очень низкой скоростью [2, 3]. Установлено, что при введении в каталитическую смесь в качестве инициаторов процесса, воды или хлористого водорода, скорость полимеризации изопрена увеличивается незначительно. Добавление в каталитическую систему на основе $TiCl_4$ карбоновых кислот (дихлоруксусной, трихлоруксусной или трифторуксусной) позволяет существенно увеличить скорость полимеризации изопрена и выход полимера (табл. 1).

Таблица 1. Полимеризация изопрена под действием каталитических систем на основе $TiCl_4$ в сочетании с трифторуксусной кислотой или трет-бутилхлоридом. Условия полимеризации: $[TiCl_4] = 1.5 \cdot 10^{-2}$ моль/л, 20 °С, хлористый метилен.

| Инициатор (Ин) | Ин/ $TiCl_4$ моль/ моль | $[C_5H_8]$, моль/л | Время, мин | Выход полимера, мас. % | Содер- жание НФ, мас. % | Молекулярные характеристики | | T_p , °С |
|----------------|----------------------------------|------------------------|---------------|------------------------------|----------------------------------|--------------------------------|-----------|---------------|
| | | | | | | $M_n \cdot 10^{-3}$ | M_w/M_n | |
| CF_3COOH | 2.0 | 2.0 | 0.5 | 51.8 | 0 | 2.1 | 3.6 | - |
| | | | 5.0 | 61.4 | 0 | 2.4 | 11.1 | - |
| | | | 30.0 | 73.9 | 0 | 2.8 | 19.7 | 64 |
| | | | 240.0 | 84.4 | 0 | 2.9 | 59.8 | 92 |
| | | | 1200.0 | 93.7 | 0 | 3.1 | 71.4 | 102 |
| | | | 4.0 | 0.5 | 39.8 | 0 | 4.6 | 3.6 |
| | | 5.0 | 55.9 | 41.3 | - | - | - | |
| | | 30.0 | 65.8 | 62.0 | - | - | - | |
| | | 240.0 | 77.3 | 75.8 | - | - | - | |
| | $(CH_3)_3CCl$ | 20 | 4.0 | 30.0 | 21.2 | 0 | 1.7 | 4.7 |
| 120.0 | | | | 70.2 | 0 | 2.2 | 6.8 | - |
| 240.0 | | | | 92.5 | 0 | 3.0 | 21.3 | - |
| 100 | | 4.0 | 5.0 | 12.4 | 0 | 1.6 | 4.3 | - |
| | | | 30.0 | 57.0 | 0 | 1.6 | 4.1 | 65 |
| | | | 120.0 | 97.1 | 0 | 2.2 | 5.1 | 107 |
| | | | 240.0 | 100.0 | 0 | 2.2 | 5.9 | 116 |
| 300 | | 4.0 | 5.0 | 18.0 | 0 | 1.4 | 4.8 | - |
| | | | 30.0 | 68.9 | 0 | 1.7 | 4.7 | 41 |
| | | | 60.0 | 78.3 | 0 | 1.8 | 4.9 | 80 |
| | | | 120.0 | 99.8 | 0 | 1.9 | 4.8 | 112 |
| | | | 240.0 | 100.0 | 0 | 1.8 | 5.1 | 120 |

Полиизопрен, полученный на каталитической системе $TiCl_4-CF_3COOH$ при исходной концентрации мономера 2.0 моль/л и конверсиях мономера выше 80 мас. %,

характеризуется высокой температурой размягчения (табл. 1). При увеличении исходной концентрации мономера до 4.0 моль/л и конверсиях на уровне 50 мас. % и выше образующийся полимер содержит нерастворимую фракцию (табл. 1), что значительно ухудшает потребительские свойства полимера.

Введение в качестве инициатора в титановую каталитическую систему трет-бутилхлорида позволяет значительно увеличить выход полиизопрена и синтезировать полностью растворимый полимер во всем интервале конверсий мономера. С ростом мольного соотношения трет-бутилхлорида к $TiCl_4$ увеличивается скорость полимеризации мономера, и уменьшаются средние молекулярные массы образующегося полимера. При достижении глубоких степеней превращения изопрена синтезированный полимер характеризуется необходимыми высокими температурами размягчения (табл. 1). Таким образом, из изученных титановых каталитических систем оптимальной является система, состоящая из $TiCl_4$ и $(CH_3)_3CCl$. Данная оригинальная каталитическая система обеспечивает количественный выход полностью растворимого полиизопрена, а также возможность регулирования молекулярных характеристик полимера.

С использованием методов ЯМР-спектроскопии высокого разрешения подробно изучено строение синтезированных полимеров. Показано, что доминирующей структурой полимерной цепи являются 1,4-транс-звенья с различным видом присоединения мономерных звеньев («голова-хвост», «голова-голова» и «хвост-хвост»). Кроме того, в структуре полимера содержится незначительные количества 1,2- и 3,4-звеньев [4, 5]. Макромолекулы синтезированного полиизопрена содержат начальные трет-бутильные звенья и концевые хлорсодержащие звенья, образующиеся в результате реакции передачи растущей цепи на трет-бутилхлорид. С ростом мольного соотношения трет-бутилхлорида к $TiCl_4$ количество концевых хлорсодержащих звеньев в полиизопрене увеличивается, что позволяет регулировать адгезию синтезированного полимера к различным поверхностям.

Разработан новый способ определения кинетических параметров реакции катионной полимеризации изопрена под действием каталитической системы тетрагидрид титана–трет-бутилхлорид [6]. Метод основан на количественном расчете по данным ^{13}C ЯМР-спектров концентрации начальных трет-бутильных звеньев, связанных с макромолекулами изопрена, синтезированными при различной конверсии мономера. Последующая экстраполяция значений содержания трет-бутильных звеньев на нулевую конверсию мономера позволяет определить начальную концентрацию активных центров полимеризации. С использованием предложенной методики определены значения

констант скоростей роста цепи, которые находятся в интервале от 30 до 110 л/моль·мин в зависимости от условий полимеризации [6].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 17-43-630945).

Литература

1. Mildenberg R., Zander M., Collin G. Hydrocarbon Resins. Weinheim, VCH, 1997. 175 P.
2. Розенцвет В.А., Козлов В.Г., Монаков Ю.Б. Катионная полимеризация сопряженных диенов. Москва, Наука, 2011. 238 С.
3. Rozentsvet V.A., Kozlov V.G., Sablina N.A., Stotskaya O.A., Peruch F., Kostjuk S.V. Polymer Chemistry. 2017. V. 8. P. 926-935.
4. Rozentsvet V.A., Kozlov V.G., Korovina N.A., Stotskaya O.A., Gnezdilov O.I., Kostjuk S.V. Macromolecular Chemistry and Physics. 2016. V. 217. P. 1860-1867.
5. Rozentsvet V.A., Korovina N.A., Stotskaya O.A., Kuznetsova M.G., Peruch F., Kostjuk S.V. Journal Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry. 2016. V. 54. P. 2430-2442.
6. Розенцвет В.А., Козлов В.Г., Стоцкая О.А., Саблина Н.А., Иванова В.П., Толстой П.М. Известия АН: Серия Химическая. 2017. № 6. С. 1088-1093.

**ГИДРИРОВАНИЕ ИНДЕН-КУМАРОНОВЫХ СМОЛ
НА ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ**
Джабаров Э.Г.¹, Петрухина Н.Н.², Ривкина Т.В.¹, Максимов А.Л.^{2,3}
**INDENE-COUMARONE RESINS HYDROGENATION
OVER PALLADIUM CATALYSTS**

¹ *Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) имени И. М. Губкина,
Москва*

E-mail: dzhabarov.e@mail.ru

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

³ *Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва*

Частичное или полное гидрирование ненасыщенных полимеров открывает возможность получения материалов с новыми физико-химическими свойствами. Модификация непредельных полимеров путем каталитического гидрирования является эффективным способом получения эластомеров с высокой стабильностью к окислительной деструкции, устойчивости к свету, истиранию и сохранению высокой эластичности после температурного воздействия, что расширяет область их применения [1, 2].

Гидрирование нефтеполимерная является наиболее эффективным способом получения светлых смола. Наряду с улучшением цвета, увеличивается его стабильность при хранении НПС, снижается токсичность продукта, повышается термоокислительная стабильность [3]. Вместе с тем, при гидрировании НПС может происходить деструкция полимерных цепей, которая приведет к нежелательному снижению средней молекулярной массы и, соответственно, температуры размягчения. В связи с этим, актуально установление оптимальных условий и поиск активных катализаторов процесса гидрирования НПС.

Цель настоящей работы – оптимизация условий гидрирования инден-кумароновой НПС на палладиевых катализаторах.

Катализатор подбирался так, чтобы процесс гидрирования проходил при более низких температурах. Гидрирование НПС на традиционных сульфидных катализаторах гидрирования требует относительно высокой температуры (290-320°C), что сопряжено с деструкцией полимера. На платиновых и палладиевых катализаторах реакция гидрирования протекает уже при 180-230°C, поэтому данные каталитические системы весьма перспективны для гидрирования НПС. В качестве катализатора был выбран ПУ(РК-400), производимый на Редкинском катализаторном заводе.

В настоящей работе в качестве сырья использовали НПС, имеющую следующие характеристики: цвет по йодной шкале 800 мг I₂/100 см³, содержание ароматических

протонов по спектру ^1H ЯМР 69,49%, олефиновых – 0,97%, средневесовая молекулярная масса $M_w = 1412$, среднечисловая молекулярная масса $M_n = 450$, z-средняя молекулярная масса $M_z = 3920$.

Эксперименты проводили в стальном автоклаве емкостью 10 мл при интенсивном перемешивании. Варьировали температуру и давление. В автоклав загружали 30% раствор НПС в циклогексане, и катализатор в расчете 0,5% Pd на НПС. Катализатор содержит Pd 2% масс., носителем является активированный уголь. Длительность экспериментов составляла 7 ч. Автоклав заполняли водородом до заданного начального давления и нагревали до температуры реакции со скоростью 10 град./мин. Катализатор отделяли от раствора продукта центрифугированием, растворитель отгоняли в роторном испарителе при остаточном давлении 30 мм рт. ст. и температуре не выше 70°C.

Степень гидрирования определяли методом ^1H ЯМР. ^1H ЯМР спектры высокого разрешения получали на ЯМР спектрометре MSL-300 (Bruker) в растворах CDCl_3 при следующих условиях: частота 300,13 МГц; количество накоплений 40 при частотной развертке 8928 Гц (29,8 м.д.); температура 24°C; 90° импульс 3 мксек. Химические сдвиги считали от сигнала остаточных протонов хлороформа 7,27 м.д. по импульсной программе PAPS.PC с последующим Фурье-преобразованием. Степень гидрирования олефиновых и ароматических фрагментов вычисляли по формулам (1) и (2) [4,5]:

$$\eta_{ol} = 1 - \frac{S_{ol}^{prod}}{S_{ol}^{feed}} \cdot 100;$$

$$\eta_{ar} = 1 - \frac{S_{ar}^{prod}}{S_{ar}^{feed}} \cdot 100;$$

где η_{ol} , η_{ar} – степень гидрирования соответственно олефиновых и ароматических фрагментов, %; S_x^{prod} , S_x^{feed} – интегральная интенсивность сигнала в соответствующей области для продукта и сырья.

Был проведен первый цикл экспериментов, для определения оптимальной температуры процесса гидрирования. Исходя из данных анализа была построена зависимость степени гидрирования ароматической части смолы от температуры процесса.

Важно отметить, олефиновые фрагменты в данных условиях при всех температурах гидрируются полностью.

Результаты представлены на рисунке 1.

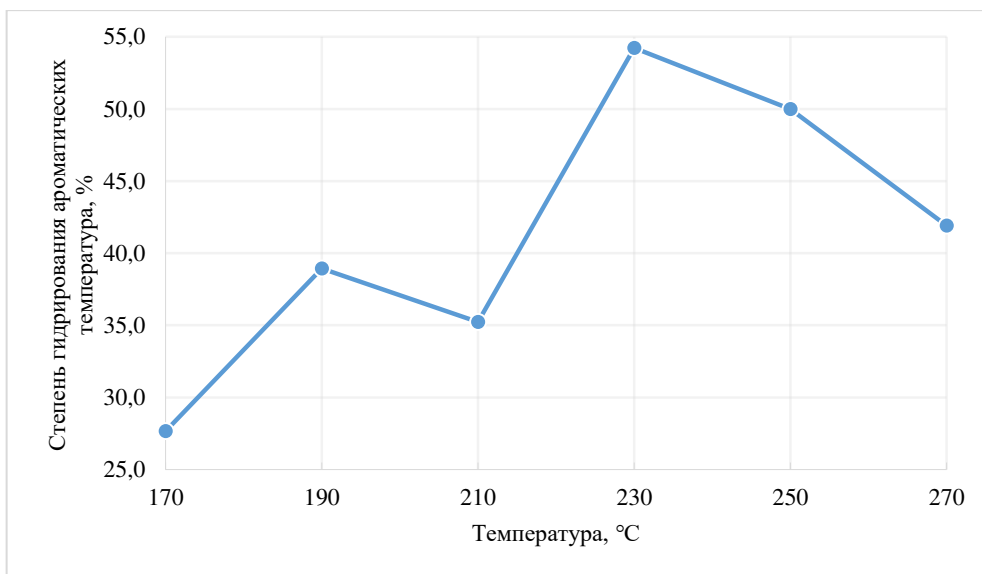


Рис. 1. Зависимость степени гидрирования ароматических соединений от температуры процесса

С повышением температуры гидрирования, возможно протекание реакций термодеструкции молекул НПС. Продукты реакции были проанализированы методом ГПХ, с целью определить среднюю молекулярную массу. На основе полученных результатов была построена зависимость средней молекулярной массы от температуры гидрирования (рис.2). Молекулярно-массовое распределение и среднюю ММ образцов определяли на гель-проникающем хроматографе Agilent PL-GPC 220, снабженном колонкой Styrogel HR 5E, в качестве элюента использовали тетрагидрофуран (ТГФ), скорость потока 1 мл/мин. Видно, что с повышением температуры выше 230°C средняя молекулярная масса НПС начинает снижаться.

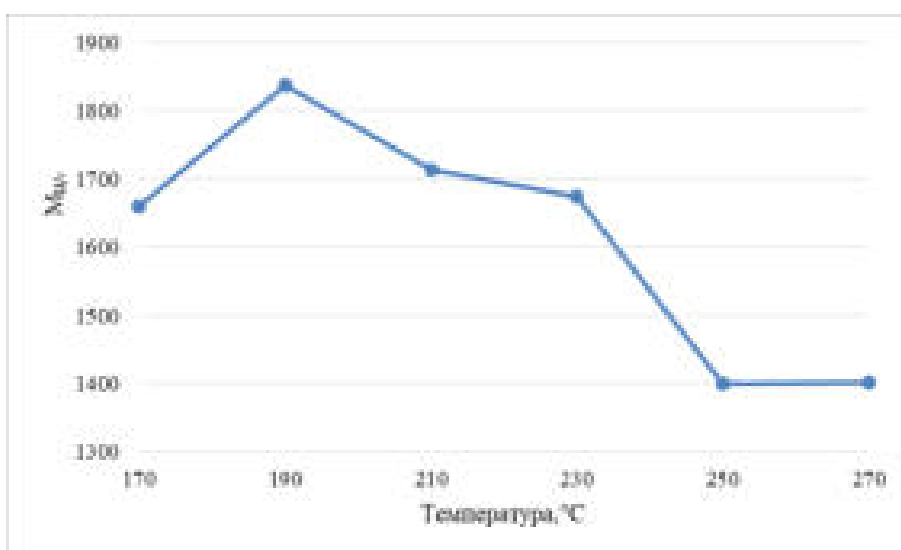


Рис. 2. Зависимость от средней молекулярной массы от температуры гидрирования

Можно сделать вывод, что оптимальной температурой гидрирования нефтеполимерной смолы на данном катализаторе является 230°C. Цвет НПС в данных условиях не изменяется. Дальнейшие эксперименты были проведены на оптимизацию давления, состава растворителя и катализатора.

Работа выполнена в ИНХС РАН (№79) в рамках Госзадания (тема 5).

Литература

1. Гумаров, А.Х. Модификация покрытий на основе хлорсульфированного полиэтилена нефтеполимерными смолами./А.Х. Гумаров, Р.М. Гарипов, О.В. Стоянов // Вестник Казанского технологического университета. 2011. № 9. С. 71-73.
2. Анисимов Б.Ю., Дыкман А.С., Имянитов Н.С., Поляков С.А. // Каучук и резина. 2007. № 2. С. 32.
3. Mildenberg R., Zander M., Collin G. Hydrocarbon Resins. – Weinheim, VCH Verlagsgesellschaft mbH, New York, VCH Publishers. Inc., 1997. 189 p.
4. Sae-Ma N., Praserttham P., Panpranot J., Chaemchuen S., Dokjamp S., Suriye K., Rempel G. L. Color Improvement of C9 Hydrocarbon Resin by Hydrogenation Over 2% Pd/c-Alumina Catalyst: Effect of Degree of Aromatic Rings Hydrogenation // Journal of Applied Polymer Science. 2010. Vol. 117. P. 2862–2869.
5. Ambros yon Holleben M.L., Silva S. M., Mauler R. S. Hydrogenation of styrene-butadiene rubber by hydrogen transfer from limonene // Polymer Bulletin. 1994. Vol. 33. P. 203-208.

**КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ Pd-КОМПЛЕКСОВ
С N-ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ КАРБЕНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ В
АДДИТИВНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ 5-ЭТИЛИДЕН-2-НОРБОРНЕНА**
**Возняк А.И., Бермешева Е.В., Беремешев М.В., Топчий М.А., Грибанов П.С.,
Асаченко А.Ф., Нечаев М.С.**

**CATALYST ACTIVITY OF Pd-COMPLEXES WITH N-HETEROCYCLIC
CARBENUM LIGANDS IN ADDITIVE POLYMERIZATION OF 5-ETHYLIDENE-2-
NORBORNEN**

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

Аддитивные полинорборнены, в отличие от полимеров, полученных с использованием метатезиса, являются более термически и химически стойкими, поскольку не содержат ненасыщенных связей в основной цепи. Синтез аддитивных полинорборненов с реакционноспособными заместителями позволяет путем их модификации получать новые материалы, обладающие рядом ценных прикладных свойств, определяемые природой вводимых заместителей и проводимых полимераналогичных превращений (например, высокой и селективной газопроницаемостью при введении кремнийорганических фрагментов с помощью реакции гидросилилирования).

Однако вовлечение бифункциональных производных норборнена в аддитивную полимеризацию с участием только эндоциклической (норборненовой) двойной связи изучено мало, поскольку данный тип полимеризации более чувствителен к наличию заместителей, чем метатезисная полимеризация

5-Этилиден-2-норборнен (ЭНБ) является промышленно-производимым производным норборнена (рис. 1), поэтому он был выбран в качестве модельного мономера для изучения каталитической активности ряда Pd-комплексов с N-гетероциклическим карбеновым лигандом (рис. 2). Ранее, для аддитивной полимеризации ЭНБ были опробованы Ni- [1], Pd- [2-4] и Ti- [5-7] содержащие каталитические системы. Однако, в ряде случаев структура получаемых полимерных продуктов, согласно данным ЯМР-спектроскопии, не полностью соответствовала предполагаемому строению аддитивного поли(5-этилиден-2-норборнена).

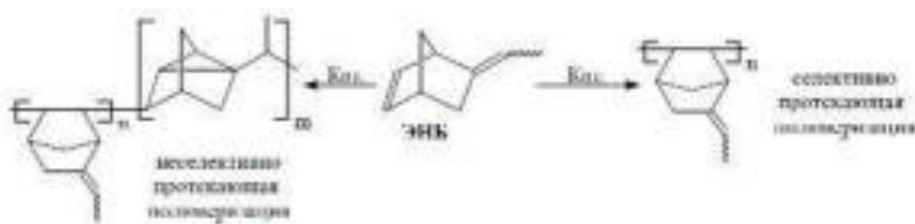


Рис. 1. Схемы полимеризации ЭНБ

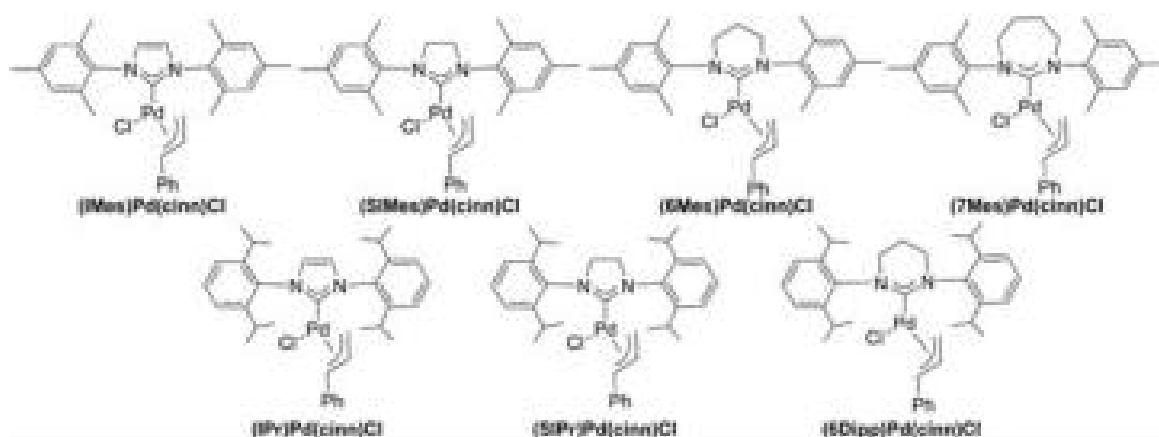


Рис. 2. Строение исследуемых Pd-комплексов

Предложенные каталитические системы на основе Pd-комплексов с N-гетероциклическим карбеновым лигандом, активированные $\text{Na}^+[\text{B}(3,5\text{-(CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)_4]^-$ (NaBARF), обеспечивают селективное протекание аддитивной полимеризации ЭНБ, что подтверждено данными ЯМР- и ИК-спектроскопии, и позволяют вовлекать ЭНБ при существенно более низких концентрациях катализатора в реакционной смеси.

В данной работе было исследовано влияние размера цикла N-гетероциклического карбенового лиганда на каталитическую активность Pd-комплексов (рис. 3), проведено сравнение активности Pd-комплексов с ненасыщенными (имидазолиевыми) карбеновыми лигандами и аналогичных комплексов, содержащих насыщенные (4,5-дигидроимидазолиевые) карбеновые лиганды (рис. 4), а также изучено влияние природы заместителей при атомах азота в лиганде (рис.5) на каталитическую активность Pd-комплексов.

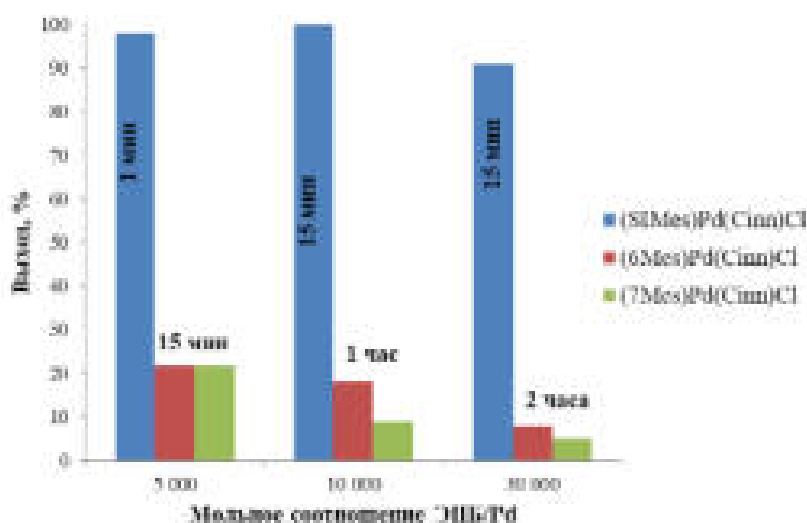


Рис. 3. Выход полимера в зависимости от размера гетероцикла N-гетероциклического Pd-комплекса

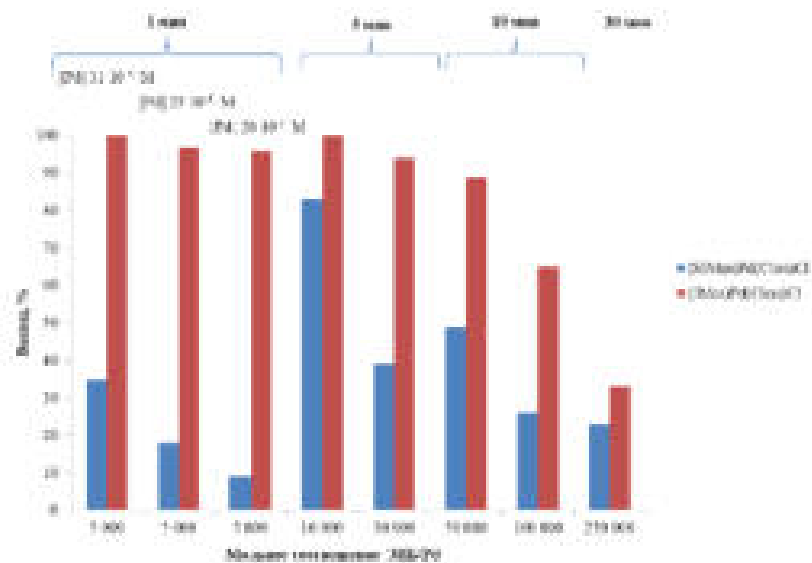


Рис. 4. Выход полимера в зависимости от природы гетероцикла (насыщенный/ненасыщенный) N-гетероциклического Pd-комплекса

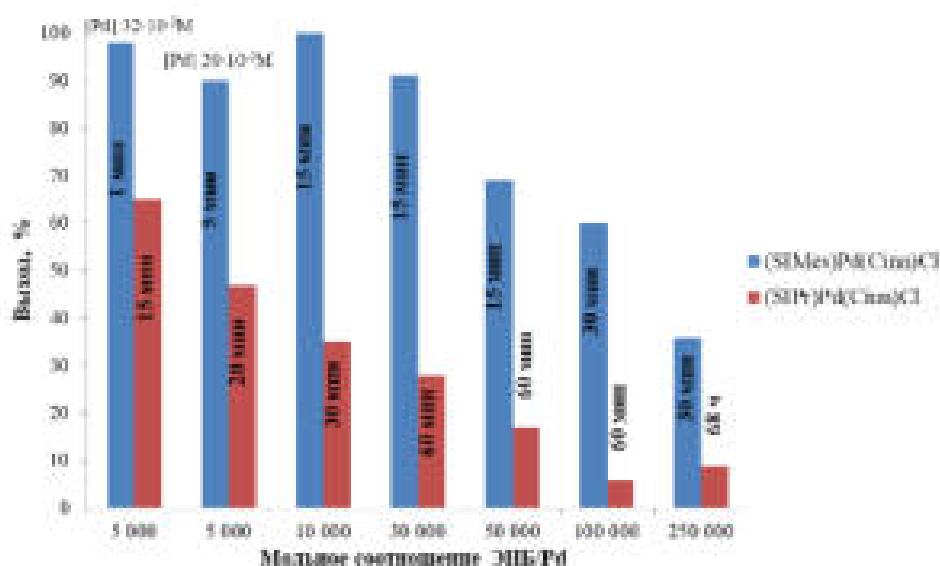


Рис. 5. Выход полимера в зависимости от природы заместителя при атомах азота в карбеновом лиганде

Оказалось, что с увеличением размера гетероцикла от пяти- до семичленного резко падает выход полимера. Это может быть связано с увеличением стерических препятствий для координации производного норборнена и размещения мономерных звеньев растущей полимерной цепи при Pd-центре, а также с увеличением донорных свойств лиганда. Стерическими препятствиями возможно также объясняется меньший выход полимера при использовании катализаторов, содержащих 2,6-ди-изо-пропилфенильные заместители при атомах азота.

Активность Pd-комплексов с ненасыщенными (имидазольевыми) карбеновыми лигандами несколько превышает каталитическую активность аналогичных комплексов, содержащих насыщенные (4,5-дигидроимидазольевые) карбеновые лиганды, что может быть связано с более оптимальными электронодонорными свойствами имидазольевых карбенов.

Таким образом, можно заключить, что активность рассматриваемых Pd-комплексов повышается с уменьшением донорных свойств N-гетероциклических карбеновых лигандов (уменьшаются в ряду 7>6>5>ненасыщенные пятичленные гетероциклические карбены) и снижением стерической нагрузки, создаваемой как арильными заместителями при атомах азота, так и за счет изменения размера гетероцикла.

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (грант РФФ № 17-19-01595).

Литература

1. Bermeshev M.V., Bulgakov B.A., Genaev A.M., Kostina J.V., Bondarenko G.N., Finkelshtein E.S. *Macromolecules*. 2014. Vol. 47. P. 5470.
2. Hennis A.D., Polley J.D., Long G.S., Sen A., Yandulov D., Lipian J., et al. *Organometallics*. 2001. Vol. 20. P. 2802.
3. Blank F., Vieth J.K., Ruiz J., Rodríguez V., Janiak C. *J Organomet Chem*. 2011. Vol. 696. P. 473.
4. Wang L., Wang X., Yang M., Wang Y., Li L., Liu B., et al. *Macromolecular Research*. 2011. Vol. 19. P. 1071.
5. Li J., Gao W., Wu Q., Li H., Mu Y. *J Organomet Chem*. 2011. Vol. 696. P. 2499.
6. Li H., Li J., Zhang Y., Mu Y. *Polymer*. 2008. Vol. 49. P. 2839.
7. Hasan T., Ikeda T., Shiono T. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*. 2007. Vol. 45 P. 4581.

**ОДНОСТАДИЙНЫЙ СЕЛЕКТИВНЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА экзо-
ПРОИЗВОДНЫХ НОРБОРНЕНОВ. АДДИТИВНАЯ И МЕТАТЕЗИСНАЯ
ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПОЛУЧЕННЫХ МОНОМЕРОВ**
Гусева М.А.^{1,2}, Бермешев М.В.¹, Финкельштейн Е.Ш.¹
**ONE-STEP SELECTIVE SYNTHESIS OF EXO-DERIVATIVES OF
NORBORNENES. ADDITION AND METATHESIS POLYMERIZATION OF
PRODUCED MONOMERS**

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

² *Московский технологический университет, институт тонких химических технологий
им. М.В. Ломоносова*

E-mail: m.guseva@ips.ac.ru

В настоящее время известно большое количество селективнопроницаемых стеклообразных полимеров, однако поиск новых материалов для мембранных технологий активно продолжается в нашей стране и за рубежом. Движущей силой подобных исследований являются значительный рост рынка мембранных технологий и необходимость устранения недостатков существующих полимерных мембран, не обладающих всей полнотой требующихся эксплуатационных характеристик, например, высокой и селективной проницаемостью, не изменяющейся в процессе длительной эксплуатации. За последние 15 лет было синтезировано несколько новых классов стеклообразных высокопроницаемых полимеров для мембранного газоразделения, такие как полимеры с внутренней микропористостью [1], термически-перегруппированные полимеры [2], поли(диарилацетилены) [3], триметилсиллил-содержащие полинорборнены [4-5] и др. Высокая газопроницаемость этих полимеров обусловлена их микропористой структурой и наличием большого свободного объема. В то же время наличие большой доли свободного объема в этих полимерах также приводило к их быстрому «старению» во времени по различным механизмам (сорбция, релаксация полимерных цепей и др.) и, как следствие, к существенному снижению коэффициентов газопроницаемости. Поэтому перспективным и интересным представляется синтез полимеров нового типа, не обладающих большим сводным объемом и, соответственно, не склонных к быстрому старению во времени. Наши предварительные исследования, а также анализ литературных данных позволяют сделать вывод, что одним из подходов к созданию полимеров такого рода может быть введение гибких силоксановых фрагментов в боковые заместители стеклообразных полимеров. В отличие от других классов высокопроницаемых стеклообразных полимеров, в данном случае высокая и селективная газопроницаемость будет определяться не формированием в полимере элементов свободного объема и микропористой структуры, склонной к изменению во времени, а наличием гибких силоксановых фрагментов в боковых заместителях,

способствующих массопереносу через полимерную мембрану. Такие полимеры будут сочетать в себе одновременно свойства, характерные как для стеклообразных полимеров, так и для каучуков (например: хорошие механические свойства, присущие стеклообразным полимерам; высокая проницаемость и селективность разделения углеводородов (СН₄-С₄Н₁₀), контролируемая растворимостью, обусловленная наличием гибких силоксановых заместителей). В данной работе мы попытались синтезировать такие полимеры на основе производных норборнена. Выбор именно норборненов в качестве исходных мономеров для получения полимеров обусловлен препаративной доступностью их синтеза, возможностью проведения эффективного и систематического макромолекулярного дизайна на их основе, а также уникальной способностью норборненов полимеризоваться по нескольким направлениям, приводя к высокомолекулярным продуктам с разным строением основной цепи и свойствами [6-8]. Предложенный нами подход к синтезу полинорборненов с силоксановыми фрагментами в боковых заместителях является более простым, включает всего две стадии (синтез норборнена и его полимеризацию) и, на наш взгляд, более привлекательным (Схемы 1, 2).

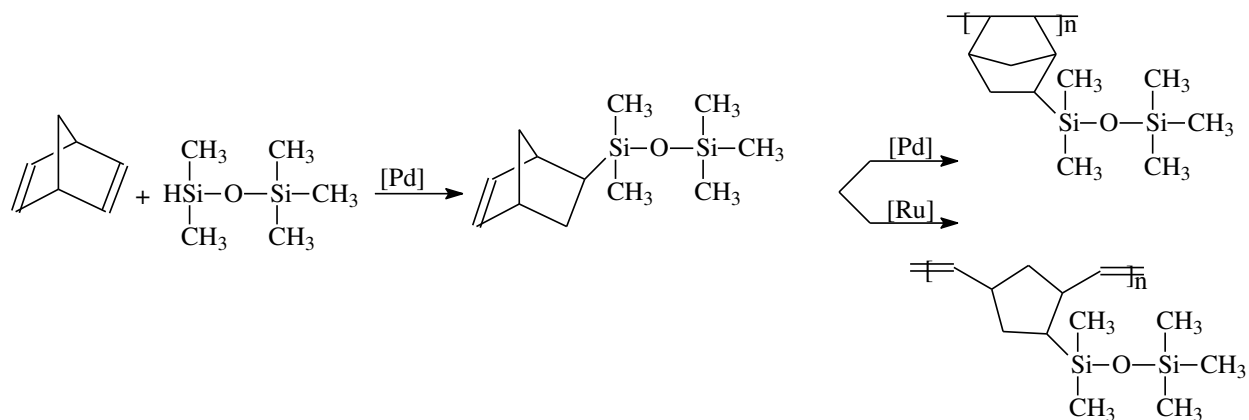


Схема 1. Синтез 1-(норборн-5-ен-2-ил)-1,1,3,3,3-пентаметилдисилоксана и его полимеризация

Желаемые мономеры были получены с использованием реакции гидросилилирования норборнадиена-2,5 соответствующим силаном (Схемы 1, 2). Эта реакция оказалась селективной и приводила к образованию требуемых мономеров с хорошими выходами.

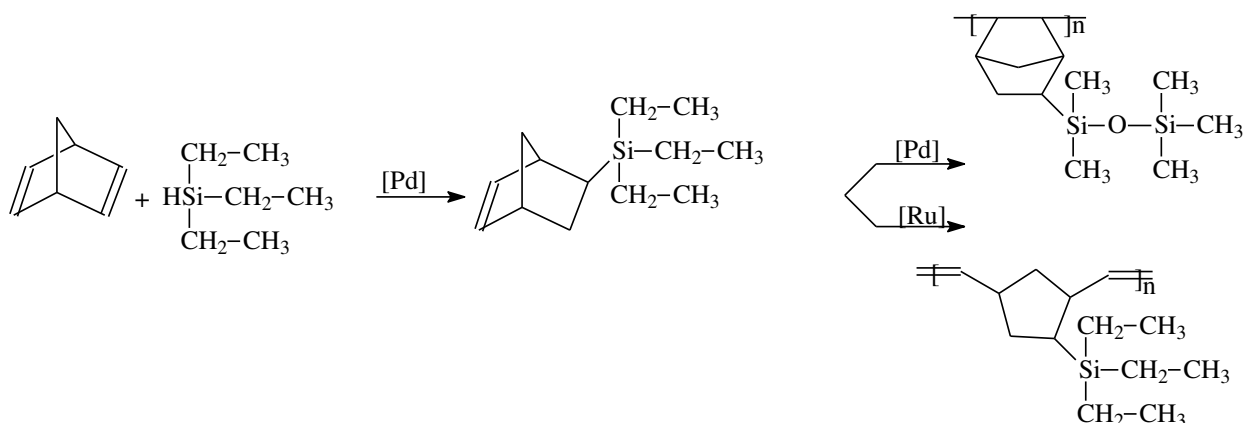


Схема 2. Синтез 5-триэтилсиллилнорборнена-2 и его полимеризация

Полученные мономеры были выделены в индивидуальном виде и охарактеризованы ¹H, ¹³C и ²⁹Si-ЯМР спектроскопией. Все полученные мономеры удалось успешно вовлечь в полимеризацию. Аддитивная и метатезисная полимеризация этих мономеров приводила к образованию высокомолекулярных продуктов с 35-85% выходами. В работе предполагается также обсудить свойства полученных полимеров.

Литература

1. Budd P.M., Ghanem B.S., Makhseed S., Mc Keown N.B., Msayib K.J., Tattershall C.E. Polymers of intrinsic microporosity (PIMs): robust, solution-processable, organic nanoporous materials. *Chem Commun* 2004:230-1.
2. Kim S., Lee Y.M. Rigid and microporous polymers for gas separation membranes. *Prog Polym Sci* 2015;43:1-32.
3. Masuda T., Sanda F. Polymerization of Substituted Acetylenes. *Handbook of Metathesis: Wiley-VCH Verlag GmbH; 2008. P. 375-406.*
4. Chapala P.P., Bermeshev M.V., Starannikova L.E., Belov N.A., Ryzhikh V.E., Shantarovich V.P., et al. A Novel, Highly Gas-Permeable Polymer Representing a New Class of Silicon-Containing Polynorbornens As Efficient Membrane Materials. *Macromolecules* 2015;48:8055-61.
5. Chapala P.P., Bermeshev M.B., Starannikova L., Shantarovich V., Gavrilova N., Lakhtin V., et al. Synthesis and Gas-Transport Properties of Novel Copolymers Based on Tricyclononenes Containing One and Three Me₃Si-Groups. *Macromol Chem Phys* 2017;218:1600385.

6. Finkelshtein E., Gringolts M., Bermeshev M.B., Chapala P.P., Rogan Y. Polynorbornenes. Membrane Materials for Gas and Vapor Separation: John Wiley & Sons, Ltd; 2017. p. 143-221.
7. Blank F., Janiak C. Metal catalysts for the vinyl/addition polymerization of norbornene. Coord Chem Rev 2009;253:827-61.
8. Finkelshtein E.S., Bermeshev M.V., Gringolts M.L., Starannikova L.E., Yampolskii Y.P. Substituted polynorbornenes as promising materials for gas separation membranes. Russ Chem Rev 2011;80:341.

ГОМОПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ НОРБОРНАДИЕНА, ЕГО ДИМЕРА И ТРИМЕРА: СИНТЕЗ И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА

**Алентьев Д.А.¹, Джапаридзе Д.М.¹, Бермешев М.В.¹, Шантарович В.П.²,
Бекешев В.Г.², Асаченко А.Ф.¹, Топчий М.А.¹, Грибанов П.С.¹, Нечаев М.С.¹**
**НОМОПOLYMERS BASED ON NORBORNADIENE, ITS DIMER AND TRIMER:
 SYNTHESIS AND SORPTION PROPERTIES**

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

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

² *Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва*

Мономеры норборненового ряда обладают возможностями полимеризации по различным схемам: метатезисной и аддитивной. Бифункциональные (содержащие две способные к полимеризации двойные связи) норборнены являются потенциальными мономерами для создания сшитых микропористых полимеров, обладающих большой удельной поверхностью. Микропористые полимеры (например, высокосшитый полистирол, PIM-1 и т.д.) могут быть использованы в качестве материалов для хранения газов (например, водорода), либо для мембранного газоразделения [1-4].

В данной работе рассмотрен ряд бифункциональных норборненов различной длины (норборнадиен, его димер и тример) как мономеров для аддитивной и метатезисной полимеризации. Эти мономеры различаются расстоянием между двойными связями и, в связи с этим, полимеры на их основе могут обладать различными свойствами. Полимеры на основе этих соединений были получены по различным схемам. Метатезисную полимеризацию осуществляли в присутствии катализатора Граббса первого поколения, аддитивную полимеризацию – под действием каталитических систем на основе комплексов палладия и никеля (схема 1).

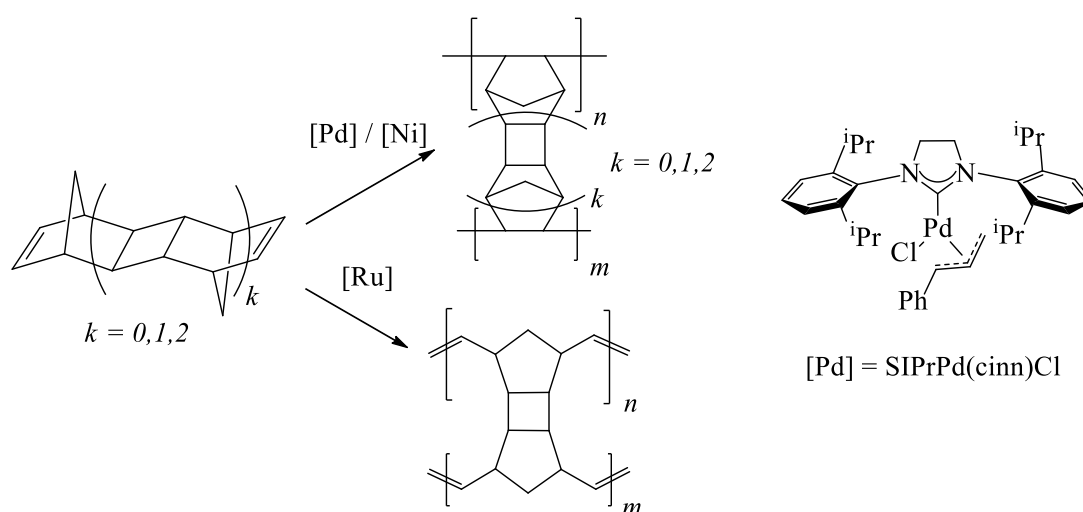


Схема 1. Метатезисная и аддитивная полимеризация производных норборнадиена-2,5.

Синтезированные метатезисные полимеры обладают низкой удельной поверхностью. Полимеры, полученные по аддитивной схеме, обладают существенно более высокой удельной поверхностью: по данным низкотемпературной адсорбции-десорбции азота – вплоть до 800 м²/г. Значения удельной поверхности полимеров увеличивались в ряду исходных мономеров норборнадиен < димер < тример, что коррелирует с расстоянием между двойными связями. В зависимости от условий полимеризации (использование катализатора на основе Ni или Pd, концентрация мономера) образовывались полимеры с различной удельной поверхностью.

Показано, что аддитивные полимеры, полученные в данной работе, содержат двойные связи: по данным твердотельной ЯМР-спектроскопии, их количество сопоставимо с количеством мономерных звеньев, что говорит о невысокой степени сшивки. В данной работе также был исследован полимер, полученный в результате гидрирования аддитивного полимера на основе димера норборнадиена; показано, что в результате гидрирования сорбционные свойства изменяются.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (грант № 17-19-01595).

Литература

1. McKeown N. B., Budd P. M. Chem. Soc. Rev. 2006. Vol. 35. P. 675.
2. Tsyurupa M. P., Davankov V. A. Reactive and Functional Polymers. 2006. Vol. 66. P. 768.
3. Germain J., Hradil J., Fréchet J. M. J., et al. Chem. Mater. 2006. Vol. 18. P. 4430.
4. Budd P. M., Ghanem B. S., Makhseed S., et al. Chem. Commun. 2004. Vol. P. 230.

РЕГУЛИРОВАНИЕ ГАЗОТРАНСПОРТНЫХ СВОЙСТВ
ПОЛИНОРБОРНЕНОВ ПУТЕМ ПОСТ-ПОЛИМЕРИЗАЦИОННОЙ
МОДИФИКАЦИИ ДВОЙНЫХ СВЯЗЕЙ ОСНОВНОЙ ЦЕПИ

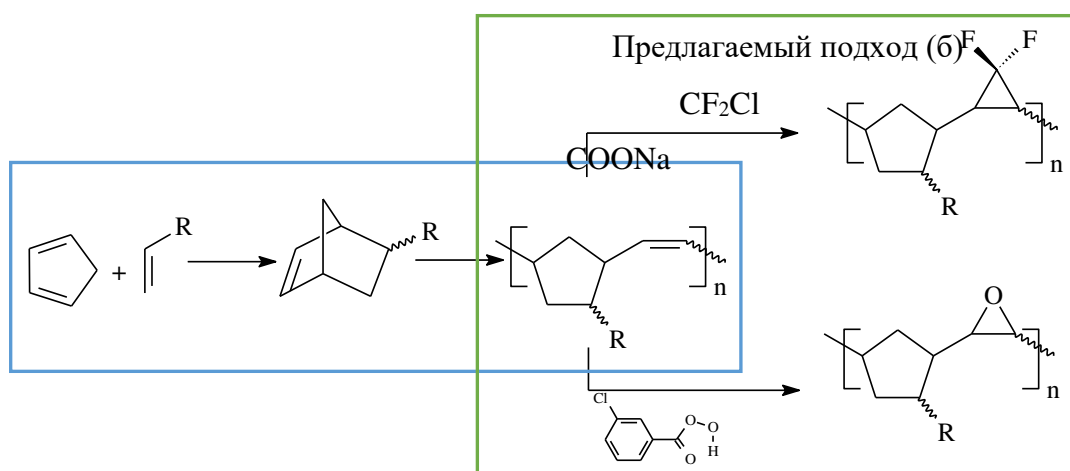
Моронцев А.А., Жигарев В.А., Рябинская К.С., Никифоров Р.Ю, Белов Н.А.,
Филатова М.П., Грингольд М.Л.,

REGULATION OF POLYNORBORNENES GAS-TRANSPORT PROPERTIES BY
POST-POLYMERIZATION MODIFICATION OF BACKBONE DOUBLE BONDS

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

E-mail: morontsev@ips.ac.ru

Полиноборнены – перспективные материалы для мембранного газоразделения [1]. Изменяя структуру элементарного звена, можно регулировать их газотранспортные характеристики. Традиционный подход для получения полиноборненов с желаемыми свойствами заключается в синтезе мономера с требуемым заместителем и последующей его полимеризацией (схема 1а). Так, было показано, что введение в боковую цепь полиноборненов триметилсилильной группы или фторсодержащего заместителя повышает их газопроницаемость [1]. Полимеризация норборненов по схеме метатезиса позволяет сохранить в основной цепи двойные связи и в дальнейшем проводить их модификацию. Нами предложен новый подход к регулированию газоразделительных и других свойств метатезисных полиноборненов путем модификации двойных связей основной цепи эпексидированием и гем-дифторциклопропанированием (схема 1б). В результате получены полимеры, которые не могут быть синтезированы другими методами.



где R = H (полиноборнен), R = SiMe₃ (поли(5-триметилсилил-2-норборнен)).

Схема 1. Получение метатезисных полиноборненов (а) и их дальнейшее эпексидирование и дифторциклопропанирование (б)

Показано, что эпексидирование двойных связей полинорборненов – достаточно простой метод модификации основной цепи, который позволяет повысить окислительную устойчивость полимера и сохранить возможность проведения дальнейшей модификации. Дифторциклопропанирование (ДФЦ) позволяет ввести в основную цепь полинорборненов фторсодержащий заместитель, улучшающий газопроницаемость, а также получить полинорборнены содержащие в элементарном звене как фтор, так и триметилсилильную группу, что позволяет оценить их совместное влияние.

Исходные полинорборнен (ПНБ) и поли(5-триметилсилил-2-норборнен) (ПНБSi) были синтезированы по схеме метатезиса с раскрытием цикла из норборнена и 5-триметилсилил-2-норборнена, соответственно, под действием катализатора Граббса первого поколения (Gr-1), $(\text{PCy}_3)_2\text{Cl}_2\text{Ru}=\text{CHPh}$.

Полимераналогичные реакции часто сопровождаются побочными процессами деструкции полимера, что снижает его пленкообразующие свойства. Для предотвращения этого, эпексидирование было выполнено с помощью мягкого эпексидирующего агента - диметилдиоксирана, который оказался малоэффективным для модификации транс-двойных связей в ПНБ [2]. Более эффективным эпексидирующим агентом оказалась коммерчески доступная мета-хлорпербензойная кислота. С помощью ^1H ЯМР мониторинга изучена кинетика эпексидирования полинорборненов в хлороформе и толуоле. Обнаружено протекание побочных реакций дегградации полинорборненов в ходе эпексидирования. Подобраны условия исчерпывающего эпексидирования двойных связей в полинорборненах при сохранении высокой молекулярной массы полимеров путем проведения реакции в среде толуола в присутствии ингибитора окисления. Впервые получены эпексидированные высокомолекулярные полинорборнен и поли(5-триметилсилил-2-норборнен) с практически полной конверсией двойных связей, хорошими пленкообразующими свойствами и устойчивостью к кислороду воздуха. Показано, что эпексидирование изменяет физико-химические и газоразделительные свойства полимеров: повышает температуру стеклования примерно на 20°C , снижает газопроницаемость и значительно повышает селективность газоразделения. В результате эпексидирования ПНБ селективность газоразделения, например для пары газов H_2/CH_4 возрастает от 25 до 97 [3].

Разработана методика гем-дифторциклопропанирования (ДФЦ) ПНБ и ПНБSi под действием дифторкарбена, образующегося в результате термолиза

хлордифторацетата натрия в среде метилбензоата при 185°C. Впервые получен высокомолекулярный дифторциклопропанированный полинорборнен (ДФЦ-ПНБ), не содержащий двойных связей, а также полинорборнен с кремний и фторсодержащими заместителями в элементарном звене (ДФЦ-ПНБSi), содержащий 16% двойных связей [4]. Дифторциклопропанирование повышает температуру стеклования примерно на 40°C относительно исходных полимеров. Коэффициенты газопроницаемости модифицированных полимеров возрастают примерно в 1,5 раза при сохранении селективности газоразделения.

Для определения совместного влияния эпоксидных и дифторциклопропановых фрагментов на газопроницаемость был синтезирован новый полинорборнен, содержащий дифторциклопропановые и оксиановые фрагменты в основной цепи. Синтез осуществлен последовательным частичным дифторциклопропанированием полинорборнена с получением ДФЦ-ПНБ, содержащего 17% двойных связей, которые затем были подвергнуты эпоксидированию (схема 2). Впервые обнаружено, что такой тип «двойной модификации» позволяет увеличить как газопроницаемость, так и селективность газоразделения полинорборнена.

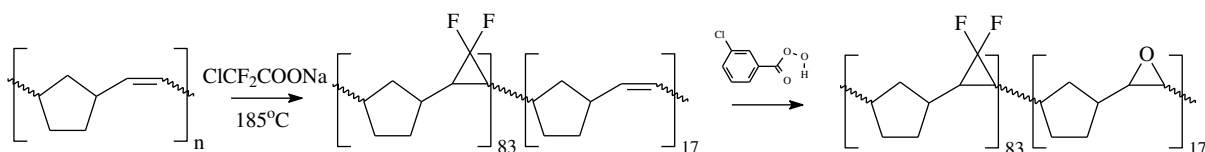


Схема 2. Синтез полинорборнена, содержащего дифторциклопропановый и оксиановый фрагменты в основной цепи

Неполная конверсия двойных связей основной цепи ПНБSi, вероятно, связана с экранирующим влиянием объемной триметилсилильной группы. Для отдаления кремнийсодержащего заместителя был синтезирован и полимеризован по схеме метатезиса под действием Gr-1 новый мономер 4,4-диметил-4-силатрицикло[5.2.1.0^{2,6}]дец-8-ен. Строение мономера и полимера подтверждено данными ¹H, ¹³C, ²⁹Si ЯМР, включая двумерные спектры ¹H-¹H COSY, ¹H-¹³C HMQC. Дифторциклопропанирование полученного полимера прошло с полной конверсией двойных связей. Были измерены коэффициенты газопроницаемости исходного и модифицированного полимеров. Исходный полимер продемонстрировал газопроницаемость выше, чем незамещенный ПНБ, но ниже чем ПНБSi. ДФЦ привело к повышению его газопроницаемости примерно в 1,5 раза. Температура стеклования повысилась примерно на 60°C.

Выводы:

1. Разработан новый подход к регулированию газоразделительных и других свойств полинорборненов путем постполимеризационной модификации двойных связей основной цепи эпексидированием и гем-дифторциклопропанированием.

2. Впервые синтезированы высокомолекулярные эпексидированные ПНБ и ПНБSi. Измерены их коэффициенты газопроницаемости и селективность разделения простых газов. Показано, что эпексидирование полинорборненов значительно повышает селективность газоразделения.

3. Осуществлено гем-дифторциклопропанирование полинорборнена с полной конверсией двойных связей, получен высокомолекулярный ДФЦ-ПНБ. Показано, что дифторциклопропанирование повышает газопроницаемость полинорборнена в 1,5 раза при сохранении селективности газоразделения.

4. Впервые синтезирован полинорборнен с триметилсилильной группой и фторсодержащим заместителем в элементарном звене (ДФЦ-ПНБSi). Показано, что совместное присутствие указанных заместителей приводит к повышению газопроницаемости, например по O₂ от 2.3 Баррер (ПНБ) до 44 Баррер (ДФЦ-ПНБSi).

5. Введение в основную цепь ПНБ одновременно дифторциклопропанового и оксиранового фрагментов позволяет увеличить как проницаемость, так и селективность газоразделения полимера, а также повышает его окислительную устойчивость.

6. Показано, что отдаление объемного кремнийсодержащего заместителя от двойной связи основной цепи позволяет проводить исчерпывающую модификацию кратных связей.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИХХС РАН.

Литература

1. Finkelshtein E. Sh., Bermeshev M. V., Gringolts M. L., Starannikova L. E., Yampolskii Yu. P. Russ.Chem.Rev. 2011. Vol. 80. P. 341.
2. Morontsev A. A., Gringolts M. L., Filatova M. P., Finkelshtein E. Sh., Polym. Sci., Ser. B., 2016. Vol. 58. P. 695.
3. Belov N. A., Gringolts M. L., Morontsev A. A., Starannikova L. E., Yampolskii Yu. P., and Finkelstein E. Sh., Polym. Sci., Ser. B., 2017. Vol. 59. P. 560.
4. Morontsev A.A., Zhigarev V.A., Belov N.A, Gringolts M.L., et al., Eur. Polym. J., 2018. Vol. 99. P. 340.

**ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНЫХ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТИ
АЛЮМООКСИДНОГО НОСИТЕЛЯ НА ПРОЦЕСС ФОРМИРОВАНИЯ
ЧАСТИЦ ПАЛЛАДИЯ**

Борецкая А.В.¹, Ильясов И.Р.¹, Ламберов А.А.¹

**EFFECT OF SURFACE ACID PROPERTIES OF THE ALUMINA SUPPORT ON
THE FORMATION OF PALLADIUM PARTICLES**

Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казанский (Приволжский) федеральный университет

E-mail: ger-avg91@mail.ru

Эффективность работы гетерогенных катализаторов определяется свойствами нанесённых частиц металла. Известно, что формирование зарядового состояния и геометрических свойств активного компонента происходит в результате взаимодействия прекурсора с кислотно-основными центрами носителя на стадии пропитки и предобработки катализатора [1], [2], [3], [4], [5], [6]. Поэтому кислотные свойства алюмооксидного носителя оказывают непосредственное влияние на электронные и структурные свойства активного компонента.

Целью данной работы являлось исследование влияния кислотных свойств оксида алюминия на трансформацию прекурсора палладия и свойств частиц металла в процессе синтеза катализатора. В данной работе синтезированы носители γ - Al_2O_3 , обладающие различной кислотностью. Для варьирования концентрации кислотных центров носителя в данной работе был выбран метод химического модифицирования псевдобемита (фирмы «Sasol», марки «Pural SB») кислотными добавками: уксусной кислотой, фторидом аммония, гидроксидом натрия и нитратом цезия.

Исследование полученных оксидов алюминия с помощью метода низкотемпературной адсорбции азота показало, что введение кислотных и основных добавок не приводит к изменению геометрии пор. Для образцов, модифицированных кислотными добавками, наблюдается увеличение удельной поверхности. Введение основных добавок сопровождается разнонаправленным изменением удельной поверхности оксидов алюминия.

Степень влияния модификаторов на кислотные свойства алюмооксидного носителя определяли методом температурно-программируемой десорбции аммиака. Были получены кривые десорбции аммиака с поверхности образцов оксидов алюминия с разбиением каждой кривой на гауссовы составляющие, которые соответствуют типам кислотных центров, отличающихся по силе [7]. Отличием кривых является температурный интервал десорбции аммиака. Для немодифицированного оксида алюминия выделение аммиака протекает в области температур от 50-600 °С, что

соответствует содержанию 820 мкмоль/г кислотных центров. При этом количество сильных и очень сильных центров равно 304 и 149 мкмоль/г, соответственно. Использование кислотных модификаторов приводит к смещению кривой десорбции аммиака в высокотемпературную область, что обусловлено формированием новых очень сильных кислотных центров. Введение основных соединений в состав оксидов алюминия, напротив, уменьшает температурный диапазон кривых десорбций аммиака и способствует исчезновению высокотемпературного пика, соответствующего очень сильным кислотным центрам.

Нанесение исходного комплекса палладия на поверхность оксидов алюминия с разной кислотностью сопровождается формированием различных по прочности связывания промежуточных соединений палладия с кислотными центрами носителей. Это подтверждают результаты термопрограммированного восстановления катализаторов в токе водорода.

Последующее хемосорбционное титрование полученных катализаторов показало, что значения поглощенного СО близки для всех катализаторов. Только для катализатора, синтезированного на носителе, модифицированном уксусной кислотой, отмечается значительное увеличение дисперсности частиц палладия до 95 %.

Электронное состояние частиц палладия на поверхности алюмооксидных носителей исследовали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Анализ спектров РФЭС показал, что для катализатора на немодифицированном носителе отмечаются две формы палладиевых частиц, Pd^0 и Pd^{2+} , в количестве 64 % и 36 %, соответственно. Нанесение прекурсора на носители, модифицированные атомами натрия и цезия, приводит к увеличению доли металлического палладия до 91 и 100 %, соответственно. Введение в состав катализатора кислотных модификаторов, напротив, сопровождается, ростом количества окисленных частиц палладия. Для образцов «КТ-Ас» и «КТ-Ф» их концентрация достигает 75 и 70 %, соответственно.

Согласно данным просвечивающей электронной микроскопии для всех нанесённых образцов, кроме «КТ-Ас», наблюдается кристаллическая фаза палладия с межплоскостными расстояниями, соответствующими Pd (111). Для катализатора на основе носителя, модифицированного уксусной кислотой, не отмечается наличие кристаллической фазы. Частицы палладия, вероятно, находятся в атомарно-дисперсном состоянии с возможным включением в дефектные участки поверхности носителя [8].

Испытания катализаторов проводили в реакции гидрирования 1,3-бутадиена при 35 °С и атмосферном давлении. Катализатор, синтезированный с использованием

немодифицированного носителя, обладает конверсией бутадиена-1,3 до 48 % и селективностью по целевому компоненту (бутен-1) – 35,3 %. Образцы на основе оксидов алюминия, модифицированных основными добавками, характеризуются более высокой конверсией 1,3-бутадиена до 74 %. Системы, на основе носителей с высокой концентрацией кислотных центров, «КТ-Ас» и «КТ-Ф», обладают низкими значениями конверсии и TOF («частота оборотов»). Это обусловлено более сильной хемосорбцией диена с поверхностными атомами палладия Pd²⁺, обладающих низкой электронной плотностью [9].

Работа выполнена за счет средств субсидии, выделенной в рамках государственной поддержки Казанского (Приволжского) федерального университета в целях повышения его конкурентоспособности среди ведущих мировых научно-образовательных центров.

Литература

1. B. Shelimov, J. Lehman, J.F. Lambert, M. Che, B. Didillon, Bull. Soc. Chim. Fr. 133 (1996) 617.
2. A. Goguet, D. Schweich, J.P. Candy, J. Catal. 220 (2003) 280.
3. M. Vaarkamp, J.T. Miller, F.S. Modica, D.C. Koningsberger, J. Catal. 163 (1996) 294.
4. D.C. Koningsberger, M.K. Oudenhuijzen, J. de Graaf, J.A. van Bokhoven, D.E. Ramaker, J. Catal. 216 (2003) 178.
5. A.Y. Stakheev, L.M. Kustov, Appl. Catal. 188 (1999) 3.
6. June-Cheng Chang, Tse-Chuan Chou. Appl. Catal. A. 156 (1997) 193-205.
7. Кубасов А.А., Китаев Л.Е., Ющенко В.В., Тихий Я.В. Вестн. Моск. Ун-та, Сер. 2, Химия, 2005, Т. 46, № 4.
8. Иванова А.С., Корнеева Е.В., Славинская Е.М., Зюзин Д.А. и др. Кинетика и катализ, 2014, Том 55, №6, с. 767-782.
9. B. Tardy, C. Noura, C. Leclercq, J.C. Bertolini, A. Hoareau, M. Treilleux, J. P. Faure and G. Nihoul, J. Catal., 1991, 129, 1.

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ La_2O_3 С NH_4F **Осипов А.Р.¹, Борисов В.А.^{1,2}, Понятова С.С.¹, Богданова А.О.³,****Адеева Л.Н.³, Шляпин Д.А.²****REACTION OF LANTANUM OXIDE WITH AMMONIUM FLUORIDE**¹ Омский государственный технический университет, Омск² Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск³ Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского, Омск

E-mail: dysprozii@icloud.com

С развитием технологической и нефтехимической отраслей всё больший интерес начинает проявляться к редкоземельным элементам (РЗЭ). Одним из направлений применения оксидов РЗЭ является производство катализатора крекинга нефти, переработка которого является актуальной и экономически значимой задачей [1]. Одним из самых распространённых элементов, среди лантаноидов, а также по содержанию в катализаторе крекинга, является лантан. Изучение кинетики фторирования оксида лантана фторидом аммония позволит получить теоритические и практически значимые данные о методах и способах выделения соединений лантана [2].

Цель настоящей работы – исследование реакции взаимодействия La_2O_3 с NH_4F . Задачи: исследовать кинетику и термодинамику фторирования оксида лантана фторидом аммония, определить количество выделяющегося аммиака, охарактеризовать продукты реакции физико-химическими методами анализов.

Для приготовления реакционных смесей были взяты La_2O_3 и NH_4F , квалификации “х. ч.”. Кинетический эксперимент проводили в алюминиевом реакторе в атмосфере инертного газа (аргона) в диапазоне температур 150 – 300 °С с шагом 50 °С. Для приготовления реакционных смесей были взяты навески по 1,00 г La_2O_3 и 2,32 г NH_4F . Фторид аммония брался в 2-х кратном избытке от стехиометрически рассчитанного. Реакционную систему выдерживали в печи до окончания выделения аммиака при соответствующей температуре.

Для определения возможности протекания реакции взаимодействия оксида лантана и фторида аммония рассчитали энергии Гиббса и константы равновесия (табл. 1) [3]. Термодинамические расчеты показали, что равновесие процесса фторирования оксида лантана смещено в сторону образования фторида лантана при $T > 11,5$ К.

Табл. 1. Расчёт термодинамики взаимодействия оксида лантана и фторида аммония

| $\text{La}_2\text{O}_3 + 6\text{NH}_4\text{F} = 2\text{LaF}_3 + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{NH}_3$ | | | | | | | | |
|---|------|------|------|------|------|-------|-------|-------|
| T, K | 300 | 400 | 500 | 600 | 700 | 800 | 900 | 1000 |
| G, кДж/моль*К | -412 | -551 | -690 | -831 | -973 | -1116 | -1259 | -1403 |

Исходя из данных хроматографического анализа можно судить о кинетике процесса. Реакция протекает с уменьшением объёма сферических частиц. Наилучшим образом кинетику процесса описывает модель сокращающейся сферы. Энергия активации составила 12 кДж/моль.

Исследованы продукты реакции с помощью ИК-спектromетрии и РФА. Данные анализов согласованы и не противоречат друг другу. Так же для полной точности понимания межстадийного взаимодействия реакции фторирования оксида лантана фторидом аммония планируется сделать ТГА и ДСК.

Литература

1. Kalinnikov V. T., Makarov D. V., Tikhomirova E. L., Elizarova I. R., Kuznetsov V. Ya., Russian Journal of Applied Chemistry, Vol. 75, No. 11, 2002, pp. 1760-1764.
2. Singh S., Vanaja J., Raghunathan V.S., Balasubramanian K., Int.J. ChemTech Res.2014-2015, 7(3),pp 1537-1543.
3. Gruber J. B., Justice B. H., Westrum E. F., Zandi B.. J. Chem. Thermodynamics 2002, 34, 457–473.

ПОГЛОЩЕНИЕ КИСЛОРОДА ТРОЙНОЙ СИСТЕМОЙ
ЭПОКСИД СТИРОЛА–АНИЛИН–Cu(II) В ПОЛЯРНОМ РАСТВОРЕ

Петров Л.В., Психа Б.Л., Соляников В.М.

THE ABSORPTION OF OXYGEN STYRENE EPOXIDE –ANILINE– Cu(II) TRIPLE
SYSTEM IN POLAR SOLUTION

Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка

E-mail: plv@icp.ac.ru

Катализированное солями металлов аэробное селективное окисление аминов в нитрилы и имины уже более полувека существует как емкое направление в химии окисления [1]. Около 20 лет назад сформировалась область органической химии, оперирующая реакциями аминов и эпоксидов с получением ценных веществ; реакции, предположительно, протекают гетеролитически с разрушением трехчленного гетероцикла [2]. Возникает вопрос: всегда ли такие реакции чисто гетеролитические? Конкуренция гетеролиза и гомолиза в каталитических реакциях гидропероксидов – традиционный предмет наших исследований. В катализированном кислотами превращении эпоксидов, как установлено двумя десятилетиями ранее, упомянутая конкуренция также реализуется [3, 4]. Недавно показано [5], что совместный раствор эпоксида стирола (ЭС) и анилина (Ан) в присутствии пары сокатализаторов, соли кобальта и уксусной кислоты, поглощает кислород. В итоге дальнейшего поиска обнаружена тройная окисляющаяся безкислотная система $\text{TrC}(\text{ЭС-Ан-Cu})$, где Ан – анилин, Cu(II) – хлорид $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; результаты ее исследования ниже.

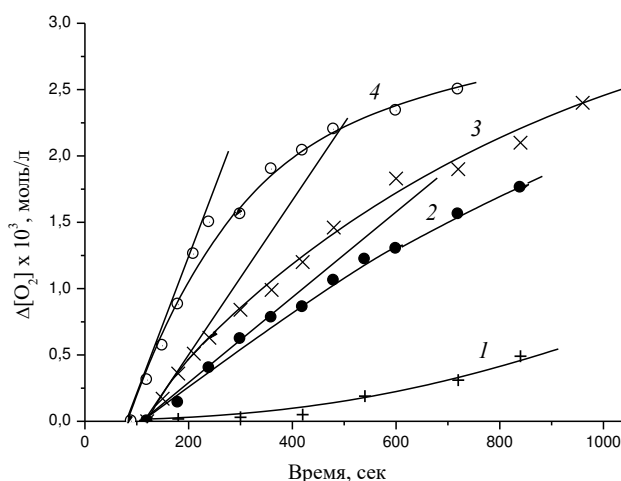


Рис. 1. Кинетические кривые поглощения O_2 $\text{TrC}(\text{ЭС-Ан-CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ при $[\text{Ан}] = 0.66$, $[\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] = 7.6 \times 10^{-3}$ моль/л, $[\text{ЭС}]_0$ в оп. 1,2,3,4, соответственно 0.0, 0.174, 0.35 и 0.78 моль/л. БУХ, 333 К.

Растворителем служил т.н. БУХ – смесь 90 % об. трет.бутанола с 10 % об. хлорбензола. Измерение поглощения кислорода проводили на манометрической установке. Добиться воспроизводимых результатов измерений скорости окисления удалось при строгой последовательности заполнения реактора: 1 – навеска $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 2 – растворитель, полное растворение соли Cu , 3 – эпоксид стирола, 4 – анилин. На рис. 1 примеры кривых поглощения кислорода, они особенно быстро изгибаются в первые минуты реакции. Поэтому высокая точность определения скоростей окисления V_{O_2} по тангенсам наклона касательных к начальным участкам кинетических кривых (рис. 1) сомнительна: полагаем, что точность измерений V_{O_2} в пределах $\pm 10\%$ от реальной величины V_{O_2} . Зависимость начальной скорости окисления от концентраций компонентов ТрС(ЭС-Ан- Cu) на рис. 2.

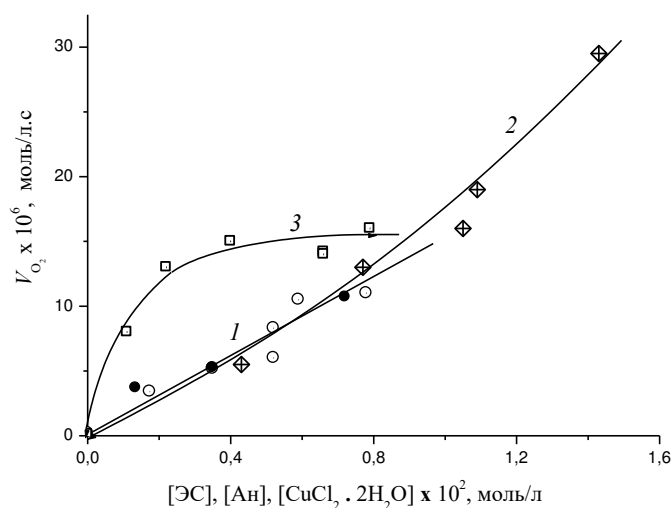


Рис. 2. Зависимости начальной V_{O_2} ТрС(ЭС–Ан– $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$): 1 – от $[\text{ЭС}]_0$ при $[\text{Ан}] = 0.66$, $[\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] = 7.6 \times 10^{-3}$ моль/л, светлые точки. Черные точки – окисление в присутствии 0.52 моль/л уксусной кислоты. 2 – от $[\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ при $[\text{ЭС}]_0 = 0.52$, $[\text{Ан}] = 0.66$ моль/л. 3 – от $[\text{Ан}]$, $[\text{ЭС}]_0 = 0.52$, $[\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] = 1.09 \times 10^{-2}$ моль/л. БУХ, 333 К.

Скорость пропорциональна концентрации эпоксида (кривая 1 рис. 2), порядок по Cu(II) , судя по кривой 2 рис. 2, чуть больше единицы, зависимость $V = f[\text{Ан}]$ выражается кривой с насыщением (рис. 3, кривая 3). Эти данные аналогичны данным [6] по

окислению тройного комплекса эпоксид-анилин-кислота, только в роли катализатора окисления выступает уже не кислота Бренстеда (или протон), а соединение (или возможно, ион) металла переменной валентности, меди. Аналогия с кислотным катализом касается не только данных по поглощению кислорода; опыты в барботажной ячейке с анализом продуктов показали, что при окислении эпоксида в присутствии $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (без кислоты) накапливается бензальдегид (рис. 3), т.е. реализуется маршрут превращения молекулы эпоксида с разрывом С – С связи эпоксидного кольца и образованием радикальной частицы, как и в случае окисления ЭС в присутствии *n*-толуолсульфокислоты [7].

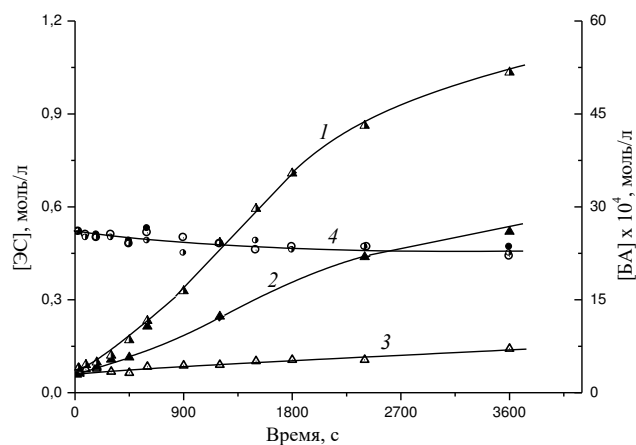


Рис.3. Накопление бензальдегида (правая шкала) в двойной системе (ЭС – $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) при $[\text{ЭС}]_0 = 0,52$ моль/л и концентрации катализатора: 1 – $15,2 \times 10^{-3}$, 2 – $7,6 \times 10^{-3}$, 3 – $2,5 \times 10^{-3}$ моль/л; содержание ЭС (левая шкала) в оп. 1, 2, 3 соответственно (кривая 4). Барботажный реактор, БУХ, 343 К.

Сходство действия в изучаемой системе столь различных по природе катализаторов, протонной кислоты и соли меди, неожиданно. В этой связи просматривается аналогия с прежними исследованиями конкуренции гомолиза и гетеролиза гидропероксидов при катализе кислотами и металлами 5-й и 6-й групп таблицы Менделеева. Заметим, опыты рис. 3 проведены при 343 К, что на 10 К выше температуры основного экспериментального массива, в надежде получить измеряемые скорости расходования эпоксида $V_{\text{ЭС}}$. Все же измерить величины $V_{\text{ЭС}}$, нужные для сопоставления вкладов гомолиза ($\sim V_{\text{БА}}$) в брутто-расходование ($\sim V_{\text{ЭС}}$) не удалось из-за малости скоростей превращения ЭС и из-за этого недостаточной точности нашего анализа на ЭС. На рис. 4

приведены данные по окислению $\text{TrC}(\text{ЭС-Ан-Cu})$ в присутствии малых добавок уксусной кислоты: именно в паре с УК кобальт проявлял способность катализировать окисление пары эпоксид-амин [5]. Сама кислота в отсутствие Cu(II) не катализирует окисление (кривая 1 рис. 4).

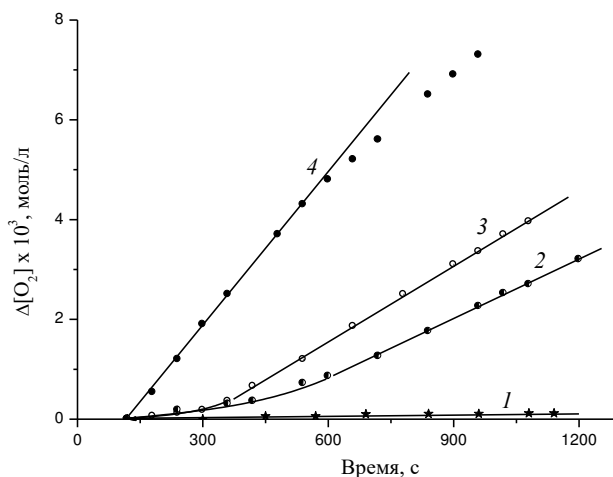


Рис. 4. Кинетические кривые поглощения O_2 : $\text{TrC}(\text{ЭС-Ан-УК})$, соответственно при концентрациях компонентов 0.78, 0.66 и 0.52 моль/л – (1); кватертом ($\text{ЭС-Ан-CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O-УК}$) при $[\text{Ан}] = 0.66$, $[\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] = 7.6 \times 10^{-3}$, $[\text{УК}] = 0.52$ моль/л при $[\text{ЭС}]_0 = 0.175, 0.35, 0.78$ моль/л соответственно, – (2, 3, 4). БУХ, 333 К.

При небольших $[\text{ЭС}]$ (кривые 2, 3 рис. 4) уксусная кислота тормозит окисление на начальных участках кинетических кривых. Интересно, что величины скоростей, измеренные по тангенсам развившегося окисления в опытах 2,3,4 рис. 4 хорошо ложатся на кривую 1 рис. 1 (черные кружки). Отсюда предварительный вывод о замедлении уксусной кислотой образования промежуточного комплекса ЭС-Cu-Ан , в случае Со-катализатора эффект УК обратный [5].

Работа выполнена по теме государственного задания, номер государственной регистрации 01201361859.

Литература

1. Maeda Y., Nishimura T., Uemura S. // Bull. Chem. Soc. Japan. 2003. V. 76. P. 2399.

2. Zhang Y., Wang M., Li P., Wang L. // *Org. Lett.* 2012. V. 14. № 9. P. 2206.
3. Петров Л.В., Соляников В.М. // *ДАН.* 1996. Т. 350. № 3. С. 357.
4. Петров Л.В., Соляников В.М. // *Нефтехимия.* 2011. Т. 51. № 6. С. 467.
5. Петров Л.В., Соляников В.М. // *ДАН.* 2017. Т. 472. № 4. С. 412.
6. Петров Л.В., Соляников В.М. // *Хим. Физ.* 2016. Т. 35. № 10. С. 21.
7. Петров Л.В., Соляников В.М. // *Нефтехимия.* 1999. Т. 39. № 2. С. 107.

**ЛАБОРАТОРНАЯ МЕТОДИКА СРАВНИТЕЛЬНОЙ ОЦЕНКИ
ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ АЛКИЛИРОВАНИЯ БЕНЗОЛА**
Хаджиев С.Н., Герзелиев И.М., Жмылев В.П., Остроумова В.А.
**LABORATORY METHOD OF COMPARATIVE EVALUATION OF ZEOLITE
CATALYSTS OF ALKYLATION OF BENZENE**

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

E-mail: gmylev@ips.ac.ru

При проведении исследовательских испытаний экспериментальных образцов в части влияния условий приготовления на каталитические свойства возникает проблема сравнительной оценки полученных данных.

Нами предлагается лабораторная методика испытания катализаторов, основанная на одновременном воздействии на исследуемые образцы постоянных дезактивирующих факторов, какими для цеолитных катализаторов алкилирования являются низкое (атмосферное) давление и повышенная объемная скорость подачи сырья (уменьшение времени контакта). Сравнительная оценка испытуемых образцов катализаторов осуществляется на основании математической обработки экспериментальных данных [1], отражающих процесс снижения активности различных цеолитных катализаторов в зависимости от длительности работы.

Ниже приведен пример нахождения эмпирической формулы для описания зависимости концентрации изопропилбензола, полученной в процессе алкилирования бензола пропиленом на сравниваемых образцах катализаторов, от времени в потоке (табл. 1).

Выбор типа эмпирической формулы был произведен на основе теоретических представлений о характере изучаемых зависимостей и сравнении кривых, построенных по наблюдаемым данным, с типичными графиками формулы $Y=A^X$. Область значений функции – $(0; +\infty)$.

Частная функция, применимая для заданной цели, имеет следующий вид:

$$C(\text{ИПБ}) = b10^{ft}, \text{ где}$$

$C(\text{ИПБ})$ – концентрация ИПБ, % масс;

t – время в потоке, мин;

f – коэффициент, характеризующий активность работы катализатора во времени;

b – множитель, указывающий начальное значение концентрации ИПБ

Логарифмируя это выражение, получим линейную зависимость между t и $\lg C(\text{ИПБ})$:
 $\lg C(\text{ИПБ}) = \lg b + ft$.

Таблица 1. Результаты экспериментов по алкилированию бензола пропиленом

(Условия: проточная установка с интегральным реактором, температура 205 °С, давление атмосферное, отношение бензол:пропилен в сырье 8:1, объемная скорость подачи сырья 10 ч⁻¹, длительность опыта – 4 ч.)

| Номер пробы | Время в потоке, мин | Концентрация изопропилбензола (ИПБ), масс.% | | |
|-------------|---------------------|---|-------------|-------------|
| | | Образец 1 | Образец 2 | Образец 3 |
| 1 | 40 | 20.8 | 20.4 | 13.9 |
| 2 | 80 | 18.0 | 17.9 | 13.6 |
| 3 | 120 | 17.2 | 15.2 | 13.4 |
| 4 | 160 | 16.1 | 13.9 | 13.3 |
| 5 | 200 | 15.2 | 11.6 | 13.3 |
| 6 | 240 | 13.8 | 11.0 | 13.3 |
| 7 | 280 | 11.7 | 10.1 | 13.3 |
| 8 | 320 | 11.0 | 9.6 | 13.2 |
| 9 | 360 | 10.2 | 9.1 | 13.1 |
| 10 | 400 | 9.3 | 8.7 | 13.0 |
| Ср. | | 14.4 | 12.8 | 13.3 |

Полагая $\tau = 0$, найдем значение множителя b . Для этого необходимо знать концентрацию изопропилбензола в начальный, нулевой, момент времени. Однако в этот момент времени концентрация ИПБ всегда равна нулю. Для применения выбранной модели математической обработки примем, что на образование изопропилбензола в реакции алкилирования требуется время, равное времени прохождения реагентов через слой катализатора, и это время примем за нулевую точку отсчета. На основании данных таблицы 1 строим график зависимости концентрации изопропилбензола во времени и продолжаем его до оси ординат для нахождения численного значения концентрации ИПБ в нулевой точке. В частности, полагая $\tau = 0$, для случая с катализатором №1 находим множитель $b = 22,2$

Так как осталось определить только значение f , все опытные данные объединяем в одну группу. Эмпирическая формула, удовлетворяющая опытным данным (для катализатора №1), после математических преобразований имеет вид:

$$C(\text{ИПБ}) = 22.2 \times 10^{-0.000927\tau}$$

Используя представленные выше математические выкладки, находим численные значения членов уравнений для каждого образца (табл. 2).

Для проверки адекватности найденного уравнения найдем значения концентрации изопропилбензола для точки, соответствующей времени в потоке равному 40 мин:

$$C(\text{ИПБ}) = 22.2 \times 10^{-0.000927\tau} = 22.2 \times 10^{-0.000927 \times 40} = 20,4.$$

Таблица 2. Наблюдаемые и предсказанные по соответствующим уравнениям значения концентрации ИПБ на катализаторах №1, №2, №3.
Численные значения членов уравнений

| Время τ , мин | Образец №1 | | | | Образец №2 | | | | Образец №3 | | | |
|-----------------------|--|---|------------------------------------|-------------------|--|-----------------------------|------------------------------------|---|--|---------------------|------------------------------------|-------------------|
| | $C(\text{ИПБ}) = 22.2 \times 10^{-0.000927\tau}$ | | | | $C(\text{ИПБ}) = 21.8 \times 10^{-0.001141\tau}$ | | | | $C(\text{ИПБ}) = 13.9 \times 10^{-0.000081\tau}$ | | | |
| | конц. ИПБ, % мас. эксп. | $\lg C(\text{ИПБ})$ | конц. ИПБ, % мас. предск. | $ \Delta $, % | конц. ИПБ, % мас. эксп. | $\lg C(\text{ИПБ})$ | конц. ИПБ, % мас. предск. | $ \Delta $, % | конц. ИПБ, % масс. эксп. | $\lg C(\text{ИПБ})$ | конц. ИПБ, % мас. предск. | $ \Delta $, % |
| 0 | 22.2 | - | - | - | 21.8 | - | - | - | 13.9 | - | - | - |
| 40 | 20.8 | 1.32 | 20.4 | 2.0 | 1.31 | 1.31 | 20.0 | 2.0 | 13.9 | 1.21 | 13.7 | 0.1 |
| 80 | 18 | 1.26 | 18.0 | 0.0 | 1.25 | 1.25 | 17.7 | 1.3 | 13.6 | 1.21 | 13.6 | 1.3 |
| 120 | 17.2 | 1.24 | 17.2 | 0.1 | 1.18 | 1.18 | 15.4 | 1.3 | 13.4 | 1.18 | 13.5 | 1.1 |
| 160 | 16.1 | 1.21 | 15.8 | 2.0 | 1.14 | 1.14 | 14.3 | 3.6 | 13.3 | 1.16 | 13.5 | 0.5 |
| 200 | 15.2 | 1.18 | 15.0 | 1.3 | 1.07 | 1.07 | 11.9 | 2.5 | 13.3 | 1.12 | 13.4 | 3.3 |
| 240 | 13.8 | 1.14 | 13.6 | 1.5 | 1.04 | 1.04 | 11.0 | 0.0 | 13.3 | 1.12 | 13.3 | 0.0 |
| 280 | 11.7 | 1.07 | 11.9 | 1.7 | 1.00 | 1.00 | 10.4 | 3.3 | 13.3 | 1.11 | 13.2 | 1.9 |
| 320 | 11 | 1.04 | 11.2 | 1.9 | 0.98 | 0.98 | 9.4 | 2.0 | 13.2 | 1.09 | 13.2 | 0.4 |
| 360 | 10.2 | 1.01 | 10.3 | 0.9 | 0.96 | 0.96 | 9.0 | 1.1 | 13.1 | 1.05 | 13.1 | 3.1 |
| 400 | 9.3 | 0.97 | 9.5 | 1.6 | 0.94 | 0.94 | 8.4 | 3.6 | 13.0 | 1.05 | 13.0 | 0.8 |
| $\Sigma\tau=$ 2200 | - | Σ $\lg C(\text{ИПБ})=$ 11,42 | $b = 22.2$ $\lg b=1,346$ | - | Σ $\lg C(\text{ИПБ})=$ 10,88 | $b = 21.8$ $\lg b=1,339$ | - | Σ $\lg C(\text{ИПБ})=$ 11,25 | $b = 13.9$ $\lg b=11,43$ | - | | |

Таблица 3. Значения фактора активности в уравнениях для образцов 1, 2, 3

| Образец | Уравнение | Фактор активности, $-f \times 10^{-5}$ |
|---------|--|---|
| 1 | $C(\text{ИПБ}) = 22.2 \times 10^{-0.000927\tau}$ | 92,7 |
| 2 | $C(\text{ИПБ}) = 21.8 \times 10^{-0.001141\tau}$ | 114 |
| 3 | $C(\text{ИПБ}) = 13.9 \times 10^{-0.000081\tau}$ | 8,1 |

Подобным образом, найдем значения концентрации изопропилбензола для всех экспериментальных точек от 40 до 400 мин (табл. 2).

Наблюдаемые и предсказанные с помощью соответствующих уравнений концентрации изопропилбензола имеют очень близкие значения, а значения средних отклонений Δ от наблюдаемых величин варьируются в диапазоне от 0 до 3,9 % (допустимая область значений средних отклонений от 0 до 5%), что характеризует полученные уравнения как адекватные для области выбранных значений.

Коэффициент f в представленных уравнениях является характеристикой активности работы катализатора во времени, назовем его *фактором активности катализатора*. При описании с помощью общей функции $Y=A^X$ зависимости, которая представляет собой прямую в координатах X - Y , коэффициент f равен 0. Поэтому, чем ближе значение коэффициента f к нулю, тем больше график стремится к прямой и тем больше степень активности работы катализатора во времени. Таким образом, можно сравнивать коэффициент f при переменной τ в полученных уравнениях, значения которых представлены в таблице 3.

Видно, что фактор f в уравнениях для образцов №1 и №2 имеет близкие значения. Скорость дезактивации этих образцов примерно одинакова. Множитель b является показателем начального значения концентрации изопропилбензола, и имеет также близкие значения этих образцов.

Фактор активности ($-f$) для образца катализатора №3 ($-f \times 10^{-5} = 8,1$) ~ на порядок меньше, чем для образцов №1 ($-f \times 10^{-5} = 114$) и №2 ($-f \times 10^{-5} = 92,7$), что характеризует катализатор №3 как образец с наименьшей склонностью к дезактивации во времени.

Работа проведена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (Соглашение № 14.607.21.0167, уникальный идентификатор прикладных научных исследований RFMEFI60717X0167).

Литература

1. Батунер Л.М. Математические методы в химической технике / Л.М. Батунер, М.Е. Позин. – Л: Химия, 1971.

**ВЛИЯНИЕ СВЯЗУЮЩЕГО НА СВОЙСТВА КАТАЛИЗАТОРОВ
АЛКИЛИРОВАНИЯ БЕНЗОЛА ПРОПИЛЕНОМ НА ОСНОВЕ
НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ЦЕОЛИТА БЕТА**

Андриако Е.П.^{1,2}, Бок Т.О.¹, Коннов С.В.¹, Иванова И.И.^{1,3}

**INFLUENCE OF BINDER ON THE PROPERTIES OF NANOCRYSTALLINE BETA-
BASED CATALYSTS IN ALKYLATION OF BENZENE BY PROPYLENE**

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

E-mail: e.andriako@mail.ru

²*РХТУ имени Д.И. Менделеева, Высший химический колледж РАН, Москва*

³*Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва*

Алкилирование бензола пропиленом является одним из важных процессов в нефтехимической промышленности, так как позволяет получать изопропилбензол (ИПБ), являющийся ценным полупродуктом нефтехимии. Для получения ИПБ наиболее эффективными и экологичными являются катализаторы на основе цеолитов Y, Бета, MCM-22 [1]. Среди изученных цеолитов, используемых в реакции алкилирования бензола пропиленом, наиболее селективным является катализатор на основе цеолита со структурой BEA.

Составы катализаторов (в том числе тип и количество связующего) запатентованы, но в литературе ограничена информация, позволяющая корректно оценить влияние типа связующего на свойства катализатора.

С целью подбора оптимального связующего вещества для приготовления гранулированного катализатора на основе нанокристаллического цеолита Бета в данной работе было исследовано влияние связующего на совокупность морфологических, текстурных и кислотных свойств цеолита Бета, а также изучена каталитическая активность полученных катализаторов в реакции алкилирования бензола пропиленом.

Для приготовления катализаторов с различными типами связующего использовали цеолит Бета с наноразмерными кристаллами 200-400 нм, полученный гидротермальной кристаллизацией по методике [2], с мольным отношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 24,8$ и остаточном содержанием натрия 0,02 % масс. В качестве связующего были использованы гидроокись алюминия (образец К-1), силикагель (образец К-2), псевдобемит (образец К-3), смесь каолина и силиказоля (образец К-4), смесь каолина и гидроокиси алюминия (образец К-5). Содержание связующего вещества в катализаторе составило 30 % по массе. Полученные катализаторы охарактеризованы с использованием рентгенофазового анализа, ЯМР-спектроскопии, адсорбционных измерений, сканирующей электронной микроскопии, термопрограммированной десорбции аммиака.

В Табл.1 представлены характеристики пористой структуры и величины концентраций кислотных центров для цеолита ВЕА и гранулированных катализаторов, приготовленных на его основе. Согласно величинам поверхности и объема микропор, близких исходному цеолиту ВЕА – 25, в катализаторах К-1, К-2, К-5 связующее не блокирует микропористую структуру цеолита, тогда как использование в качестве связующих веществ псевдобемита (образец К-3) и смеси каолина и силиказоля (К-4) приводит к уменьшению поверхности и объема микропор образцов в результате блокировки.

Таблица 1. Характеристики цеолита ВЕА-25 и гранулированных цеолитсодержащих катализаторов

| Катализатор | Связующее | S микропор, м ² /г | | V микропор, см ³ /г | | a ₀ (NH ₃), мкмоль/г | |
|-------------|----------------------------|-------------------------------|------------|--------------------------------|------|---|------|
| | | * | ** | * | ** | * | ** |
| ВЕА-25 | - | 420 | 420 | 0.19 | 0.19 | 900 | 900 |
| К-1 | Al(OH) ₃ | 292 | 417 | 0.13 | 0.19 | 844 | 1206 |
| К-2 | SiO ₂ | 277 | 396 | 0.13 | 0.18 | 714 | 1020 |
| К-3 | псевдобемит | 240 | 343 | 0.11 | 0.16 | 763 | 1090 |
| К-4 | каолин+силиказоль | 228 | 326 | 0.10 | 0.15 | 578 | 825 |
| К-5 | каолин+Al(OH) ₃ | 288 | 411 | 0.13 | 0.19 | 704 | 1005 |

* - в расчете на 1 г катализатора

** - в расчете на 1 г цеолита

Кислотные свойства образцов были изучены с использованием метода ТПД NH₃. Согласно данным Табл.1, введение связующего в образцах К-1, К-3 и К-5 приводит к росту концентрации кислотных центров по сравнению с исходным цеолитом, что, вероятно, связано с генерированием кислотных центров в результате взаимодействия связующего с поверхностью кристаллов цеолита ВЕА аналогично [3,4]. Увеличение кислотности для образца К-2 по сравнению с исходным цеолитом может быть связано с образованием дополнительных кислотных центров не цеолитной природы в катализаторе за счет взаимодействия оксида кремния с внеклеточным алюминием на поверхности кристаллов цеолита. Подтверждением этого предположения может являться уменьшение интенсивности сигнала около 0 ppm, соответствующего алюминию в октаэдрической позиции, в ЯМР – спектре ²⁷Al образца К-2.

Идентичное положение максимумов термодесорбции аммиака на кривых ТПД NH₃ (Рис.1) указывает на то, что использование связующего не влияет на силу кислотных центров.

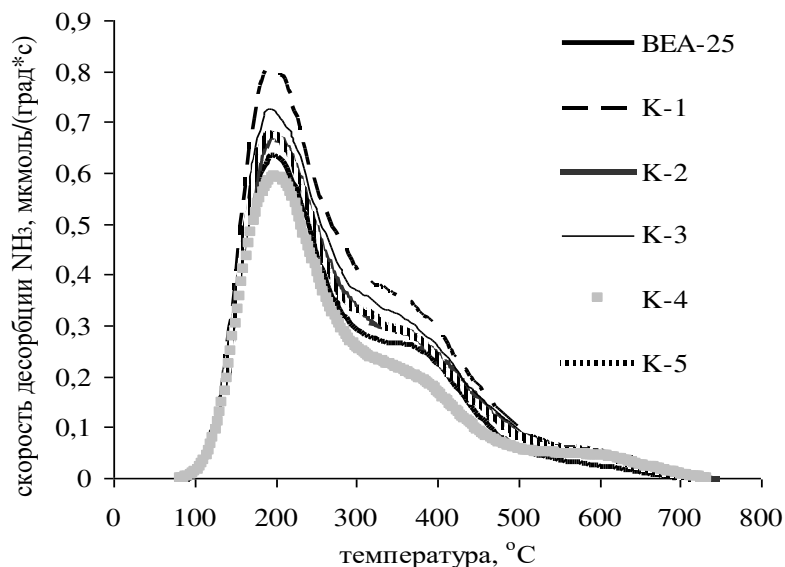


Рис.1. Спектры ТПД NH₃ образцов

Каталитические свойства цеолита BEA-25 и полученных гранулированных катализаторов были изучены в реакции алкилирования бензола пропиленом в проточной установке при 30 атм, 170°C, WHSV=1600 ч⁻¹, мольном соотношении C₆H₆/C₃H₆=10. В Таблице 2 представлены показатели процесса за время стабильной работы катализатора (1,5 ч реакции). Основными продуктами реакции были кумол и диизопропилбензол, кроме того в небольших количествах образовывались также триизопропилбензол, н – пропилбензол.

Таблица 2. Показатели процесса алкилирования бензола пропиленом для цеолита BEA-25 и гранулированных цеолитсодержащих катализаторов

| Показатели процесса | Катализатор | | | | | |
|---|-------------|------|------|------|------|------|
| | BEA-25 | К-1 | К-2 | К-3 | К-4 | К-5 |
| Конверсия C ₃ H ₆ , % | 62.2 | 70.5 | 65.1 | 66.5 | 41.0 | 62.3 |
| Выход кумола, % | 57.8 | 66.0 | 61.8 | 62.4 | 39.2 | 58.1 |
| Выход ДИПБ, % | 4.3 | 4.4 | 3.1 | 4.1 | 1.8 | 4.1 |
| Выход других продуктов реакции, % | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 |

По активности катализаторы образуют ряд: К-1 > К-3 > К-2 > К-5 ≈ BEA > К-4, что коррелирует с количеством кислотных центров в образцах. Наиболее высокие показатели конверсии пропилена и выхода кумола были достигнуты для образца К-1.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИХС РАН при финансовой поддержке ФАНО России

Список литературы:

1. Galadima A., Muraza O. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2015. V.213. P.169.
2. Cambor M.A., Mifsud A., Perez-Pariente J. *Zeolites*. 1991. V.11. P.792.
3. Shihabi D.S., Garwood W.E., Chu P., Miale J.M., Lago R.M., Chu C.T.W., Chang C.D. *J.Catal.* 1985. Vol. 93. P. 471.
4. Itani L., Valtchev V., Patarin J., Rigolet S., Gao F., Baudin G. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2011. V.138. P.157.

СИНТЕЗ 2-ВИНИЛНОРБОРНАНА ГИДРИРОВАНИЕМ 5-ВИНИЛ-2-НОРБОРНЕНА НА ПРОМЫШЛЕННЫХ НИКЕЛЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Рябинская К.С.^{1,2}, Грингольц М.Л.¹

SYNTHESIS OF 2-VINYLNORBORNANE BY 5-VINYL-2-NORBORNENE HYDROGENATION IN THE PRESENCE OF COMMERCIAL Ni-CATALYSTS

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

²Московский технологический университет, Институт тонких химических технологий, Москва

E-mail: ryabinskaya@mail.ru

Получение энергоемких компонентов топлив является актуальной задачей современной нефтехимии. Молекула норборнена является высоконапряженной и по энергии напряжения сравнима с циклобутаном (100 кДж/моль). Это делает перспективным использование производных норборнена для синтеза компонентов топлив. В данной работе в качестве сырья выбран 5-винил-2-норборнен – доступный промышленный продукт, получаемый диеновой конденсацией циклопентадиена с бутадиеном. Исследовано гидрирование 5-винил-2-норборнена (ВНБ) на промышленных гетерогенных Ni-катализаторах с целью изучения возможностей получения 2-винилнорборнана (ВНБА). ВНБА способен участвовать в реакции метатезиса олефинов, диеновой конденсации и др., формируя молекулы с двумя и более норборнановыми фрагментами. При гидрировании ВНБ более активная эндоциклическая двойная связь реагирует быстрее, чем винильная С=С связь, что должно обеспечить селективность процесса. В качестве катализаторов гидрирования были выбраны промышленные никелевые катализаторы: никель-хромовый (Ni-Cr) и никель на кизельгуре (Ni/кизельгур).

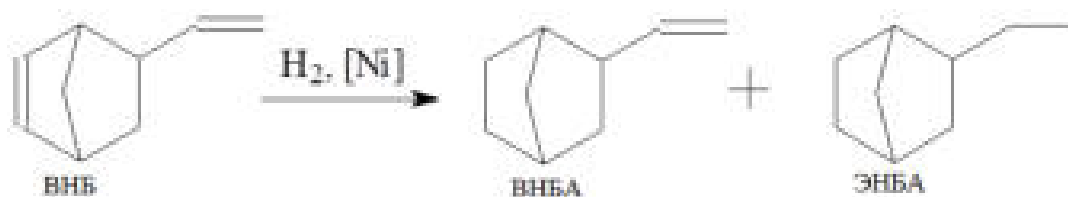


Схема 1. Реакция гидрирования 5-винил-2-норборнена

Методами ГХ-МС, ГЖХ и ЯМР-спектроскопии показано, что основными продуктами гидрирования ВНБ являются ВНБА и этилнорборнан (ЭНБА). В определенных условиях наблюдается образование этилнорборнена, этилиденнорборнена и этилиденнорборнана, суммарный выход которых составляет 1-3%. Никель-хромовый катализатор оказался малоактивным в гидрировании ВНБ, селективность процесса

образования ВНБА не превышала 35%. Катализатор Ni/кизельгур проявил высокую активность и бóльшую избирательность. В одинаковых условиях он демонстрировал активность в 4 раза больше, чем Ni-Cr-катализатор, и вдвое более высокую селективность реакции. Пассивация катализатора Ni/кизельгуре добавками пиридина, проведение реакции при пониженной температуре позволили увеличить селективность реакции в 1,5-1,7 раза.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (уникальный идентификатор работ (проекта) RFMEFI60417X0181, соглашение №14.604.21.0181 от 26.09.2017).

Рd-КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ МЕЗОПОРИСТЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ КАРКАСОВ ДЛЯ ГИДРИРОВАНИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Макеева Д.А., Куликов Л.А.

Рd-CATALYSTS BASED ON MESOPOROUS AROMATIC FRAMEWORKS FOR HYDROGENATION OF UNSATURATED COMPOUNDS

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва

E-mail: d-makeeva95@yandex.ru

В настоящее время селективное гидрирование ненасыщенных соединений – алкинов и диенов – до алкенов является одной из важнейших задач нефтехимии. Промышленное производство олефинов включает в себя такие процессы, как пиролиз и дегидрирование, в результате которых неизбежно образование побочных непредельных соединений, которые, в свою очередь, отравляют катализаторы полимеризации и затрудняют дальнейшие процессы переработки алкенов [1].

Катализаторы на основе палладия давно зарекомендовали себя, как наиболее активные, селективные и устойчивые в процессах гидрирования [2]. Перспективным направлением является использование наночастиц палладия, поскольку они обладают высокой площадью поверхности и, следовательно, высочайшей активностью. Однако, главный недостаток наночастиц – склонность к агрегации – затрудняет их использование в промышленности. Обычно наночастицы стабилизируют органическими лигандами или ионными жидкостями, либо инкапсулируют их в порах гетерогенных носителей. В связи с этим, актуальной задачей является разработка таких каркасов, которые благодаря особенностям своей структуры способны не только стабилизировать наночастицы, но и придавать полученным катализаторам уникальные свойства.

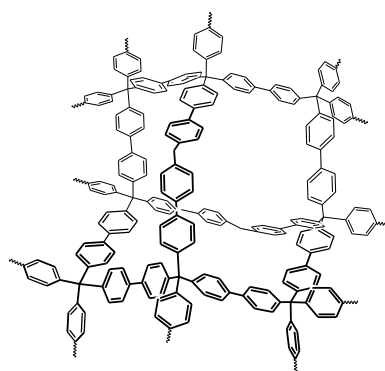


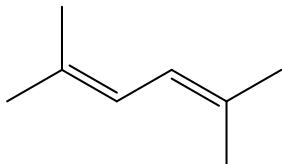
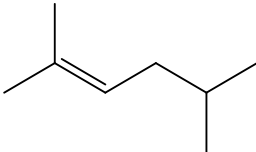
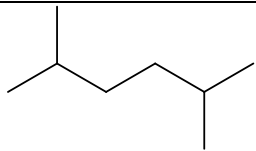
Рис. 1. Структура пористого ароматического каркаса PAF-1

Пористые ароматические каркасы (porous aromatic frameworks, PAF) – новый класс материалов, характеризующийся высокой удельной площадью поверхности, регулярным строением, химической и физической стойкостью [3]. Их отличает простота

методов функционализации, что позволяет управлять размерами наночастиц, активностью и селективностью катализатора. Ранее катализаторы на основе PAF уже были исследованы в реакциях гидрирования непредельных соединений [4, 5] и гидродеароматизации [6].

В данной работе катализаторы, основанные на наночастицах палладия, иммобилизованных в поры ароматических каркасов, были испытаны в реакциях гидрирования различных непредельных субстратов. Для Pd-PAF-20-NH₂ (3,2 масс.% Pd), в отличие от Pd-PAF-20 (4,7 масс.% Pd), носитель был модифицирован аминогруппами. Результаты исследований представлены ниже.

Таблица 1. Распределение продуктов гидрирования непредельных соединений для катализаторов Pd-PAF-20 и Pd-PAF-20-NH₂

| Субстрат | Продукты реакции | Выход продуктов, % | |
|---|---|--------------------|---------------------------|
| | | Pd-PAF-20 | Pd-PAF-20-NH ₂ |
| Стирол | Этилбензол | 2.2 | 0.7 |
| Фенилацетилен | Стирол | 58.8 | 30.4 |
| | Этилбензол | 3 | 1.2 |
| Октин-1 | Октен-1 | 66.3 | 25.5 |
| | Октан | 2.3 | 3.9 |
| Октин-4 | Октен-4 | 72.9 | 4.4 |
| Октен-1 | <i>транс</i> -октен-2 | 7.9 | 0.2 |
| | <i>цис</i> -октен-2 | 8.2 | 0.3 |
| | Октан | 20.8 | 2.5 |
|  |  | 7.8 | 2.1 |
| |  | 31.8 | 0.8 |

Условия реакции: 1 мг катализатора, субстрат : металл = 27000:1 (моль), 10 атм. H₂, 60°C, 30 мин.

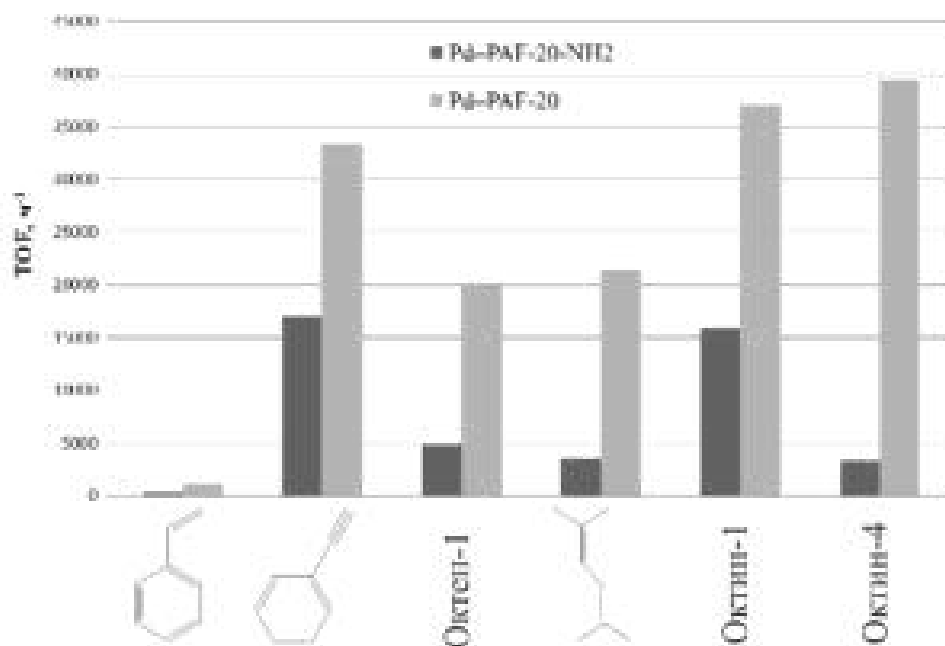


Рис. 2. Гидрирование непредельных соединений на Pd-PAF-20 и Pd-PAF-20-NH₂

Литература

1. Nikolaev S.A. et al. Russian Chemical Reviews. 2009. Vol. 78. P. 231
2. Borodziński A., Bond G.C. Catalysis Reviews: Science and Engineering. 2006. Vol. 48:02. P. 91.
3. Ben T., Ren H., Ma S.Q. et al. Angewandte Chemie. 2009. Vol. 121. P. 9621
4. Kulikov L.A., Terenina M.V., Kryazheva I.Yu., Karakhanov E.A. Petroleum chemistry. 2017. Vol. 57. P. 222.
5. Maximov A.L., Zolotukhina A.V., Kulikov L.A., Kardasheva Yu.S., Karakhanov E.A. Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. 2016. Vol. 117. P. 729.
6. Maksimov A.L., Karakhanov E.A., Kulikov L.A., Terenina M.V. Petroleum chemistry. 2017. Vol. 57. P. 589.

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И АКТИВНОСТЬ Ga- И Zn-
АЛЮМОСИЛИКАТОВ В АРОМАТИЗАЦИИ НИЗШИХ АЛКАНОВ**
Восмериков А.А.¹, Данилова И.Г.², Восмерикова Л.Н.¹
**PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES AND ACTIVITY OF Ga- AND Zn-
ALUMOSILICATES IN THE AROMATIZATION OF LOWER ALKANES**

¹ *Институт химии нефти СО РАН, Томск*

E-mail: antonvosmerikov@gmail.com

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

Рациональное использование попутного нефтяного газа является крайне актуальной задачей для нашей страны в последние два десятилетия. За это время Россия вышла на первое место в мире по объемам его сжигания в факелах на месторождениях. В результате не только теряется невозполнимый энергетический ресурс, являющийся к тому же и ценным химическим сырьем, но и наносится огромный ущерб окружающей среде. Кроме этого, в последние годы в связи с истощением крупных месторождений и вводом в эксплуатацию большого числа мелких месторождений вопрос утилизации попутного газа становится ещё более актуальным. Оптимальное его решение связано с разработкой и созданием эффективных технологий получения ценных химических продуктов из попутного нефтяного газа. Одним из перспективных процессов может стать каталитическое превращение низших алканов в жидкие углеводороды состава C₆-C₁₂ с использованием цеолитсодержащих систем, среди которых особое место занимают элементоалюмосиликаты цеолитной структуры MFI со встроенными в кристаллическую решетку различными элементами, обладающие рядом индивидуальных особенностей, обусловленных природой замещающих катионов. При получении элементоалюмосиликатов со структурой цеолитов типа MFI в исходную смесь вводят структурообразующие добавки, в качестве которых используют четвертичные аммониевые основания, спирты, аминспирты, неорганические соединения и др. Цель данной работы – разработка способа получения элементоалюмосиликатов структурного типа цеолита MFI, содержащих в кристаллической решетке, наряду с атомами Si и Al, атомы Ga или Zn, и изучение их физико-химических и каталитических свойств.

Методом гидротермального синтеза синтезированы цеолиты со структурой MFI с различной степенью замещения атомов алюминия на атомы галлия или цинка в алюмокремнекислородном каркасе. В качестве источника кремния использовали жидкое стекло состава: 9 % Na₂O, 29 % SiO₂, 62 % H₂O, источниками оксидов алюминия, галлия и цинка служили растворы их азотнокислых солей, а в качестве темплата использовали гексаметилендиамин (ГМДА), диэтилентриамин (ДЭТА), бикарбонат аммония (БКА) и бутанол. Кристаллизацию реакционной массы проводили в стальных автоклавах с

тефлоновыми вставками при температуре 170 °С в течение 4 суток. После окончания кристаллизации твердую фазу отделяли от жидкой фазы фильтрованием, промывали дистиллированной водой до рН промывных вод ≤ 9 , сушили на воздухе при 110 °С и прокаливали при 540 °С в течение 16 ч.

По результатам рентгенографических исследований установлена принадлежность всех синтезированных образцов к цеолиту структурного типа MFI и к ромбической сингонии. Данные ИК-спектроскопии свидетельствуют о том, что синтезированные образцы имеют полосы поглощения в области 450 и 550 см^{-1} , идентичные спектрам цеолитов типа MFI.

Микроскопические исследования показали, что синтезированные элементоалюмосиликаты имеют различную морфологию, что, очевидно, связано с разной природой используемых при синтезе темплатов. При использовании БКА в качестве структурообразующей добавки образуются хорошо ограненные кристаллы в форме гексагональной призмы с размерами граней $3 \times 4 \times 5$ мкм. Частицы цеолита, полученного с использованием ГМДА, имеют вид поликристаллических сфероидов, состоящих из сросшихся монокристаллов с размерами 3-8 мкм, и характеризуются высокоразвитой поверхностью. Частицы цеолита, синтезированного с использованием ДЭТА, по своей форме подобны частицам цеолита, полученного с ГМДА, но они менее однородны по своему составу. Кристаллы цеолита, полученного с бутанолом, имеют неоднородный состав, встречаются как мелкие, так и крупные частицы.

Исследования кислотных свойств полученных элементоалюмосиликатов показали, что все они имеют два типа кислотных центров: слабокислотные (L-центры, силанольные группы), десорбция аммиака с которых происходит в интервале 150-300 °С, и сильнокислотные (преимущественно, В-центры), десорбция аммиака с которых протекает при температуре выше 300 °С. Галло- и цинкалюмосиликаты отличаются друг от друга распределением и соотношением кислотных центров разной природы, что и сказывается на их каталитических свойствах в превращении компонентов попутного нефтяного газа в ароматические углеводороды.

Исследования каталитической активности Ga- и Zn-содержащих цеолитов типа MFI показали, что по общей (оцениваемой по степени превращения пропана) и ароматизирующей активности катализаторы существенно отличаются друг от друга. Наибольшую ароматизирующую активность проявляет цеолит, содержащий в кристаллической решетке, наряду с атомами Si и Al, атомы Ga.

**КАТАЛИЗАТОР НА ОСНОВЕ ЦЕОЛИТА ZSM-5 И ГАЛЛУАЗИТНЫХ
НАНОТРУБОК ДЛЯ ИЗОМЕРИЗАЦИИ КСИЛОЛОВ**

Смирнова Е.М., Артемова М.И., Глотов А.П., Котелев М.С., Винокуров В.А.

**CATALYST ON THE BASIS OF ZSMOLITE ZSM-5 AND HALLOZASE
NANOTUBEMS FOR ISOMERIZATION OF XYLINES**

*Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина,
Москва*

E-mail: smirnova.em94@gmail.com

Изомеризация ароматической фракции С8 широко используется для получения важнейших продуктов нефтехимии при переработке нефтехимического ароматического сырья в полупродукты для производства мономеров. В промышленности, как правило, используется бифункциональный катализатор, содержащий цеолиты, оксид алюминия и металлы платиновой группы.

В данной работе предложен принципиально новый функциональный материал, обладающий микро-мезопористой структурой. Кристаллизация цеолита или мезопористого материала происходит на поверхности галлуазитных нанотрубок. Получаемый поверхностный слой материала будет сохранять свойства соответствующего цеолита или другого кислотного материала.

Нами был синтезирован иерархический материал типа ZSM-5, обладающий мезопористой структурой на природных алюмосиликатных нанотрубках. Синтез осуществлялся с использованием различных темплатов, таких как гидроксид тетрапропиламмония (ТРАОН) и бромид тетрапропиламмония (ТВАВr), при определенной температуре и времени. Полученный образец был сформирован в экструдаты с бемитом, далее на формованные носители была нанесена платина в количестве 0,5% мас.

Кислотность и пористая структура полученных материалов существенно зависит от процедуры синтеза, что отражается на каталитической активности цеолитов.

Полученные образцы катализаторов были охарактеризованы комплексом физико-химических методов анализа: ПЭМ, низкотемпературной адсорбцией/десорбцией азота, и ТПД аммиака. Материал характеризуется бимодальным распределением пор в интервале с максимумами в областях 5-9 и 150 А, характерных для цеолита ZSM-5 и галлуазитных нанотрубок соответственно, что подтверждает наличие микро-мезопористой структуры .

Катализатор был также исследован в изомеризации ароматической фракции С8 (этилбензол, о-, м- и п-ксилолы) в диапазоне температур 360-420 °С. Было установлено,

что катализатор активен в процессе изомеризации C8 ароматической фракции риформинга.

Работы проведены при финансовой поддержке государства в лице Министерства образования и науки РФ (грант № 14.Z50.31.0035).

СИНТЕЗ 2,2'-ЭКЗО/ЭНДО И 2,2'-ЭНДО/ЭНДО БИСНОРБОРНАНОВ
Пискунова Е.С.¹, Быков В.И.¹, Шорунов С.В.¹, Бермешев М.В.¹
SYNTHESIS OF 2,2' EXO/ENDO AND 2,2' -ENDO/ENDO BISNORBORNANES

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

E-mail: bmv@ips.ac.ru

Синтез напряженных циклических каркасных углеводородов является актуальной задачей. Норборнен и его производные широко используются в народном хозяйстве для изготовления синтетических полимерных материалов, эпоксидных смол, лекарственных препаратов, душистых веществ, синтеза олигомеров, полимеров, а также в качестве высокоплотных компонентов ракетных и моторных топлив. 2-Винилнорборнан, получаемый восстановлением 5-винил-2-норборнена [1] может быть использован как исходное вещество для синтеза напряженных каркасных углеводородов 2,2'-экзо/эндо и 2,2'-эндо/эндо-биснорборнанов. Исходный 2-винилнорборнан представляет из себя смесь экзо- и эндо- изомеров с соотношением 27/73. При его введении в реакцию Дильса-Альдера с дициклопентадиеном, с выходом 55% получается смесь трех продуктов (Схема 1). Анализ методом хромато-масс спектрометрии позволил установить, что продуктом реакции являются три изомера 5-(2'-норборнил)-норборнена, образующиеся в соотношении 33/47/20. Эти соединения имеют близкие времена удерживания и практически одинаковые масс-спектры. Мы предполагаем, что полученные изомеры являются смесью экзо/эндо, эндо/экзо и эндо/эндо изомеров, при этом экзо/экзо изомер, как наиболее напряженный, в процессе реакции не образуется.

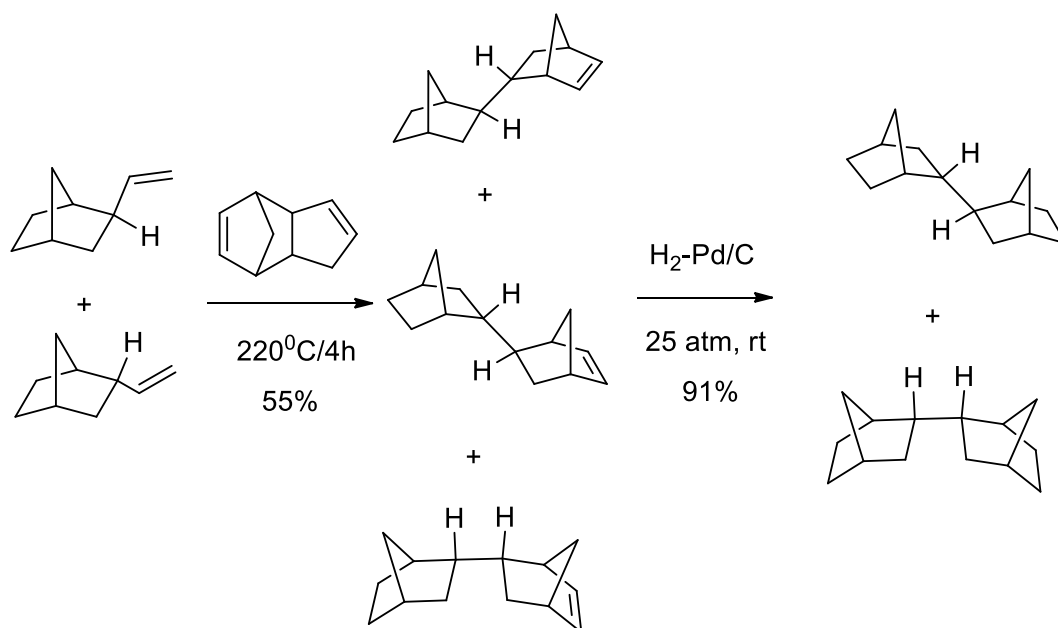


Схема 1.

При гидрировании полученной смеси изомеров 5-(2'-норборнил)-норборнена

водородом в присутствии Pd на активированном угле при комнатной температуре, без растворителя, с выходом 91% образуется смесь уже двух изомеров 2,2`-биснорборнана в соотношении 69/31 (ГЖХ).

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (уникальный идентификатор работ (проекта) RFMEFI60417X0181, соглашение №14.604.21.0181 от 26.09.2017).

Литература

1. Шорунов С. В., Пискунова Е. С., Петров В.А., Быков В. И., Бермешев М. В. Нефтехимия. Отправлено в редакцию.

**МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНАЯ КАТАЛИТИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ДЛЯ
ВЫСОКОСЕЛЕКТИВНОГО ПОЛУЧЕНИЯ 1-ГЕКСЕНА ИЗ ЭТИЛЕНА**

**Сенин А.А., Чередилин Д.Н., Козлова Г.А., Шелоумов А.М.,
Афанасьев В.В., Беспалова Н.Б.**

**METALLO-COMPLEX CATALYTIC SYSTEM FOR HIGH SELECTIVE
PRODUCTION OF 1-HEXENE FROM ETHYLENE**

*ООО «Объединенный центр исследований и разработок» (ООО «РН-ЦИР»), Москва
E-mail: SeninAA@rn-rdc.ru*

Одним из наиболее востребованных линейных альфа-олефинов в мировом химическом производстве является 1-гексен, используемый в качестве сомомера при получении полиэтилена высокого давления и низкой плотности и полиэтилена низкого давления и высокой плотности. Значительный объем 1-гексена полимеризационной чистоты производится компанией Chevron Phillips по селективной технологии тримеризации этилена с использованием каталитической системы на основе соединений хрома и алюминийорганических активаторов, позволяющей получать фракцию С₆-олефинов с селективностью более 85 %, при этом чистота фракции по 1-гексену составляет 99 % [1].

В ООО «РН-ЦИР» проводятся исследования по разработке каталитических систем селективного получения 1-гексена на основе комплексов хрома с дифосфиновыми лигандами. Ряд полученных комплексов [2, 3] представлен на рисунке 1.

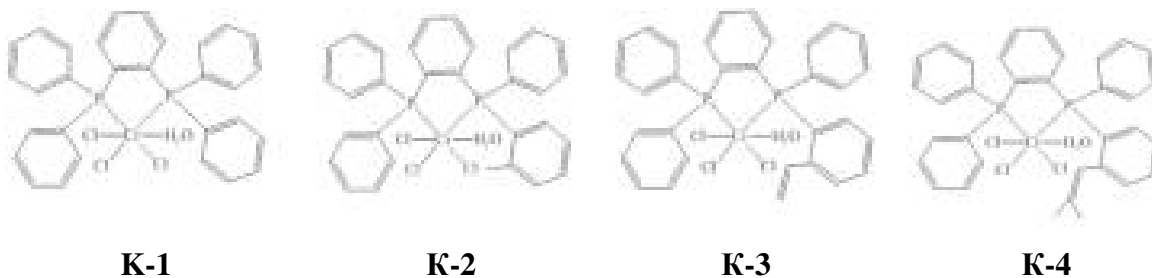


Рис. 1. Комплексы хрома с дифосфиновыми лигандами

При испытании каталитической системы, состоящей из комплекса хрома **К-1**, активатора – метилалюмоксана и соактиватора – триметилалюминия, были определены основные технологические параметры – рабочая температура и давление процесса, а также подобран оптимальный растворитель. Показатели процесса олигомеризации этилена при использовании этой системы (табл. 1) были улучшены модификацией дифосфинового лиганда. Введение в качестве заместителя метильной группы в фенильное кольцо (**К-2**) привело к более чем трехкратному увеличению

производительности каталитической системы и повышению селективности процесса по фракции C₆ до 84,5 %. Дальнейшая работа по модификации структуры лиганда позволила получить каталитическую систему тримеризации этилена в 1-гексен нового поколения с селективностью по фракции C₆ более 90 % и содержанием в ней 1-гексена до 99,5 % масс. при производительности процесса 900-1400 кг/ГCr·ч. Такие показатели достигаются при использовании для получения 1-гексена из этилена под действием каталитической системы, состоящей из комплекса хрома общей формулы [CrCl₃(H₂O)((Ph₂P(1,2-C₆H₄)P(Ph)(1,2-C₆H₄)CH=CR₂)], где R – водород (**К-3**) или метильная группа (**К-4**), активированного смесью растворов метилалюмоксана и триметилалюминия в метилциклогексане при температуре 70-90 °С и давлении 30-40 бар.

Таблица 1. Производительность и состав продуктов реакции тримеризации

| Комплекс хрома | Производительность, кг/ГCr·ч | Селективность по фракциям, % масс. | | | | | Источник |
|----------------|------------------------------|------------------------------------|----------------|----------------|----------------|------------------|----------|
| | | полимер | C ₄ | C ₆ | C ₈ | C ₁₀₊ | |
| К-1 | 218 | 0,2 | 0,5 | 52,8 | 29,1 | 17,4 | [3] |
| К-2 | 726 | 0,3 | 0,2 | 84,5 | 6,9 | 8,1 | [3] |
| К-3 | 900 | 0,3 | 0,4 | 89,8 | 7,1 | 2,4 | [2] |
| К-4 | 1400 | 0,01 | 0,1 | 94,8 | 2,8 | 2,3 | [2] |

Существенным технологическим преимуществом использования разработанной каталитической системы является практически полное отсутствие полимерных продуктов, при этом процесс протекает при низких концентрациях катализатора, относительно низких давлении (не более 40 бар) и температуре (не более 90 °С). Хорошая растворимость компонентов каталитической системы в алифатических циклических углеводородах также является важным технологическим преимуществом, т.к. облегчается их ввод в реактор при проведении процесса. Раствор каталитической системы сохраняет стабильность и активность на протяжении нескольких месяцев при хранении в инертной атмосфере.

Литература

1. J. T. Dixon, M. J. Green, F. M. Hess, D. H. Morgan. J. Organomet. Chem., 2004, 689, 3641-3668.
2. Патент 2 581 052 C1 (РФ).
3. Патент 2 556 636 C1 (РФ).

**ГИДРИРОВАНИЕ НЕФТЕПОЛИМЕРНЫХ СМОЛ НА НЕНАНЕСЕННЫХ
СУЛЬФИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ, СИНТЕЗИРУЕМЫХ ИЗ
ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПРЕКУРСОРОВ**

Хан О.И.¹, Петрухина Н.Н.², Туманян Б.П.¹, Максимов А.Л.^{2,3}

**PETROLEUM RESINS HYDROGENATION OVER UNSUPPORTED SULFIDE
CATALYSTS FORMED FROM WATER-SOLUBLE PRECURSORS**

¹*Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина,
Москва*

²*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва
E-mail: oksa_0096@mail.ru*

³*Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва*

Нефтеполимерные смолы (НПС) используются в различных отраслях промышленности: шинной и резиновой, лакокрасочной, в производстве бумаги, клеев и др.

Гидрированные НПС не содержат олефиновых фрагментов и, в зависимости от степени гидрирования, имеют низкое содержание ароматических фрагментов или вообще не содержат их [1]. Этот способ позволяет использовать при синтезе НПС широко доступное сырье: фракцию С₉, тяжелую смолу пиролиза, каменноугольные смолы.

Цель данной работы – исследование процесса получения светлых нефтеполимерных смол гидрированием на ненанесенных сульфидных катализаторах, синтезируемых *ex situ*, и выявление взаимосвязи морфологических характеристик катализатора и его активности в процессе гидрирования. Получаемые светлые НПС представляют интерес как компоненты цветных асфальтобетонов.

В качестве сырья использовали нефтеполимерную смолу (НПС), имеющую следующие характеристики: цвет по йодометрической шкале 60 мг I₂/100 см³, содержание ароматических протонов по спектру ¹H ЯМР 22%, олефиновых – 2,6%, средневесовая молекулярная масса M_w = 1325, среднечисловая молекулярная масса M_n = 589, z-средняя молекулярная масса M_z = 3268.

При синтезе катализатора использовали: декалин, НПС или Span 80 в качестве поверхностно-активного вещества (ПАВ), нитрат никеля и парамолибдат аммония. В качестве сульфидирующего агента использовали элементную серу. Варьировали концентрацию ПАВ от 1 до 6% на декалин. Синтез вели в автоклаве при начальном давлении водорода 30 атм, непрерывном перемешивании и температуре 360°C в течение 6 ч. После синтеза катализатор отделяли от декалина. К катализатору добавляли навеску НПС в циклогексане и проводили каталитический эксперимент. Процесс гидрирования проводили в автоклаве при температуре 290°C, начальном давлении водорода 30 атм и

непрерывном перемешивании в течение 7 часов. Катализатор отделяли от раствора продукта центрифугированием, растворитель отгоняли в роторном испарителе при остаточном давлении 30 мм рт. ст. и температуре не выше 70°C. Для полученных светлых НПС были определены следующие характеристики: цвет по йодометрической шкале, содержание олефиновых, алифатических и ароматических протонов с помощью ¹H ЯМР-спектроскопии, средняя молекулярная масса методом гель-проникающей хроматографии.

Молекулярно-массовое распределение и среднюю молекулярную массу образцов определяли на гель-проникающем хроматографе Agilent PL-GPC 220, снабженном колонкой Styrogel HR 5E, в качестве элюента использовали тетрагидрофуран (ТГФ), скорость потока 1 мл/мин.

Степень гидрирования определяли методом ¹H ЯМР, широко используемым при исследовании гидрированных полимеров и нефтеполимерных смол. Степень гидрирования олефиновых и ароматических фрагментов вычисляли по формулам (1) и (2) [2,3]

$$\eta_{ol} = 1 - \frac{S_{ol}^{prod}}{S_{ol}^{feed}} \cdot 100; \quad (1)$$

$$\eta_{ar} = 1 - \frac{S_{ar}^{prod}}{S_{ar}^{feed}} \cdot 100; \quad (2)$$

где η_{ol} , η_{ar} – степень гидрирования соответственно олефиновых и ароматических фрагментов, %; S_x^{prod} , S_x^{feed} – интегральная интенсивность сигнала в соответствующей области для продукта и сырья. Область олефиновых протонов соответствует 4,0–6,5 ppm, ароматических – 6,5–8,0 ppm, алифатических – 1,0–4,0 ppm.

В таблице 1 приведены данные об активности синтезируемых катализаторов. По полученным результатам можно сделать вывод, что наиболее активны катализаторы, синтезируемые при использовании НПС в качестве эмульгирующего вещества. Это связано с тем, что в составе Span и НПС (ИК) присутствует кислород, который окисляет поверхность катализатора.

Таблица 1. Активность синтезируемых катализаторов

| Содержание НПС в эмульсии при синтезе, % | Степень гидрирования, % | | Цвет, мг I ₂ /100 мл |
|--|-------------------------|------------|---------------------------------|
| | ароматических | олефиновых | |
| Span 80 | | | |
| 0 | 43.7 | 85.3 | 700 |
| 2 | 35.9 | 88.8 | 2 |
| НПС | | | |
| 1 | 62.9 | 100.0 | 10 |
| 2 | 50.7 | 61.4 | 7 |
| 4 | 59.6 | 100.0 | 3 |
| 6 | 64.1 | 100.0 | 7 |
| НПС ИК | | | |
| 1 | 52.6 | 100.0 | 5 |
| 2 | 42.5 | 100.0 | 10 |
| 4 | 34.6 | 100.0 | 40 |
| 6 | 42.5 | 100.0 | 7 |

Светлые НПС являются перспективными вяжущими материалами для производства цветных асфальтобетонов. Смолы, полученные путем гидрирования, являются наиболее подходящими, так как имеют светлый цвет, высокую окислительную стабильность и устойчивость к воздействию солнечного света.

Работа выполнена в ИНХС РАН (№79) в рамках Госзадания (тема 5).

Литература

1. Hatano A., Iwase Y., Ashida K. Determination of Some Color Components Present in Petroleum Resin // Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry: Pure and Applied Chemistry. 1978. Vol. 12. N 5. P. 647–659.
2. Ambros yon Holleben M.L., Silva S. M., Mauler R. S. Hydrogenation of styrene-butadiene rubber by hydrogen transfer from limonene // Polymer Bulletin. 1994. Vol. 33. P. 203-208.
3. Sae-Ma N., Praserthdam P., Panpranot J., Chaemchuen S., Dokjamp S., Suriye K., Rempel G. L. Color Improvement of C₉ Hydrocarbon Resin by Hydrogenation Over 2% Pd/c-Alumina Catalyst: Effect of Degree of Aromatic Rings Hydrogenation // Journal of Applied Polymer Science. 2010. Vol. 117. P. 2862–2869.

**АДДИТИВНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ДИЦИКЛОПЕНТАДИЕНА В
ПРИСУТСТВИИ N-ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ КАРБЕНОВЫХ Pd-
КОМПЛЕКСОВ**

**Бермешева Е.В.^{1,2}, Возняк А.И.¹, Нечаев М.С.^{1,3}, Асаченко А.Ф.¹, Топчий М.А.¹,
Грибанов П.С.¹, Бермешев М.В.^{1,4}**

**ADDITIVE POLYMERIZATION OF DICYCLOPENTADIENE IN THE
PRESENCE OF N-HETEROCYCLIC CARBENE Pd COMPLEXES**

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

E-mail: Janebp@ips.ac.ru

² *Первый Московский государственный медицинский университет имени И.М. Сеченова Министерства здравоохранения Российской Федерации, Москва*

³ *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва*

⁴ *Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва*

Увеличение производства этилена и пропилена, наблюдаемое в последние годы, привело к значительному возрастанию количества циклопентадиена (ЦПД) и его димера – дициклопентадиена (ДЦПД), образующихся в качестве побочных продуктов на установках пиролиза нефтяного сырья. Одна из возможностей использования жидких продуктов пиролиза является их полимеризация с целью получения нефтеполимерных смол, которые как правило, термопластичны и температуры размягчения этих полимеров находятся приблизительно от 60 до 150°C. Экономически целесообразно использовать для синтеза таких смол сырье, содержащее не менее 30 % непредельных реакционноспособных углеводородов. Фракции C₅₊, C₉₊ пиролиза содержат в своем составе до 15-30% ЦПД и ДЦПД. Не меньшее количество ЦПД содержится в аналогичном коксохимическом сырье. В настоящее время ЦПД и ДЦПД в России используются лишь в незначительной степени для производства этилен-пропилен-диеновых каучуков, адамантана, металлоценов, пестицидов и инсектицидов, нефтеполимерных смол, полиэфирных олигомеров. Одним из наиболее рациональных наукоемких путей применения ДЦПД, освоенных за последнее десятилетие в мире, является его метатезисная полимеризация, в результате которой получается термореактивный полимер с уникальными потребительскими свойствами: низкой плотностью, высокой прочностью, устойчивостью при высоких и низких температурах, стойкостью к воздействию химических реагентов. Поскольку ДЦПД в своем составе имеет напряженный цикл, а также две непредельные связи норборненовую и циклопентеновую, то механизм его полимеризации может быть многостадийным и включать в себя реакции полиприсоединения и раскрытия цикла. Норборнен и его производные способны полимеризоваться не только по метатезисной схеме, которая включает в себя раскрытие цикла и приводит к образованию непредельных

полициклопентилениленов, а также по аддитивной схеме. Аддитивная полимеризация протекает с сохранением бициклической структуры, то есть с раскрытием только компоненты двойной связи, приводящей к образованию структур с насыщенными основными цепями (схема 1).

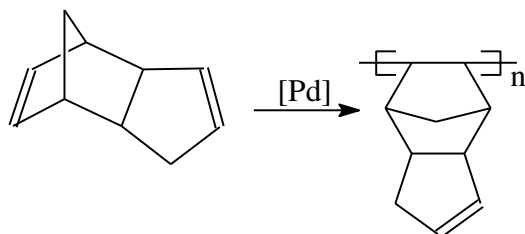


Схема 1 Аддитивная полимеризация ДЦПД

До настоящей работы аддитивная полимеризация дициклопентадиена была исследована в присутствии различных каталитических систем [1-3], однако в данных работах практически не уделялось внимание изучению физико-химических свойств синтезируемого аддитивного полидициклопентадиена и этот полимер на данный момент является мало изученным. В связи с вышесказанным перспективным представляется поиск эффективных каталитических систем для аддитивной полимеризации дициклопентадиена и изучение свойств получающегося полимера. В данной работе мы впервые исследовали аддитивную полимеризацию дициклопентадиена под действием высокоактивных N-гетероциклических Pd-комплексов, активируемых боратом ($\text{Na}^+[\text{B}(3,5\text{-}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5)_4]^-$ (NaBARF)) (Рис.1).

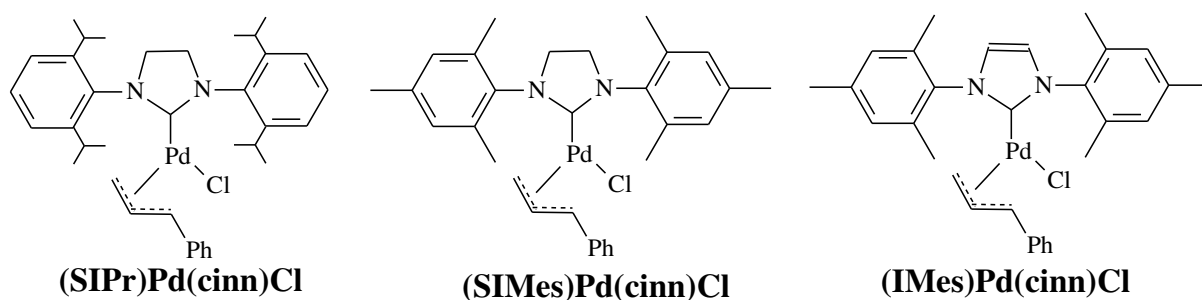


Рис. 1. Строение некоторых изученных в работе Pd-комплексов.

Показано, что активность каталитической системы сильно зависит от строения используемого Pd-комплекса, стерической загруженности N-гетероциклическими лигандами, а так же от насыщенности карбенового лиганда. Активность изученных каталитических систем достигала величины $1 \cdot 10^4$ Гполимера/(мольPd·ч). Было также изучено влияние природы растворителя на каталитическую активность катализатора.

Оказалась, что природа растворителя существенно влияет. Максимальная каталитическая активность была достигнута при полимеризации в 1,2-дихлорэтано (ДХЭ). Аддитивные полимеры на основе ДЦПД получены с выходами до 97%. Синтезированный аддитивный полидициклопентадиен является аморфным, стеклообразным и микропористым полимером. Удельная поверхность этого полимера составляет 320 м²/г.

Работа выполнена за счет средств Российского Научного фонда (Соглашение №. 17-19-0595).

Литература

1. Hasan T, Ikeda T, Shiono T.. J Polym Sci, Part A: Polym Chem. 2007. Vol. 45. P. 4581.
2. Commarieu B, Claverie JP. Chem Sci. 2015. Vol. 6. P. 2172.
3. Chemtob A, Gilbert RG. Macromolecules. 2005. Vol. 38. P. 6796.

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИМЕР-ПОЛИМЕРНЫХ СМЕСЕЙ
СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА С
НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫМ ПОЛИЭТИЛЕНОМ**
**Гостев С.С., Старчак Е.Е., Ушакова Т.М., Крашенников В.Г., Гринев В.Г.,
Маклакова И.А., Новокшонова Л.А.**

**SYNTHESIS AND PROPERTIES OF POLYMER-POLYMER BLENDS OF
ULTRAHIGHMOLECULAR WEIGHT POLYETHYLENE WITH
LOWMOLECULAR WEIGHT POLYETHYLENE**

*Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва,
E-mail: gostev1992@bk.ru*

Полиэтилен является самым востребованным в мире полиолефином. Полимерные материалы на его основе, находят широкое применение в различных отраслях промышленности. Одним из основных направлений исследований в области химии высокомолекулярных соединений является создание полимер-полимерных смесей с мультимодальным молекулярно-массовым распределением на основе полиэтилена. Такие исследования расширяют возможности модификации структуры и улучшения свойств полиолефина за счет придания материалу свойств каждого из компонентов смеси. Особый интерес представляют материалы, включающие сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) с молекулярной массой $\geq 1 \times 10^6$, который обладает комплексом уникальных свойств (высокие ударные, деформационно-прочностные, износостойкие свойства и т.д.). Высокая вязкость расплава затрудняет как переработку этого уникального материала в изделия, так и введение СВМПЭ в полимерные матрицы традиционным методом смешения в расплаве. В настоящее время развиваются новые способы получения полимерных композиций непосредственно в синтезе путем осуществления многостадийных процессов гомо- и сополимеризации олефинов на традиционных металлоорганических катализаторах с использованием мультиреакторных схем [1, 2]. Актуальность применения таких “реакторных” методов наряду с другими преимуществами относительно механического смешения заключается в возможности получения полимерных композиций, реакторных смесей (РС) на основе полимеров со сверхвысокой молекулярной массой. Цель данной работы заключается в получении непосредственно в синтезе полимер-полимерных смесей на основе СВМПЭ и низкомолекулярного полиэтилена (НМПЭ) путем двухстадийной последовательной полимеризации на металлоценовом катализаторе и изучение морфологии и свойств полученных полимерных продуктов.

Синтез смесей СВМПЭ осуществлялся путем двухстадийных последовательных полимеризационных процессов на катализаторе *rac*-(CH₃)₂Si(Ind)₂ZrCl₂/MAO, который

согласно литературным данным является одним из немногих металлоценовых катализаторов, в присутствии которых при низкой температуре полимеризации образуется СВМПЭ [3, 4]. Выбор условий стадий последовательного процесса осуществлялся на основе данных, полученных в [4]. Для получения смесей СВМПЭ/НМПЭ на первой стадии при 30 °С проводили полимеризацию этилена с получением заданного количества СВМПЭ с $M_w = 1 \times 10^6$ г/моль, затем поднимали температуру полимеризации до 70 °С и синтезировали ПЭ с $M_w = 160000$ г/моль. Также применялась схема синтеза, при которой менялась последовательность стадий. Таким образом, были синтезированы смеси на основе СВМПЭ или на основе НМПЭ (Таблица). Содержание фракции НМПЭ в смесях меняли в интервале от 23 до 70 масс. %.

Таблица. Состав и характеристики реакторных смесей на основе СВМПЭ и НМПЭ.

| СВМПЭ мас. % | НМПЭ мас. % | ДСК (2 плавление) | | Деформационно-прочностные свойства | | | | |
|-----------------|----------------|----------------------|---------|------------------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|-------------|
| | | Тпл, °С | X, % | σ_T , МПа | ϵ_T , % | σ_p , МПа | ϵ_p , % | E_p , МПа |
| СВМПЭ/НМПЭ | | | | | | | | |
| 100 | 0 | 140 | 54.3 | 23.2±0.2 | 10.1±0.2 | 39.3±5.1 | 619±49 | 1000±75 |
| 30 | 70 | 134.7 | 67.2 | 23.8±0.8 | 10.2±0.4 | 34.6±1.6 | 650±72 | 1020±30 |
| 50 | 50 | 133.8 | 64.2 | 24.2±0.2 | 8.7±0.1 | 30.7±1.1 | 620±15 | 1080±30 |
| 77 | 23 | 134.1 | 63.4 | 22.6± | 10.6±0,5 | 35.0±1,3 | 570±18 | 940±60 |
| НМПЭ/СВМПЭ | | | | | | | | |
| 0 | 100 | 134.6 | 62.2 | 26.2±0.6 | 8.3±0.5 | 33.0±2.4 | 800±31 | 1230±30 |
| 30 | 70 | 135.4 | 64.7 | 24.8±0.3 | 9.2±0.1 | 31.5±1.6 | 850±22 | 1100±40 |
| 50 | 50 | 134.2 | 62.6 | 24.2±0,6 | 10.1±0,4 | 27.2±2,5 | 606.5±52 | 1010±50 |
| 77 | 23 | 134.8 | 58.0 | 22.4±0.4 | 10.0±0.3 | 39.0±3.4 | 690±31 | 880±20 |

Установлено, что последовательность стадий влияет на морфологию частиц полимерного продукта. На рисунке 1 приведены микрофотографии порошков РС одинакового состава. А и В – порошок СВМПЭ, с введенным в него низкомолекулярным ПЭ при пятикратном увеличении, С и Д порошок низкомолекулярного ПЭ, модифицированный СВМПЭ при десятикратном увеличении. В последнем случае

образуется более мелкодисперсный материал. Это особенно видно при сравнении фотографий В и D отдельных частиц порошков.

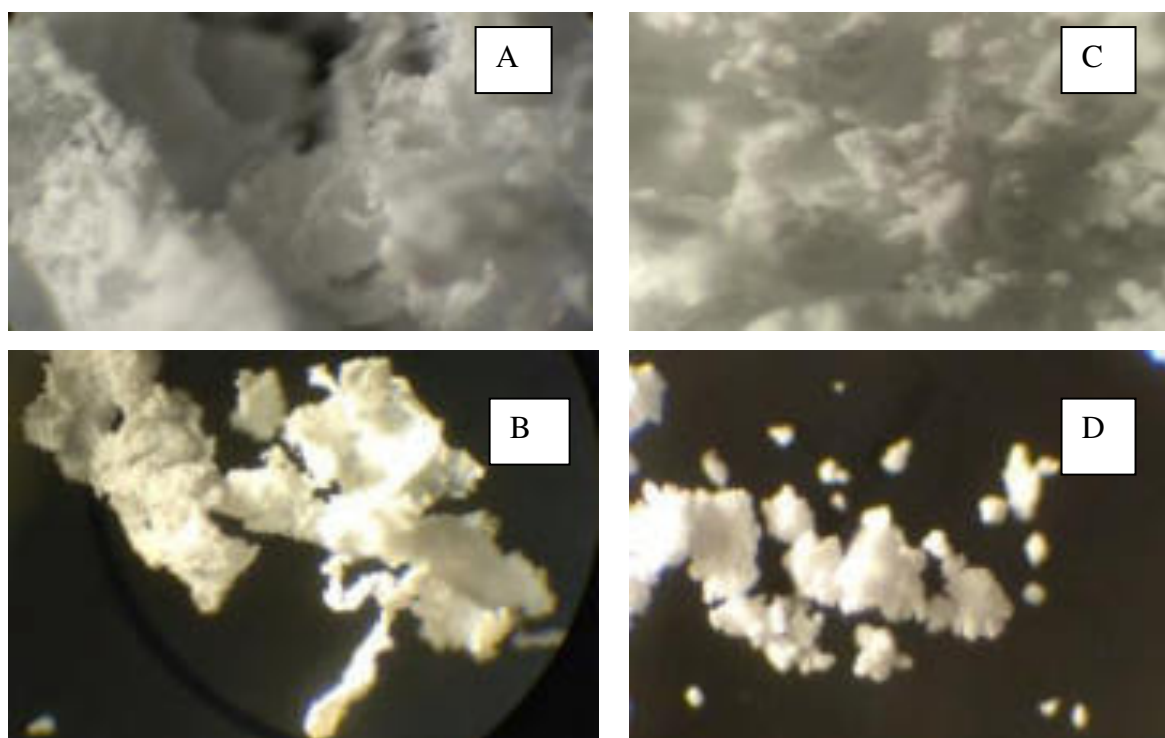


Рис. 1. Микрофотографии частиц полимер-полимерных реакторных смесей СВМПЭ/НМПЭ при пятикратном увеличении (А, В) и НМПЭ/СВМПЭ при десятикратном увеличении (С, D). Содержание фракции НМПЭ 70 мас. %.

А и С – порошки в массе; В и D – отдельные частицы порошков

Изучение морфологии РС методом ДСК показало, что на ДСК кривых всех образцов присутствует единственный пик плавления, свидетельствующий о наличии единой кристаллической фазы. Из данных, представленных в таблице, видно, что повышение доли фракции низкомолекулярного ПЭ в СВМПЭ приводит к увеличению кристалличности материала от 54.3 % до 67.2 % и, наоборот, при введении в процессе синтеза СВМПЭ в низкомолекулярный ПЭ кристалличность смеси снижается. В обоих случаях изменение состава смеси вызывает изменение температуры плавления. Это связано с модификацией кристаллической фазы соответствующей полимерной матрицы, изменением параметров элементов надмолекулярной структуры материала. Размеры ламелей, рассчитанные по приближенному уравнению Томсона-Гиббса, менялись от 40.6 нм для немодифицированного СВМПЭ до 18 нм для смеси СВМПЭ/НМПЭ с 77 мас. % НМПЭ.

Установлено влияние составов РС на их деформационно-прочностные свойства. Происходит некоторое изменение модуля упругости (E), предельного напряжения при разрыве (σ_p) и относительного удлинения при разрыве (ϵ_p), в то же время предел текучести (σ_T) материала практически не меняется. Нет четких данных о влиянии последовательности стадий полимеризации при синтезе реакторных смесей на их свойства. Однако следует отметить, что НМПЭ/СВМПЭ проявляют более высокие пластические свойства и при достаточно высоких значениях E , чем СВМПЭ/НМПЭ. Например, если сравнивать материалы, содержащие 30 мас. % СВМПЭ, то видно, что величина ϵ_p для НМПЭ/СВМПЭ составляет 850 ± 22 % и превышает ϵ_p не только СВМПЭ/НМПЭ того же состава (650 ± 72 %), но и немодифицированного НМПЭ (800 ± 31 %). Этот материал обладает достаточно высоким модулем упругости при растяжении (1100 ± 40 % МПа), но по прочности в 31.5 ± 1.6 МПа уступает смеси СВМПЭ/НМПЭ (34.6 ± 1.6 МПа). В то же время введение в НМПЭ 77 мас. % СВМПЭ (смесь НМПЭ/СВМПЭ) приводит к получению материала с величиной σ_p в 39.0 ± 3.4 МПа равной σ_p немодифицированного СВМПЭ (39.3 ± 5.1 МПа).

Работа выполнена за счет средств Российского Фонда Фундаментальных Исследований (мол_а № 18-33-00825).

Литература

1. Shan C.L., Soares, J.B.P., Penlidis, A. Polymer 2002, 43, 7345-7365.
2. Ushakova T. M., Starchak E.E., Krashennnikov V.G., Grinev V.G., Ladygina T.A., Novokshonova L.A. Journal of Applied Polymer Science. 2014, 131, DOI: 0.1002/APP.40151.
3. Alt, H. G., Koöppel, A. Chem. Rev. 2000, 100, 1205-1221.
4. Маклакова И.А., Старчак Е.Е., Ушакова Т.М., Гостев С.С., Крашенинников В.Г., Новокшонова Л.А. Настоящий сборник тезисов докладов XIIой Международной конференции молодых ученых по нефтехимии, Звенигород, 17-21 сентября 2018 г.

**МОДИФИКАЦИЯ ПОЛОВОЛОКОННЫХ ПОЛИСУЛЬФОНОВЫХ
МЕМБРАН НАНОФИБРИЛЛЯРНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗОЙ**
**Анохина Т.С.¹, Баженов С.Д.¹, Василевский В.П.¹, Петрова Д.А.², Винокуров В.А.²,
Волков А.В.¹**

**MODIFICATION OF HOLLOW FIBER POLYSULFONE MEMBRANES WITH
CELLULOSE NANOFIBRILS**

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

E-mail: tsanokhina@ips.ac.ru

² *Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина», Москва*

В процессе добычи нефти и ее переработки образуется большое количество маслосодержащих сточных вод, которые отрицательно влияют на окружающую среду [1]. Объем таких вод ежегодно составляет около 1500 км³ [2]. В связи с этим огромное внимание сосредоточено на их очистке. Традиционные методы имеют ряд недостатков с точки зрения эффективности, высоких эксплуатационных расходов и крупных габаритов очистных установок. Поэтому, в настоящее время, большой интерес вызывают баромембранные процессы: микрофильтрация, ультрафильтрация, нанофильтрация и обратный осмос [3-5].

Ультрафильтрация (УФ) - процесс разделения высокомолекулярных и низкомолекулярных соединений в жидкой фазе с использованием селективных мембран, пропускающих преимущественно только молекулы низкомолекулярных соединений [4]. Размер пор УФ-мембран находится в диапазоне от 1 до 100 нм [6]. Одним из самых применяемых полимеров для гидрофобных УФ-мембран является полисульфон (ПСФ), так как он обладает высокой термостабильностью и стойкостью в широком диапазоне рН. Основная проблема сравнительно гидрофобных ПСФ-мембран – загрязнение их поверхности или объема пор, за счет взаимодействия полимера с выделяемым веществом, содержащемся в воде при ее очистке. Решением такой проблемы может увеличение их гидрофильности. Привлекательным для этих целей может быть такой бионаноматериал, как наноцеллюлоза (НЦ). Введение НЦ – в виде целлюлозных нанофибрилл (ЦНФ) или нанокристаллов (ЦНК) – в плоские мембраны из ПСФ, более чем вдвое увеличивает их проницаемость по воде, сохраняя высокие значения селективности по бычьему сывороточному альбумину [7-9], при этом степень восстановления потока после УФ увеличивается с 50 (исходная мембрана) до 75 % (модифицированная НЦ) [8]. Тем не менее, на сегодняшний день в литературе отсутствуют данные по модификации наноцеллюлозой УФ мембран из ПСФ в виде полых волокон – наиболее распространенного типа мембран в промышленности,

вследствие чего целью данной работы является модификация полволоконных ПСФ мембран целлюлозными нанофибриллами.

Для приготовления растворов и формовки мембран использовалась методика, представленная в работах [10-11], и модифицированная введением nanoцеллюлозы способом, представленной ниже. Формовочные растворы были приготовлены из следующих компонентов: мембранообразующий полимер - ПСФ в гранулах (BASF Ultrason® S 6010), растворитель - N-метилпирролидон (НМП, Acros Organics 99% extra pure), порообразующая добавка - полиэтиленгликоль со средней молекулярной массой 400 г/моль (ПЭГ-400, Acros Organics), модификатор – гель ЦНФ в N-метилпирролидоне. Для приготовления формовочных растворов использовали смесь ПСФ и ПЭГ-400 в массовом соотношении 1:1,25. Эту смесь помещали в термостатируемую емкость и перемешивали в контролируемых условиях (температура 70°C, скорость перемешивания 150 об/мин) в течение часа. После этого в смесь добавляли гель ЦНФ, затем доливали растворитель (НМП) в таких пропорциях, чтобы масса геля составляла 1 или 5% масс. от массы сухого ПСФ, а концентрация ПСФ в результирующем растворе составляла 23,9% масс. Далее увеличивали температуру термостатируемой емкости до 120 °C и перемешивали в контролируемых условиях (скорость 500 об/мин) в течение 4-5 ч, после чего охлаждали до комнатной температуры. Свойства растворов контролировали по определению их динамической вязкости (вискозиметр Брукфильда Brookfield DV2T-RV с использованием шпинделя RV-07 со скоростью вращения 100 об/мин) при комнатной температуре (23°C). Стоит отметить, что вязкость растворов ПСФ с гелем ЦНФ, была сравнима с вязкостью исходного раствора матричного полимера, и варьировалась в пределах 32500 ± 1500 сПз. Данный факт привел к тому, что на этапе формования волокна не потребовалось существенного изменения методики получения полволоконных мембран. Перед формованием вязкость формовочных растворов понижали путем нагрева до 120 °C, после чего растворы фильтровали через сетку из нержавеющей стали с размером ячейки 4-5 мкм под давлением азота 0,18-0,2 МПа. После фильтрации растворы охлаждали до комнатной температуры и дегазировали под вакуумом в течение 4-5 часов для удаления пузырьков газа, которые в процессе формования могут приводить к обрыву получаемого полого волокна. Непосредственное получение полволоконных мембран проводили «сухо-мокрым» способом формования в режиме «свободного прядения» полого волокна на воздухе с подачей внутреннего осадителя (дистиллированная вода) внутрь жидкого капилляра полимерного раствора с применением специальной установки (см. Рис.1). В этом варианте прядения

сформованная мембрана под собственным весом поступала в приемную ванну (проточная вода), где самопроизвольно сматывалась в бухту. В работе была использована фильера с площадью кольцевого сечения $1,77 \text{ мм}^2$. Условия формирования следующие: давление над формовочным раствором – 200 кПа, давление над внутренним осадителем – 45 кПа, температура внутреннего осадителя на входе в фильеру – 70°C .

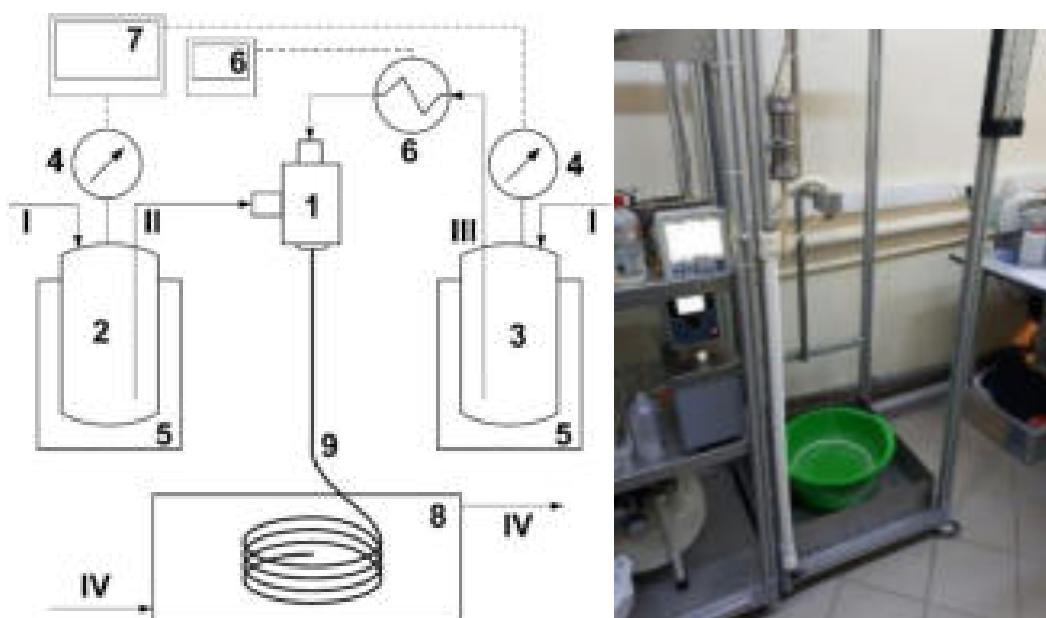


Рис. 1. Установка и процесс формирования полволоконных мембран, модифицированных наночеллюлозой: 1 – формовочная фильера; 2 – емкость формовочного раствора; 3– емкость внутреннего осадителя; 4 – высокоточный цифровой датчик давления; 5 – циркуляционный термостат; 6 – теплообменник для нагревания внутреннего осадителя; 7 – регистратор многоканальный технологический; 8 – приемная/промывочная ванна с внешним осадителем; 9 – сформованная полволоконная ультрафильтрационная мембрана; I – линия сжатого воздуха; II – теплоизолированная линия формовочного раствора; III – теплоизолированная линия внутреннего осадителя; IV – линия внешнего осадителя.

В результате были получены асимметричные полволоконные мембраны из полисульфона с содержанием геля ЦНФ 1% и 5% на массу сухого ПСФ. Изображения боковых сколов мембран, полученные сканирующей электронной микроскопией, представлены на Рис.2.

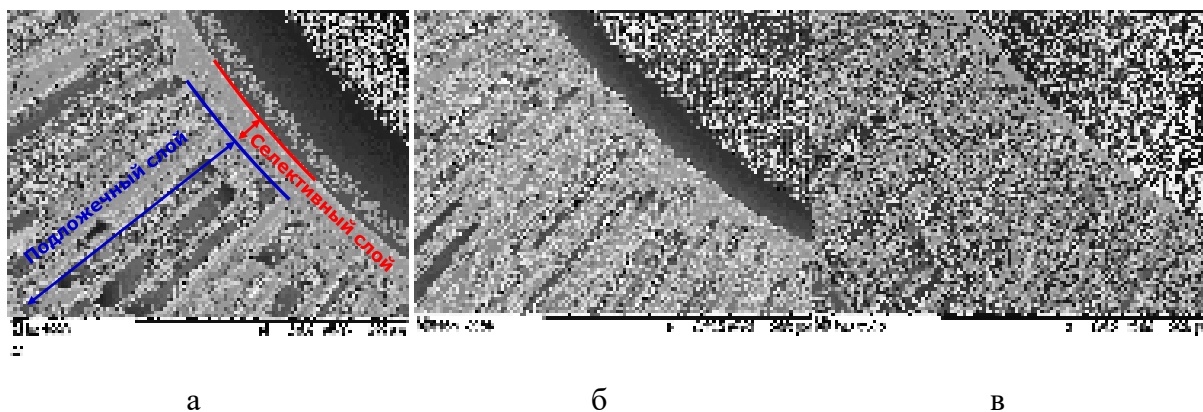


Рис. 2. Изображения мембран с различным содержанием геля нановолокнистой целлюлозы: а) исходная мембрана; б) мембрана с содержанием геля ЦНФ 1% масс.; в) мембрана с содержанием геля ЦНФ 5% масс.

Из рис. 2 видно, что морфологическая структура полуволокнистой мембраны является асимметричной и включает плотный селективный слой губчатой структуры и подложечный слой с «пальцевидными» макропустотами. Очевидно, что добавление геля наноцеллюлозы приводит к изменениям морфологической структуры мембран: селективный слой мембран становится тоньше, при этом уменьшается диаметр «пальцевидных» макропустот, и возрастает их количество. Для таких мембран следует ожидать увеличения производительности по воде.

В таблице 1 приведены данные по контактным углам смачивания исходных и модифицированных мембран по разным тестовым жидкостям (вода, этиленгликоль). Свободная поверхностная энергия поверхностей мембран (γ_s) была определена на основе модели межфазного взаимодействия Owens-Wendt на основе вкладов полярной (γ_s^p) и неполярной (дисперсионной, γ_s^d) компонент с применением указанных тестовых жидкостей на основании из общего уравнения Fowkes

$$\gamma_l(1 + \cos\theta) = 2(\gamma_l^d \gamma_s^d)^{1/2} + 2(\gamma_l^p \gamma_s^p)^{1/2} \quad (1)$$

где индексы «d» и «p» относятся к дисперсионной и полярной компонентам (соответственно) поверхностных энергий жидкой γ_l и твердой фазы (поверхности мембраны) γ_s [12]. Из таблицы 1 очевидно, что добавление НЦ приводит к увеличению гидрофильности полуволокнистых ПСФ мембран: углы смачивания снижаются с ростом концентрации ЦНФ. При этом свободная поверхностная энергия мембран возрастает почти в полтора раза до 34,60 мДж/м² для мембран с 5% геля ЦНФ. Таким образом, полученные мембраны перспективны УФ очистки сточных вод в процессах нефтехимии и нефтепереработки.

Таблица 1. Контактные углы смачивания по воде и этиленгликолю и значения поверхностной энергии мембран.

| Образец | Контактный угол Θ , ° | | γ_s^d , мДж/м ² | γ_s^p , мДж/м ² | γ_s , мДж/м ² |
|-------------------|------------------------------|---------------|--------------------------------------|--------------------------------------|------------------------------------|
| | Вода | Этиленгликоль | | | |
| Исходная мембрана | 81 | 70 | 6,96 | 17,17 | 24,13 |
| Мембрана с 1% ЦНФ | 78 | 51 | 24,14 | 8,58 | 32,71 |
| Мембрана с 5% ЦНФ | 68 | 48,5 | 14,25 | 20,35 | 34,60 |

Исследования проводились в рамках ФЦП “Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технического комплекса России на 2014–2020 годы” при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (проект 14.577.21.0265, уникальный идентификатор ПНИЭР RFMEFI57717X0265). Авторы благодарят Кутузова К.А. за помощь в получении полволоконных мембран.

Литература

1. Muppalla R., Jewrajka S.K., Reddy A.V.R. Separation and Purification Technology. 2015. Vol. 143. P. 125.
2. Ахметов С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа: Учебное пособие для вузов. Уфа, Гилем, 2002. 672 с.
3. Рябчиков, Б.Е. Современная водоподготовка. Москва, ДеЛи плюс, 2013. 680 с.
4. Дытнерский, Ю. И. Мембранные процессы разделения жидких смесей. Москва, Мир, 1975. 232 с.
5. Свитцов, А.А. Введение в мембранные технологии. Москва, ДеЛи принт, 2007. 170 с.
6. Cassano, A. Woodhead Publishing Limited. 2011. P. 647.
7. Qu P., Tang H., Gao Y. et al. Bio-Resources. 2010. Vol. 5. P. 2323.
8. Zhang D., Karkooti A., Liu L. et al. Journal Membrane Science. 2018. Vol. 549. P. 350.
9. Ding Z., Liu X., Liu Y. et al. Polymers. 2016. Vol. 8. P. 349.
10. Ovcharova A.A., Vasilevsky V.P., Borisov I.L. et al. Petroleum Chemistry. 2016. Vol. 56. № 11. P. 1078.
11. Ovcharova A.A., Vasilevsky V.P., Borisov I.L. et al. Separation and Purification Technology. 2017. Vol. 183. P. 162.
12. Volkov V.V., Lebedeva V.I., Petrova I.V. et al. Advances in Colloid & Interface Science. 2011. Vol. 164. P. 144.

**СТАБИЛЬНОСТЬ МЕМБРАННОГО МАТЕРИАЛА PIM-1 В
АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДАХ И НИЗКОЛЕТУЧИХ ПОЛЯРНЫХ
ЭКСТРАГЕНТАХ**

**Анохина Т.С.¹, Юшкин А.А.¹, Борисов И.Л.¹, Василевский В.П.¹, Budd P.M.²,
Волков А.В.¹**

**STABILITY OF PIM-1 IN AROMATIC HYDROCARBON AND LOW-VOLATILE
POLAR EXTRACTANTS**

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

E-mail: tsanokhina@ips.ac.ru

² *School of Chemistry, The University of Manchester, Manchester, UK*

Ароматические углеводороды (арены) относятся к наиболее крупнотоннажным продуктам основного органического и нефтехимического синтеза, уступая по масштабам производства лишь непредельным углеводородам. На долю ароматических углеводородов приходится четверть мировой нефтехимической продукции, объем производства бензола-толуола-ксилолов (БТК) в мире уже превысило 100 млн.т в год. Арены широко применяются в промышленности и служат исходным сырьем в нефтехимии для получения широкого круга полимеров, лекарств, красителей, синтетических моющих средств, волокон, инсектицидов, присадок и многих других продуктов. Несмотря на то, что ароматические соединения повышают показатель октанового числа бензина, на сегодняшний день существует тенденция по ужесточению требований по их содержанию в топливе. В промышленности наиболее распространенным способом селективного выделения аренов из их смесей с парафинами, нафтенами и олефинами является экстракционная перегонка, так как разделение таких смесей обычной ректификацией невозможно из-за образования азеотропных смесей. В качестве экстрагентов ароматических соединений используют низколетучие полярные растворители: сульфолан, диэтиленгликоль, триэтиленгликоль, тетраэтиленгликоль, N-метилпирролидон (МП), N-формилморфолин, диметилсульфоксид (ДМСО), пропилен карбонат (ПК). После экстракции БТК, низколетучие полярные растворители регенерируют путем дистилляционной отгонки аренов с применением водяного пара при температурах 140-190°C, что сопряжено с высокими энергозатратами (для получения 1 тонны БТК необходимо порядка 200 кВт·ч энергии [1]). Кроме того, существующий метод регенерации экстрагентов сопряжен с неизбежными выбросами относительно летучих компонентов БТК в условиях проведения процесса при повышенных температурах, что оказывает негативный эффект на окружающую среду. Более того, высокие температуры на этапе регенерации и побочные примеси могут быть причиной постепенной деструкции экстрагентов и

ухудшению их сорбционных свойств, а продукты их деструкции также опасны для окружающей среды и требуют специальных методов утилизации.

За счет того, что мембранные технологии имеют ряд преимуществ таких, как отсутствие необходимости использования высоких температур, модульность, компактность, сниженная металлоемкость в т.ч. за счет применения полимерных компонентов, они являются весьма перспективными в процессе регенерации полярных низколетучих экстрагентов от БТК. С точки зрения мембранного разделения смесей экстрагентов с БТК может быть интересным процесс нанофильтрации органических сред (НФОС) (баромембранный процесс разделения жидкостей). Для реализации процесса НФОС мембрана должна обладать механической и химической стабильностью в выбранных средах, высокой селективностью разделения и проницаемостью целевых компонентов. Большая часть мембранных материалов, обладающих необходимыми свойствами, представляет собой низкопроницаемые полимерные стекла – полиамиды, полиимиды, полисульфоны, полиэфир эфир кетоны. Получение мембран с тонкой нанопористой структурой из таких материалов основано на методе инверсии фаз и сопряжено с технологическими трудностями и наличием дополнительного оборудования и реагентов. Перспективным классом мембранных материалов являются высокопроницаемые полимерные стекла, и, в особенности, семейство полимеров с внутренней микропористостью (polymers of intrinsic microporosity – PIMs) [2]. Чередование жестких элементов «лестничной» структуры и спиральных центров с ограниченной свободой вращения приводит к образованию «рыхлой» упаковки макроцепей. Их жесткость приводит к самопроизвольному возникновению высокопроницаемой нанопористой структуры при изготовлении разделительной мембраны. Это не требует подбора сложных условий в системе полимер-растворитель-осадитель для создания нанопористого селективного слоя, как в случае низкопроницаемых стеклообразных полимеров. Более того, хорошие механические и пленкообразующие свойства PIM-1 позволяют получать как сплошные, так и композиционные мембраны с тонкими селективными слоями. Кроме того, при использовании полимера PIM-1 как материала нанофильтрационной мембраны для фракционирования растворов были получены отрицательные значения коэффициента задерживания неполярного вещества, растворенного в полярном растворителе, что говорит о большем сродстве материала PIM-1 к неполярным соединениям по сравнению с полярными растворителями. Кроме того, учитывая высокие коэффициенты задерживания ($R > 93\%$) заряженных катионных и анионных растворенных веществ, был сделан вывод о том, что на нанофильтрационные

характеристики мембран из РІМ-1 большое влияние оказывает заряд и полярность растворителя и растворенного вещества. Это делает материал РІМ-1 перспективным мембранным материалом или сорбентом для многих прикладных задач разделения смеси полярных-неполярных соединений [3, 4]. Для того, чтобы повысить эффективность и стабильность РІМ-1 в разделяемой смеси БТК с экстрагентами, возможна химическая сшивка полимеров с внутренней микропористостью. В настоящей работе будет проведен анализ химической стабильности исходного и сшитого РІМ-1 в ароматических углеводородах и полярных низколетучих экстрагентах.

В качестве ароматических углеводородов использовали толуол “ХЧ”, Химмед (Россия) и бензол “ЧДА”, Химмед (Россия). В качестве полярных низколетучих растворителей использовали ДМСО “ХЧ”, Вектон (Россия), N-метил-пирролидон чистотой 99%, ACROS (Бельгия), пропилен карбонат, Fluka.

Мембраны получали путем отливки раствора РІМ-1 в хлороформе с концентрацией полимера 0,5 мас.%.. Затем пленку накрывали чашкой Петри для медленного испарения в течение нескольких дней с последующим высушиванием до достижения постоянного веса образца. Толщина полученных образцов составляла 20-30 мкм. Сшитые мембраны были изготовлены с использованием метода, описанного в работе [5]. Два раствора в хлороформе, содержащих полимер РІМ-1 (0,5 мас.%) и сшивающий агент - полиэтиленимин (ПЭИ), с концентрацией 1,0 мас.%, соответственно, смешивали в отношении РІМ-1 к РЕІ как 80:20. После выпаривания растворителя высушенную мембрану погружали в метанол, содержащий 5 мас.% поли (этиленгликоль) диглицидилового эфира (ПЭГДЭГ) и выдерживали в течение 24 ч, после чего промывали в чистом метаноле и сушили. В ходе эксперимента полученные образцы мембран помещали в исследуемые полярные и неполярные растворители, степень растворимости мембраны оценивалась по изменению оптической плотности, анализ которой проводился на спектрофотометре ПЭ-5400УФ (Табл.1). Также была измерена сорбция растворителей в исследуемых образцах полимерных мембран. Образец с предварительно измеренной массой (m_0) помещался в соответствующий растворитель на 24 ч. После вымачивания с поверхности образца с помощью фильтровальной бумаги удаляли излишки растворителя и измеряли массу набухшего образца (m). Величину сорбции определяли следующим образом:

$$S = \frac{m - m_0}{m_0}$$

Таблица 1. Растворимость исходного и сшитого РИМ-1 в ароматических углеводородах и полярных нелетучих экстрагентах.

| Растворители | δ^* , МПа ^{1/2} | РИМ-1 | | РИМ-1+20%ПЭИ | |
|--------------|---------------------------------|---------------------|-------------------------------|---------------------|-------------------------------|
| | | Сорбция в р-ле, г/г | Оптическая плотность раствора | Сорбция в р-ле, г/г | Оптическая плотность раствора |
| ПК | 27,2 | 1,0 | 0,077 | 1,16 | 0,018 |
| МП | 23,0 | 0,31 | 0,787 | 1,30 | 1,645 |
| ДМСО | 26,7 | 0,69 | 0,163 | 0,90 | 0,046 |
| Бензол | 18,5 | 0,30 | 0,312 | 0,31 | 0,027 |
| Толуол | 18,2 | 0,50 | 0,107 | 0,53 | 0,028 |

* λ - длина волны максимума поглощения (450)

** δ - параметр растворимости.

Из таблицы 1 видно, что сорбция нелетучих растворителей больше, чем ароматических растворителей в полимерных мембранах РИМ-1, что говорит о высоком сродстве матричного полимера с полярными растворителями, чем с неполярными. При сшивке РИМ-1 с ПЭИ сорбция толуола и бензола не меняется, в отличие от низколетучих полярных растворителей, сорбция которых увеличилась после модификации РИМ-1 мембран. При этом по снижению значений оптической плотности видно, что сшивка делает исследуемые полимерные мембраны стабильнее для всех растворителей, кроме пропилен карбоната. В данном полярном растворителе химически нестойки как исходные, так и сшитые РИМ-1 мембраны. На рисунке 1 и 2 можно визуальнo увидеть, в каких растворителях исходные и сшитые мембраны химически стабильны.

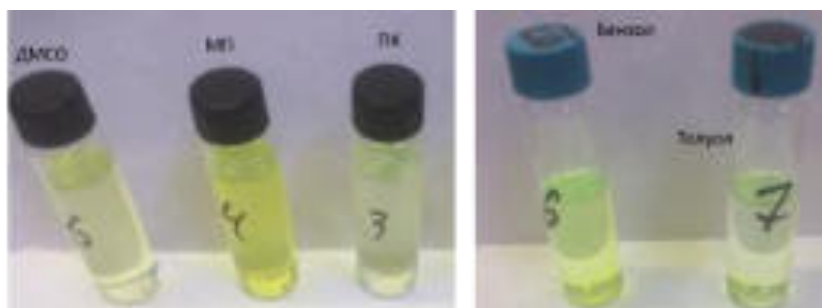


Рис. 1. Растворимость РИМ-1 мембран в ароматических неполярных и низколетучих полярных растворителях.

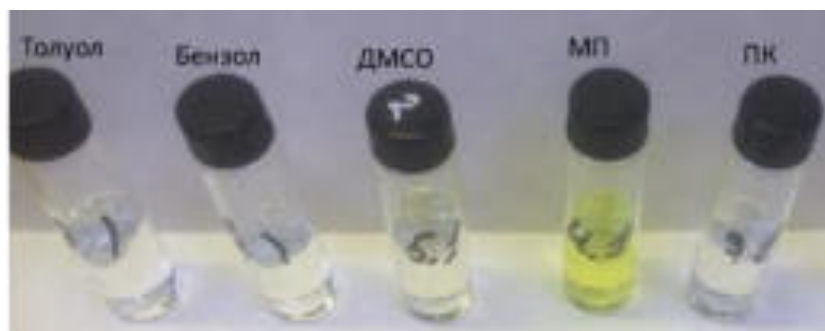


Рис. 2. Растворимость PIM-1+ПЭИ мембран в ароматических неполярных и низколетучих полярных растворителях.

Из рисунка 1 видно, что исходный PIM-1 растворяется во всех растворителях. Тогда как сшивка полимера позволяет получать мембранный материал, устойчивый в широком круге растворителей за исключением N-метилпирролидон (см. рисунок 2).

Исследования проводились в рамках ФЦП “Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технического комплекса России на 2014–2020 годы” при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (проект 14.616.21.0100, уникальный идентификатор ПНИЭР RFMEFI61618X0100).

Литература

1. Гайле и др. Ароматические углеводороды: выделение, применение, рынок. 2000
2. P. M. Budd E. S. Elabas B. S. Ghanem et al. Adv.Mater. 2004. Vol.16. P. 456
3. A. Volkov , A. Yushkin , Y. Kachula et. al. J. Membr. Sci. 2012. Vol. 65. P. 423
4. T.S. Anokhina, A.A. Yushkin, P.M. Budd et al. Sep.Purif.Technol. 2015. Vol.156. P. 683
5. D. Fritsch, P. Merten, K. Heinrich et al. J. Membr. Sci. 2012. Vol. 222. P. 401.

**ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ
МЕМБРАН ИЗ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ
ИНВЕРСИИ ФАЗ**

Юшкин А.А.¹, Ефимов М.Н.¹, Черникова Е.В.^{1,2}, Карпачёва Г.П.¹, Волков А.В.¹

**MOLECULAR WEIGHT EFFECT ON THE CHARACTERISTICS OF
POLYACRYLONITRILE MEMBRANES OBTAINED BY PHASE INVERSION**

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

²*Химический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова*

E-mail: Halex@ips.ac.ru

Процессы разделения являются наиболее энергоёмкой частью практически любого производственного цикла, поэтому интерес к новым энергосберегающим разделительным технологиям возрастает с каждым годом. Традиционной областью применения баромембранных методов является разделение водных сред. Однако в последние годы мембранные процессы всё активнее развиваются в нефтяной, фармацевтической, лакокрасочной промышленности, в процессах органического синтеза для разделения органических растворителей.

Одним из наиболее широко применяемых материалов для создания пористых мембран устойчивых в органических растворителях является полиакрилонитрил (ПАН) [1,2]. ПАН обладает высокой прочностью, хорошей стойкостью к растворителям, термической и химической стабильностью, а также низкой стоимостью [2,3]. По сравнению с другими мембранами, например из поливинилиденфторида, полисульфона и полиэфирсульфона, мембраны из ПАН менее склонны к засорению в процессе эксплуатации [4–8].

Пористые мембраны из ПАН получают инверсией фаз, путем погружения пленки полимерного раствора в осадитель (например, вода) [2, 9–12], хотя могут применяться и другие осадители, например, сверхкритический CO₂ [13]. Важными параметрами получения мембран являются состав формовочного раствора, его температура, используемые добавки, растворитель и осадитель. Помимо этого, структура получаемых мембран существенным образом зависит от вязкости полимерного раствора и осадителя.

Коммерчески доступные образцы ПАН имеют молекулярную массу около 150×10^3 . Варьируя условия синтеза полимера можно получить широкий диапазон молекулярно-массовых характеристик. Как правило, синтез ПАН проводят радикальной полимеризацией акрилонитрила в среде растворителя, водной эмульсии или суспензии. В качестве инициаторов применяют азо- и диазосоединения, пероксиды, элементоорганические соединения, а также окислительно-восстановительные системы.

Время синтеза, температура и газовая среда, в которой проводят полимеризацию также оказывает значительное влияние на молекулярно-массовые характеристики полимера.

Целью данной работы было изучение влияния молекулярной массы ПАН на свойства получаемых методом инверсии фаз ассиметричных мембран. В работе лабораторные образцы ПАН были синтезированы при варьировании условий полимеризации. Синтез проводился в водной среде в присутствии окислительно-восстановительной системы из пероксодисульфата аммония $((\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8)$ и дитионита натрия $(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4)$ в качестве инициаторов. Полимеризацию проводили в следующих условиях: $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]=1,47 \times 10^{-3}$ моль/л, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4]=6,29 \times 10^{-4}$ моль/л, $[\text{H}_2\text{SO}_4]=1,9 \times 10^{-2}$ моль/л, и [акрилонитрил]=1,45 моль/л. Исходные концентрации пероксодисульфата аммония и дитионита натрия изменялись с коэффициентом 0,5; 1; 1,5; 2. Воду, мономер и серную кислоту загружали в реактор в два этапа. Инициатор, представляющий собой окислительно-восстановительную систему из пероксодисульфата аммония и дитионита натрия, загружали в реактор, содержащий 3/4 от необходимого объема воды, мономера и кислоты, после чего проводили реакцию в течение 20 или 40 минут при 60°C. Затем загружали оставшуюся 1/4 раствора, после чего реакция продолжалась в течение 4 часов. Далее полимер фильтровали, промывали последовательно в растворе карбоната калия в воде и метаноле для удаления серной кислоты, после чего высушивали в вакууме до постоянного веса. Образцы полимера получили наименования с отображением условий синтеза ПАН_ab, где *a* - коэффициент изменения концентрации инициаторов, а *b* - продолжительность первого шага полимеризации в минутах.

Исследование молекулярно-массовых характеристик полученного полимера проводилось методом ГПХ. Исследование проводили на хроматографе GPC-120 фирмы "PolymerLabs". Анализ проводили при 50°C в ДМФА.

При варьировании условий синтеза полимера было установлено, что увеличение концентрации пероксодисульфата аммония и дитионита натрия приводит к уменьшению молекулярной массы ПАН (табл.1). Это может быть связано с тем, что большое количество радикалов, образующееся в результате введения большей концентрации $((\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8)$ и $(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4)$ (и наоборот), приводит к иницированию роста цепи на большем количестве молекул мономера. Вследствие чего, повышается вероятность рекомбинации двух радикалов на концах коротких цепей полимера, на чем рост полимерной цепи прекращается. В результате варьирования концентрации инициаторов, были получены образцы полимера с различными молекулярными массами (табл.1).

Таблица 1. Молекулярно-массовые характеристики образцов ПАН

| Образец ПАН | $M_n, \times 10^{-3}$ | $M_w, \times 10^{-3}$ | M_w/M_n |
|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------|
| ПАН ₁ 20 | 57.7 | 267.2 | 4.63 |
| ПАН _{0,5} 40 | 121.6 | 389.6 | 3.2 |
| ПАН ₁ 40 | 79.1 | 280.0 | 3.54 |
| ПАН _{1,5} 40 | 47.9 | 183.0 | 3.82 |
| ПАН ₂ 40 | 41.9 | 146.5 | 3.49 |

Были приготовлены растворы синтезированных образцов ПАН в ДМСО. Для этого образцы ПАН в необходимых пропорциях растворяли в ДМСО. Раствор перемешивали в течение 72 часов, после чего дополнительно 50 минут обрабатывали в ультразвуковой ванне. Полученный раствор полимера тонким слоем (200 мкм) наносили на стекло и осаждали в дистиллированной воде. Время между нанесением раствора на стекло и погружением в воду не превышало 10 секунд. Скорость нанесения полимерного раствора составляла 2,5 м/мин. Полученную плоскую мембрану отмывали в дистиллированной воде с последующим хранением в воде до момента использования. Таким образом, были получены образцы мембран из растворов ПАН различной молекулярной массы в ДМСО с концентрацией 5%. Из образца ПАН₂40 с наименьшей молекулярной массой не удалось получить мембраны. Для получения мембран из ПАН₂40 концентрация полимера в формовочном растворе должна быть не менее 9%.

Изучение фильтрационных характеристик мембран проводили в ячейках тупикового типа при трансмембранном давлении 5 атм., оборудованных магнитной мешалкой, для снижения эффекта концентрационной поляризации. Активная площадь мембран в ячейках составляла 8-33 см². Давление в системе создавали с помощью инертного газа (гелий). Поток пермеата определяли гравиметрически.

Производительность мембраны характеризовали потоком жидкости (J), который рассчитывали следующим образом:

$$J = \frac{m}{S \cdot \Delta t}, \quad (1)$$

где m – масса пермеата (кг) прошедшего через мембрану с площадью S (м²) за промежуток времени Δt (ч). Проницаемость мембраны (P) определялась как отношение производительности мембраны (J) к приложенному трансмембранному давлению (Δp):

$$P = \frac{J}{\Delta p} = \frac{m}{S \cdot \Delta t \cdot \Delta p} \quad (2)$$

Для характеристики разделительных свойств мембраны использовался коэффициент задержания **R** (%):

$$R = \left(1 - \frac{c_p}{c_0}\right) \cdot 100\%, \quad (3)$$

где c_0 и c_p – концентрация растворенного вещества в питающем потоке и пермеате, соответственно. В качестве модельных растворенных веществ использовали бычий сывороточный альбумин (БСА, ММ=69 кДа), Овальбумин (45 кДа), Пепсин (34,5 кДа), Лизоцим (14,3 кДа). Концентрацию растворённых веществ в растворе определяли спектрофотометрически по изменению оптической плотности на длине волны 280 нм.

Установлено, что молекулярная масса полимера оказывает существенное влияние на характеристики получаемых мембран (рис.1). Наибольшая проницаемость наблюдалась для мембран, полученных из образца ПАН_{1,5}40. При исследовании зависимости задерживающей способности мембран от молекулярной массы полимера было установлено, что мембраны, приготовленные из полимеров с меньшей молекулярной массой, обладают в целом меньшими значениями задерживающей способности.

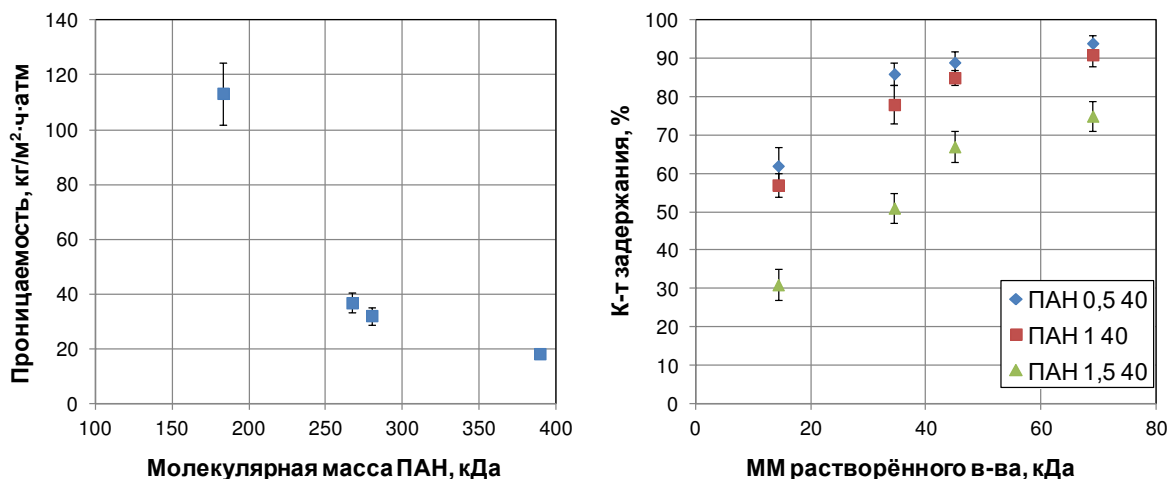


Рисунок 1. Проницаемости и задерживающая способность ПАН мембран для различных образцов полимера

Исследование СЭМ микрофотографий полученных мембран показало, что все мембраны вне зависимости от молекулярной массы полимера, имели поры «пальцевидной» формы. При этом мембраны, полученные из ПАН с большей

молекулярной массой, имели более тонкий и резко выраженный селективный слой и более тонкие стенки пор по сравнению с образцами из ПАН с меньшей молекулярной массой. Это связано с тем, что, вязкость растворов в случае высокомолекулярного полимера в целом выше. Это замедляет перенос осадителя в нижние слои мембраны, приводя к образованию более выраженной асимметрии пор с плотным верхним слоем и крупными порами в ниже лежащих слоях. В результате такие мембраны, обладают меньшей проницаемостью по сравнению с мембранами из ПАН с меньшей молекулярной массой.

А.А. Юшкин благодарит за финансовую поддержку РФФИ (грант № 16-38-60152 мол_а_дж).

Литература

1. Kumar M., Shevate R., Hilke R. et al. Chem. Eng. J. 2016. V. 301. P. 306.
2. Scharnagl N., Buschatz H. Desalination. 2001. V. 139. № 1. P. 191.
3. Tran T.D., Mori S., Suzuki M. Thin Sol. Film. 2007. V. 515. № 9. P. 4148.
4. Marbelia L., Mulier M., Vandamme D. et al. Algal Res. 2016. V. 19. P. 128.
5. Guillen G.R., Pan Y., Li M. et al. Ind. Eng. Chem. Res. 2011. V. 50. № 7. P. 3798.
6. Cornelissen E.R., Van den Boomgaard T., Strathmann H. Coll. Surf. A. 1998. V. 138. № 2. P. 283.
7. Lohokare H., Bhole Y., Taralkar S. et al. Desalination. 2011. V. 282. P. 46.
8. Klaysom C., Hermans S., Gahlaut A., et al. J. Memb. Sci. 2013. V. 445. P. 25.
9. Kim I.C., Yun H.G., Lee K.H. J. Memb. Sci. 2002. V. 199. № 1. P. 75.
10. Yang S., Liu Z. J. Memb. Sci.. 2003. V. 222. № 1. P. 87.
11. Yushkin A.A., Efimov M.N., Vasilev A.A. et al. Polymer Science, Series A, 2017, V. 59, №6, 880.
12. Yushkin A.A., Efimov M.N., Vasilev A.A. et al. Petroleum Chemistry, 2017, V.57, №4 341.
13. Wang H., Yu J., Bai H., Li L. J. Supercritical Fluids. 2016. V. 118. P. 89.

**СИНТЕЗ, ДИФТОРЦИКЛОПРОПАНИРОВАНИЕ И
ГАЗОРАЗДЕЛИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА НОВОГО МЕТАТЕЗИСНОГО
ПОЛИНОРБОРНЕНА С СИЛАЦИКЛОПЕНТАНОВЫМ ФРАГМЕНТОМ В
МОНОМЕРНОМ ЗВЕНЕ**

**Жигарев В.А., Моронцев А.А., Никифоров Р.Ю., Белов Н.А., Грингольц М.Л.
SYNTHESIS, DIFLUOROCYCLOPROPANATION AND GAS-PERMEATION
PROPERTIES OF NEW METATHESIS POLYNORBORNENE WITH
SILACYCLOPENTANE FRAGMENT IN MONOMER UNIT**

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

Экологически чистые процессы мембранного газоразделения все шире используются в нефтехимии для селективного разделения водородсодержащих газов, легких углеводородов C1-C4 и др. Эффективность и селективность газоразделения определяется характеристиками работы мембраны, в качестве которой используются, как правило, полимерные материалы. В ИНХС РАН ведутся работы по синтезу и изучению мембранных свойств различных полимеров. Полиноборнены, синтезированные по схеме полимеризационного метатезиса с раскрытием цикла (МПНБ), являются синтетически доступными продуктами и используются для изучения зависимостей полимер-свойства. На их примере показано, что введение фтор- и Me₃Si-заместителей в мономерное звено позволяет значительно улучшить газоразделительные свойства полимеров [1,2]. Вместе с тем, МПНБ содержат двойные связи в основной цепи, что придает им нестабильность при хранении. В данной работе развивается подход к модификации двойных связей МПНБ, направленный на регулирование газоразделительных свойств и улучшение хемо-стабильности полимеров. Ранее нами было изучено эпексидирование и *гем*-дифторциклопропанирование двойных связей в МПНБ (схема 1) [3,4,5].

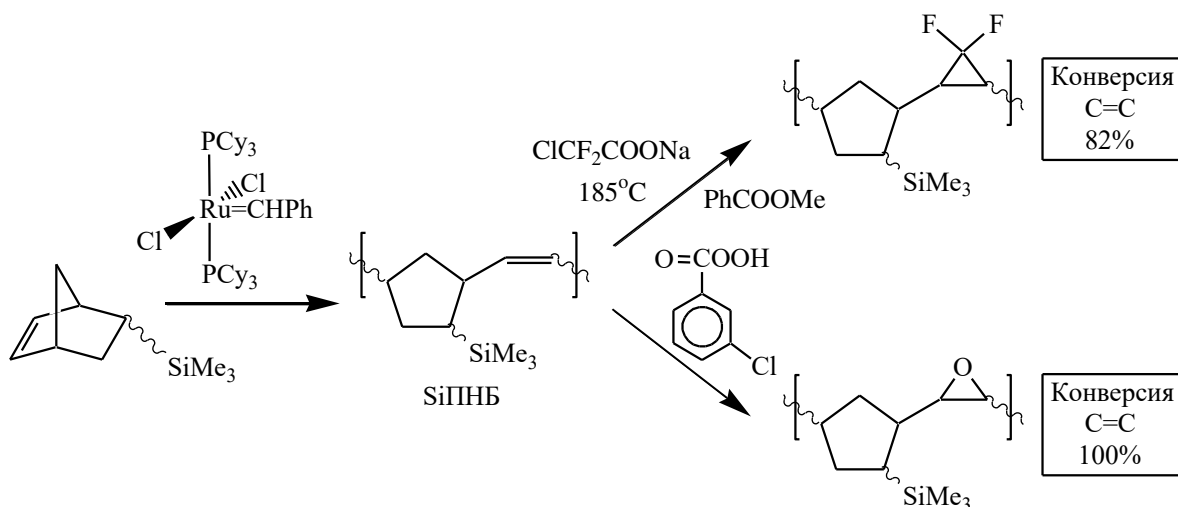


Схема 1. Синтез, эпексидирование и *гем*-дифторциклопропанирование

поли(5-триметилсилилилнорборнена) (SiПНБ)

Показано, что эпоксирирование способствует значительному увеличению селективности газоразделения МПНБ, снижая при этом их газопроницаемость [3,4]. Гем-дифторциклопропанирование двойных связей увеличивает газопроницаемость МПНБ при практически неизменной селективности газоразделения [5]. Модифицированные МПНБ демонстрируют хорошую стабильность при хранении. Вместе с тем, найдено, что наличие объемных Me_3Si -заместителей в мономерном звене МПНБ существенно снижает активность полимеров в пост-функционализации. Это приводит к необходимости ужесточения условий модификации для достижения исчерпывающего превращения двойных связей. Причем, если эпоксирирование МПНБ, содержащих один и два Me_3Si -заместителя в мономерном звене, удалось провести с почти полной конверсией двойных связей, то при их гем-дифторциклопропанировании остаются непрореагировавшими около 15-20% двойных связей, даже при значительном избытке циклопропанирующего агента.

Одним из путей повышения активности кремнийзамещенных МПНБ может стать отдаление заместителей от двойных связей. С этой целью нами был синтезирован новый мономер 4,4-диметилтрицикло[5.2.1.0^{2,6}]-4-силадецен-8 (ТЦСД) реакцией диеновой конденсации 1,1-дихлор-1-силациклопентена-3 с цикlopентадиеном и последующим метилированием Si-Cl связей (схема 2а).

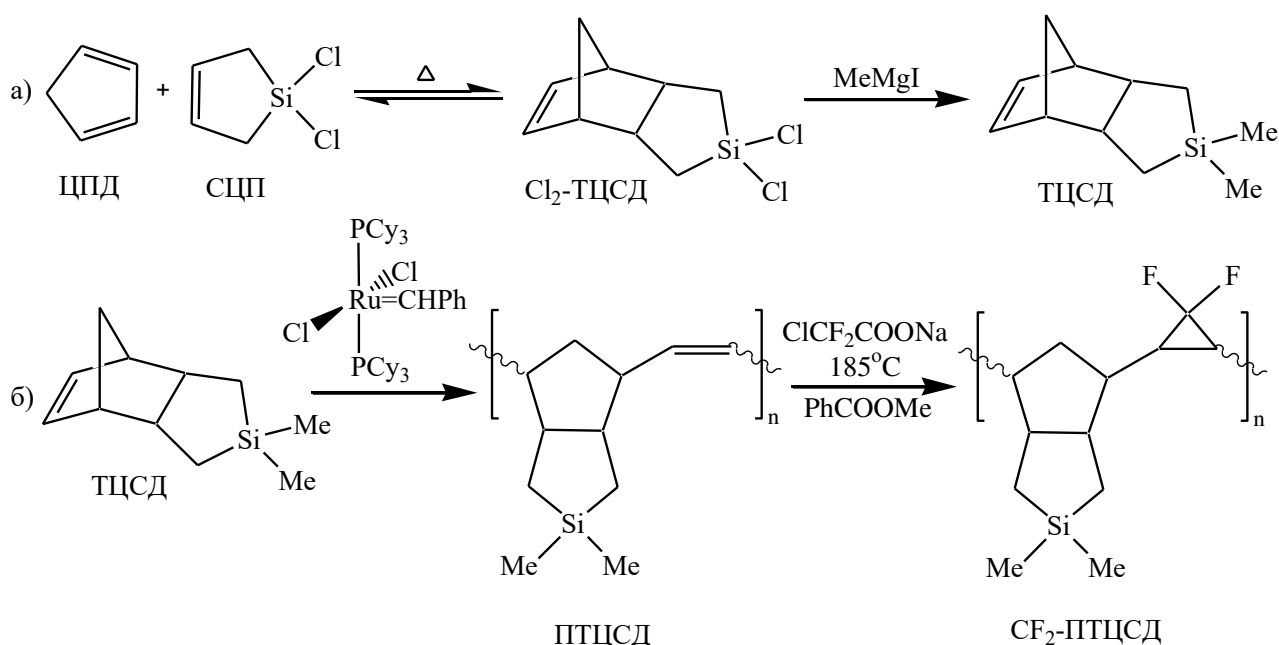


Схема 2 – Синтез ТЦСД (а), его полимеризация и гем-дифторциклопропанирование
ПТЦСД (б)

Показано, что реакция диеновой конденсации 1,3-циклопентадиена/дициклопентадиена с 1,1-дихлор-1-силациклопентеном-3 протекает при высоких температурах, выше 240°C. Побочными продуктами являются тримеры и олигомеры циклопентадиена. Осуществлен полимеризационный метатезис ТЦСД с раскрытием цикла под действием Ru-карбенового комплекса Граббса 1-го поколения $\text{Cl}_2(\text{PCy}_3)_2\text{Ru}=\text{CHPh}$. С выходом 99% выделен и охарактеризован новый МПНБ - поли(4,4-диметилтрицикло[5.2.1.0^{2,6}]-4-силадецен-8) (ПТЦСД), в котором кремний-метильная группа находится на большем отдалении от двойной связи в сравнении с SiПНБ (схема 2б). Изучено гем-дифторциклопропанирование ПТЦСД с использованием $\text{ClCF}_2\text{COONa}$ в качестве источника дифторкарбена ($:\text{CF}_2$) в среде метилбензоата (схема 2б). Найдены условия исчерпывающего гем-дифторциклопропанирования двойных связей в ПТЦСД. Показано, что ряд активности МПНБ в гем-дифторциклопропанировании выглядит следующим образом: незамещенный полинорборнен (ПНБ) > ПТЦСД > SiПНБ, что согласуется со степенью экранированности двойной связи в МПНБ.

Структура полученных полимеров, ПТЦСД и CF_2 -ПТЦСД, и мономера ТЦСД доказана методами ГХ-МС, ¹H, ¹³C, ²⁹Si и двумерной ЯМР-, ИК- спектроскопии. Полимеры охарактеризованы методами ГПХ, ДСК, ТГА, элементным анализом, они демонстрировали хорошие пленкообразующие свойства.

Наработаны образцы ПТЦСД и CF_2 -ПТЦСД, отлиты полимерные пленки и исследованы их газоразделительные свойства. Найдено, что введение силациклопентанового фрагмента в ПНБ увеличивает его газопроницаемость в 3-4 раза, например, $\text{P}(\text{O}_2)$ от 1.4 до 5.7 Баррер. Однако замена Me_3Si -заместителя на Me_2Si -группу снижает проницаемость полимера, и коэффициенты газопроницаемости ПТЦСД ниже, чем у SiПНБ (например, у SiПНБ $\text{P}(\text{O}_2) = 30$ Баррер). Таким образом, газопроницаемость МПНБ увеличивается в ряду: ПНБ < ПТЦСД < SiПНБ. Селективность газоразделения в указанном ряду, как у большинства полимеров, изменяется в обратном порядке, т.е. для более проницаемого полимера характерна меньшая селективность: SiПНБ < ПТЦСД < ПНБ.

Гем-дифторциклопропанирование ПТЦСД существенно увеличило его газопроницаемость. Так, коэффициент газопроницаемости по O_2 увеличился от 5.7 до 30.5 Баррер. При этом селективность газоразделения понизилась, например, для пары

газов O_2/N_2 от 4.96 до 3.18. Анализ влияния гем-дифторциклопропанирования двойных связей в рассматриваемом ряду полимеров ПНБ, ПТЦСД, SiПНБ показывает, что наибольший эффект модификация оказала на газопроницаемость ПТЦСД. Гем-дифторциклопропанирование полимеров в указанном ряду привело к увеличению проницаемости по газам (He, H_2 , O_2 , N_2 , CO_2 , CH_4) в среднем в 3-3.5 (ПНБ); 4-5.5 (ПТЦСД); 1.2-1.4 (SiПНБ) раза, соответственно. При этом селективность газоразделения в результате модификации двойных связей в ПНБ и SiПНБ практически не изменилась и уменьшилась при дифторциклопропанировании ПТЦСД.

Были определены коэффициенты диффузии и растворимости газов в ПТЦСД и CF_2 -ПТЦСД. Найдено, что в результате гем-дифторциклопропанирования ПТЦСД увеличиваются как коэффициенты диффузии, так и коэффициенты растворимости газов.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИХХС РАН при финансовой поддержке ФАНО России

Литература

1. Finkelshtein E.Sh., Bermeshev M.V., Gringolts M.L. et al. Russ. Chem. Rev. 2011. Vol. 80. P. 341.
2. Finkelshtein E.Sh., Gringolts M.L., Bermeshev M.V. et al. Polynorbornenes. In the book «Membrane Materials for Gas and Vapor Separation» John Wiley & Sons. 2017. P. 143.
3. Morontsev A.A., Gringolts M.L., Filatova M.P. et al. Polym. Sci. 2016. Vol. 58. P. 695.
4. Belov N.A., Gringolts M.L., Morontsev A.A. et al. Polym. Sci. B. 2017. Vol. 59. P. 365.
5. Morontsev A.A., Zhigarev V.A., Nikiforov R.Yu. et al. Eur. Polym. J. 2018. Vol. 99. P. 340.

**ВЛИЯНИЕ ТИПА ЦЕОЛИТНОГО КАТАЛИЗАТОРА НА СОСТАВ
ПРОДУКТОВ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ДЕПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПОЛИСТИРОЛА В
УГЛЕВОДОРОДНОЙ СРЕДЕ**

Дементьев К.И., Бабкин Ю.А., Паланков Т.А., Хаджиев С.Н.

**ZEOLITE TYPE EFFECT ON THE PRODUCTS' COMPOSITION OF CATALYTIC
DEPOLYMERIZATION OF POLYSTYRENE IN A HYDROCARBON MEDIUM.**

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

E-mail: iurii.msk@ips.ac.ru

В качестве перспективного подхода к утилизации одного из распространенных пластиков, а именно полистирола, была предложена термokatалитическая декомпозиция на твердокислотных катализаторах с получением исходных мономеров, которые потом могут быть возвращены в производство [1-2]. Кроме того, показано, что в углеводородной среде реакция деполимеризации полимеров протекает более полно и с высокой селективностью по целевым продуктам [3].

В работе был проведен комплекс исследований по изучению влияния типа различных цеолитов на состав продуктов каталитической деполимеризации полистирола в солюбилизованном виде. В качестве объектов исследования были выбраны цеолитные катализаторы трех типов решеток: FAU (цеолит Y), MFI (цеолит ZSM-5) и BEA (цеолит Beta). Реакция деполимеризации полистирола проводилась в растворе легкого газойля каталитического крекинга (10%) при 500 °С.

Обнаружено, что тип решетки цеолита существенным образом влияет на путь превращения полистирола. Выход продуктов находится в строгом соответствии с порядком увеличения размеров пор цеолитных катализаторов.

Таблица 1 - Выход продуктов деполимеризации полистирола в присутствии различных катализаторов, % масс.

| Продукт | FAU (ReHY) | BEA (Beta) | MFI (ZSM-5) |
|--|----------------|----------------|----------------|
| Бензол | 11,2 | 31,4 | 53,3 |
| Толуол | 9,8 | 27,2 | 23,4 |
| Ароматика C ₈ (этилбензол) | 78,9 (77,8) | 40,6 (19,7) | 12,5 (2,7) |
| Ароматика C ₉₊ | 0,1 | 1,0 | 10,8 |

Установлено, что основным продуктом превращения полистирола на цеолите типа FAU является этилбензол (80-85%) и ароматические углеводороды C₈₊, представленные, в основном, углеводородами с разветвленными алкильными

заместителями. Напротив, в присутствии узкопористого цеолита типа MFI образуется, в основном, бензол (50%); более тяжелые углеводороды представлены ароматикой с метильными заместителями. Цеолит типа BEA характеризуется промежуточным распределением продуктов. Более тяжелые ароматические углеводороды в существенном количестве обнаружены лишь в продуктах реакции на цеолите типа MFI, что связано, вероятно, с преимущественным протеканием реакции деполимеризации на поверхности цеолита, нежели в его порах. Отдельно необходимо отметить, что степень превращения полистирола была количественной во всех трех случаях.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИИХС РАН.

Литература.

1. A. Marcilla, M del R. Hernandez, A.N. Garcia, Appl. Catal. A: General 341, 181 (2008).
2. S. Karagoz, T. Karayildirim, S. Ucar et al., Fuel 82 (4), 415 (2003).
3. Пахманова О.А., Антонов С.В., Дементьев К.И., Герзелиев И.М., Хаджиев С.Н., Нефтехимия, Т. 52, № 6, С. 432-441 (2012).

**ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ПРИГОТОВЛЕНИЯ ГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ
НА ЕГО ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ**

Урусова Е.А.¹, Скорникова С.А.², Алиев Р.Р.³

**INFLUENCE OF THE WAY OF PREPARATION OF HYDROXIDE OF
ALUMINIUM ON HIS PHYSICAL AND CHEMICAL CHARACTERISTICS**

¹ *Ангарскнефтехимпроект, Ангарск*

E-mail: urusova.katia@yandex.ru

² *Иркутский национальный исследовательский технический университет,
Иркутск*

³ *АО «ВНИИ НП», Москва*

Важным элементом технологии катализаторов риформинга и гидроочистки является синтез носителя - активного оксида алюминия (АОА) с оптимальной пористой структурой. Структура АОА, как носителя катализаторов, закладывается на всех технологических стадиях, включая синтез, формование, специальные приемы модификации и термическую обработку.

Целью данной работы было изучение влияния условий приготовления гидроксида алюминия (ГА), а именно- осаждения, стабилизации и пептизации, на текстурные характеристики оксида алюминия. Образцы ГА получали в лабораторных условиях осаждением из раствора алюмината натрия азотной кислотой при разной температуре с последующей прокалкой при 550 °С в течение 4 часов. Текстурные характеристики АОА определяли методом низкотемпературной адсорбции азота на приборе ASAP 2010. Полученные результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Влияние условий осаждения на текстурные характеристики АОА

| № | Условия приготовления | | | | | | Пористая структура | | |
|-----|-----------------------|---------|--------|--------------|---------|---------|-------------------------------------|--|-----------------------|
| | Осаждение | | | Стабилизации | | | | | |
| | T, °C | pH, ед. | v, г/ч | T, °C | pH, ед. | t, мин. | S _{уд} , м ² /г | V _{пор.} , см ³ /г | D _{пор.} , Å |
| 1 | 70 | 9,0 | 20 | 70 | 9,1 | 30 | 288 | 0,59 | 82 |
| 2/1 | 60 | 6,5 | 40 | 60 | 9,0 | 30 | 312 | 0,83 | 106 |
| 2/2 | 60 | 7,7 | 20 | 60 | 9,1 | 30 | 322 | 0,85 | 105 |
| 2/6 | 60 | 8,2 | 20 | 60 | 8,4 | 30 | 313 | 0,79 | 102 |
| 2/3 | 60 | 8,2 | 20 | 60 | 9,0 | 30 | 300 | 0,93 | 124 |
| 2/4 | 60 | 8,2 | 20 | 60 | 9,1 | 40 | 322 | 0,97 | 120 |
| 2/5 | 60 | 8,2 | 20 | 60 | 9,1 | 60 | 305 | 0,91 | 120 |
| 2/8 | 60 | 9,2 | 20 | 60 | 9,2 | 40 | 264 | 0,49 | 74 |
| 3/1 | 50 | 6,5 | 20 | 50 | 9,0 | 35 | 280 | 0,61 | 87 |
| 3/2 | 50 | 7,6 | 20 | 50 | 9,0 | 30 | 306 | 0,74 | 98 |
| 3/3 | 50 | 8,0 | 30 | 50 | 9,0 | 30 | 316 | 0,81 | 102 |
| 3/4 | 50 | 9,0 | 30 | 50 | 9,0 | 35 | 315 | 0,67 | 84 |
| 4/1 | 40 | 6,5 | 20 | 40 | 9,0 | 30 | 310 | 0,69 | 90 |
| 4/2 | 40 | 6,5 | 20 | 60 | 9,1 | 30 | 292 | 0,55 | 76 |
| 4/3 | 40 | 8,1 | 20 | 60 | 9,1 | 60 | 298 | 0,68 | 92 |
| 4/4 | 40 | 8,8 | 20 | 87 | 9,2 | 60 | 286 | 0,59 | 82 |
| 5/1 | 30 | 8,7 | 20 | 83 | 4,7 | 30 | 309 | 0,77 | 100 |
| 5/2 | 30 | 8,7 | 40 | 83 | 5,0 | 30 | 236 | 0,41 | 70 |

Методом рентгенофазового анализа установлено, что все полученные образцы представлены псевдобемитом. Анализ результатов таблицы 1 показал, что максимальный объем и диаметр пор у образцов, полученных в результате осаждения ГА, наблюдается при температуре 60 °С в диапазоне рН = 8,0 - 8,5 ед. В промышленных условиях проведено исследование влияния температуры осаждения гидроксида алюминия (в интервале температур 30 - 70 °С) при рН = 8,3 на основные физико-химические характеристики АОА. Результаты приведены в таблице 2 и на рисунке 1. Таблица 2 – Влияние температуры осаждения ГА на физико-химические характеристики АОА при рН=8,3 ед.

| Наименование показателей | Температура, °С | | | | |
|---|-----------------|-------|-------|------|------|
| | 70 | 60 | 50 | 40 | 30 |
| 1 Насыпная плотность, г/см ³ | 0,422 | 0,406 | 0,503 | 0,44 | 0,45 |
| 2 Удельная поверхность, м ² /г | 288 | 256 | 316 | 310 | 286 |
| 3 Объем пор, см ³ /г | 0,59 | 0,72 | 0,81 | 0,69 | 0,59 |
| 4 Диаметр пор, Å | 82 | 112 | 102 | 90 | 82 |
| 5 Распределение пор по радиусам, % | | | | | |
| < 18 Å | 5,5 | 2,7 | 0,8 | 5,5 | 7,4 |
| 18-60 Å | 74,1 | 79,8 | 83,6 | 71 | 71 |
| 60-100 Å | 3,6 | 4,5 | 4,4 | 5,2 | 3,9 |
| > 100 Å | 16,8 | 13,0 | 11,2 | 18,3 | 17,9 |

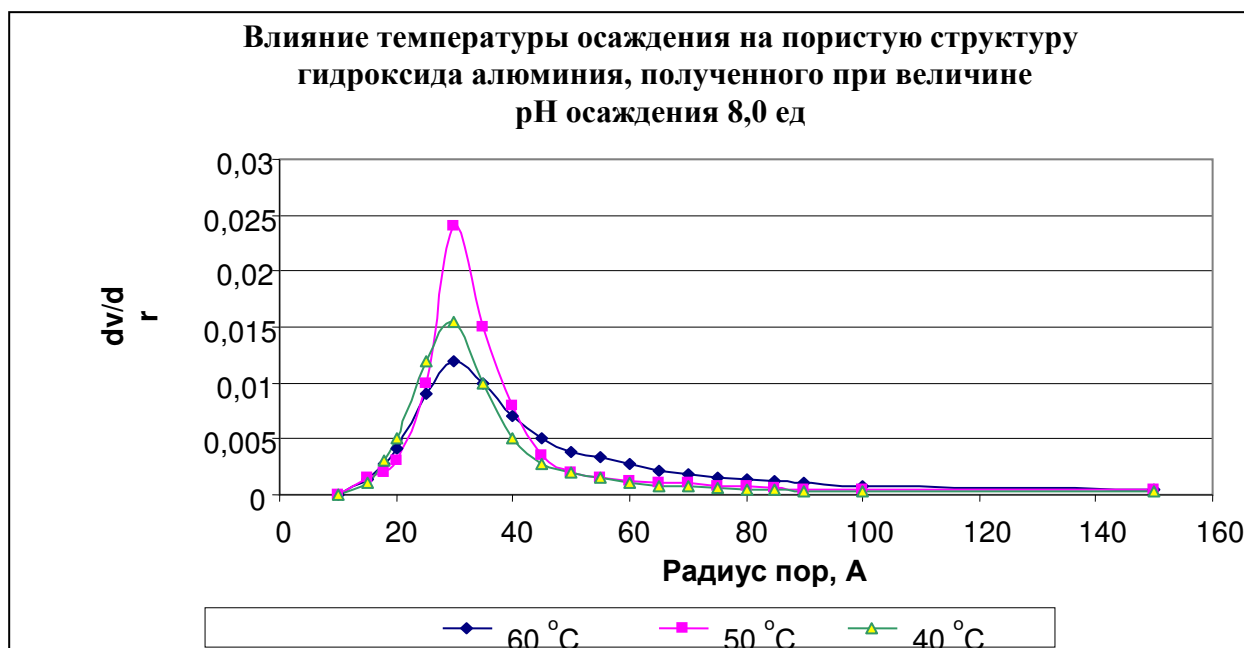


Рисунок 1

Анализ полученных экспериментальных результатов таблицы 2 и рисунка 1 показывает, что во всем диапазоне исследованных температур при $\text{pH} = 8,3$ наблюдается образование гидроксида алюминия с монодисперсным распределением пор, причем более 70 % от общего объема пор приходится на диаметр 18-60 Å.

Установлено, что при проведении осаждения ГА при температурах 50-60 °С, возможно формирование образцов АОА с наибольшим объемом пор. Кроме того показано, что применение данных условий осаждения позволяет получить образцы оксида алюминия с насыпным весом в диапазоне 0,4-0,5 кг/дм³, что значительно меньше, чем у производимых в настоящее время в промышленности.

На основании проведенного исследования можно заключить, что варьируя pH и температуру раствора при осаждении, можно получать гидроксид (либо оксид) алюминия с заданной пористой структурой, что очень важно для производства носителей катализаторов различных нефтехимических процессов.

**ФОСФОРСОДЕРЖАЩИЕ МАКРОЛИГАНДЫ ДЛЯ
ГИДРОФОРМИЛИРОВАНИЯ И КАРБОНИЛИРОВАНИЯ ОЛЕФИНОВ**
Ненашева М.В., Карасаева М.М., Горбунов Д.Н., Теренина М.В.
PHOSPHORUS-CONTAINING MACROLIGANDS FOR OLEFINS
HYDROFORMYLATION AND CARBONYLATION

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

E-mail: suskab_91@mail.ru

Процессы гидроформилирования и карбонилирования непредельных соединений на сегодняшний день реализованы в промышленности. Они направлены на получение альдегидов, спиртов, карбоновых кислот и эфиров [1]. Одним из углубленных процессов переработки нефтехимического сырья в ближайшем будущем может стать процесс получения ценных кислородсодержащих соединений (пропаналь, диэтилкетон, пропионовая кислота, пропанол, алкилпропионаты) из этилена, содержащегося в газовых потоках с установок каталитического крекинга НПЗ, а также прочих газовых смесей, содержащих этилен, без его предварительного выделения. Для реализации данного процесса, а также для создания новых собственных технологий получения продуктов оксо-синтеза (например, высших альдегидов и спиртов), требуется создание эффективных каталитических систем. Основные требования к каталитическим системам – их высокая активность, и возможность проведения реакции с наилучшей селективностью по целевым продуктам. Также каталитические системы оксо-процессов, в виду того, что они содержат дорогостоящие металлы, должны быть легко отделяемыми от продуктов реакции и использованы многократно без потери каталитической активности.

В связи с этим, в данной работе предложены каталитические системы, содержащие фосфиновые лиганды на основе макромолекул – полиэтиленгликолей с молекулярной массой 3000 – 5000 г/моль. Использование указанных макромолекул в катализе перспективно с нескольких точек зрения. Во-первых, в условиях реакций гидроформилирования и карбонилирования (наличие растворителя, повышенная температура, перемешивание), комплексы, полученные с использованием предложенных лигандов, растворимы в реакционной среде, что позволяет рассчитывать на высокую активность каталитических систем и контролировать селективность реакции. Во-вторых, макрокомплексы могут быть отделены от продуктов реакции различными способами:

- нерастворимость комплексов в диэтиловом эфире позволяет производить их осаждение с последующим отделением и повторным использованием;

- хорошая растворимость макрокомплексов в воде позволяет проводить реакции в условиях двухфазного катализа в системе вода/органический растворитель с рециркуляцией водной фазы;
- лиганды данного типа могут быть «терморегулируемыми», то есть растворимыми в условиях проведения реакции (при повышенных температурах) и нерастворимыми в конечных смесях при охлаждении до комнатной температуры;
- специальные расчеты и эксперименты показали, что выделение макрокомплексов из гомогенных сред может быть реализовано с использованием наночистотных мембран с размерами пор до 2 нм [2].

Получение фосфиновых лигандов на основе макромолекул может быть осуществлено согласно схемам, представленным на рис.1-3.

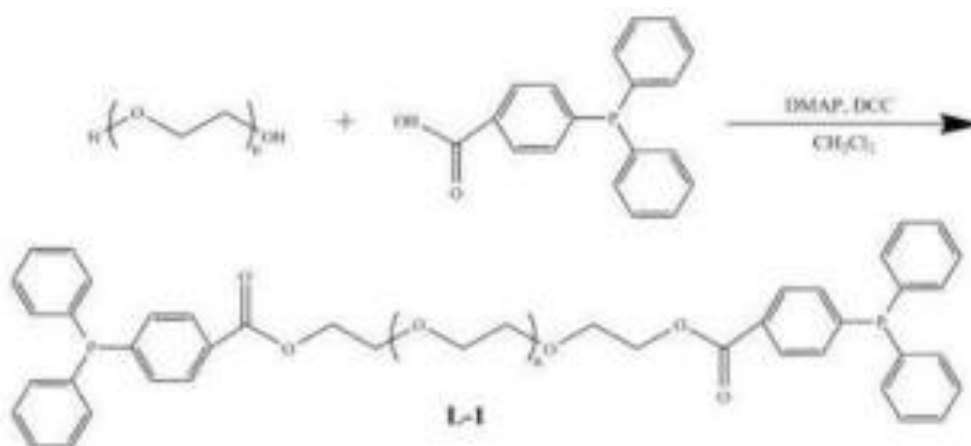


Рисунок 1. Модификация ПЭГ 4-дифенфосфинбензойной кислотой

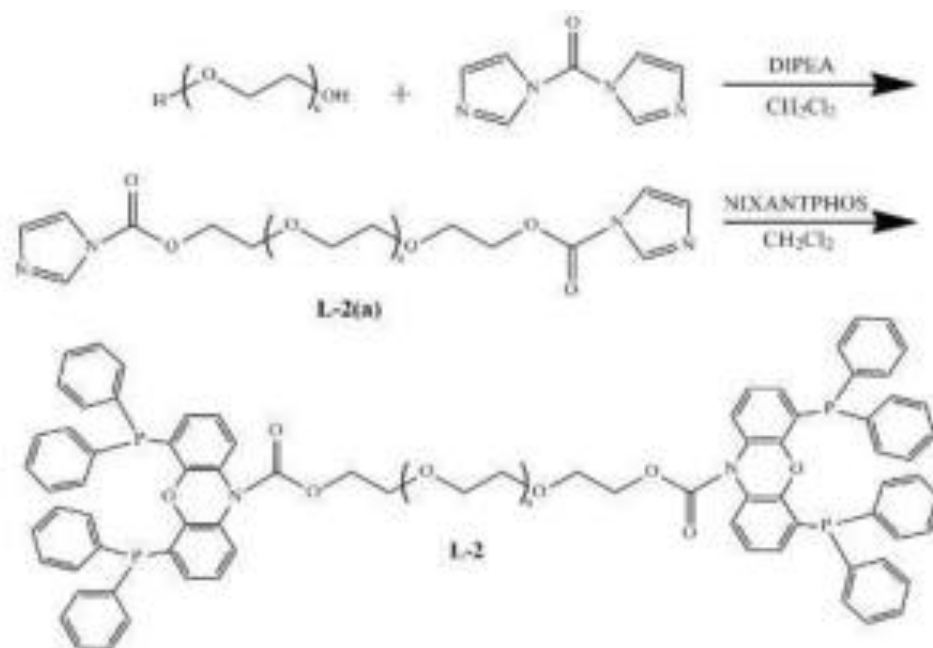


Рисунок 2. Модификация ПЭГ лигандом N-Xantphos

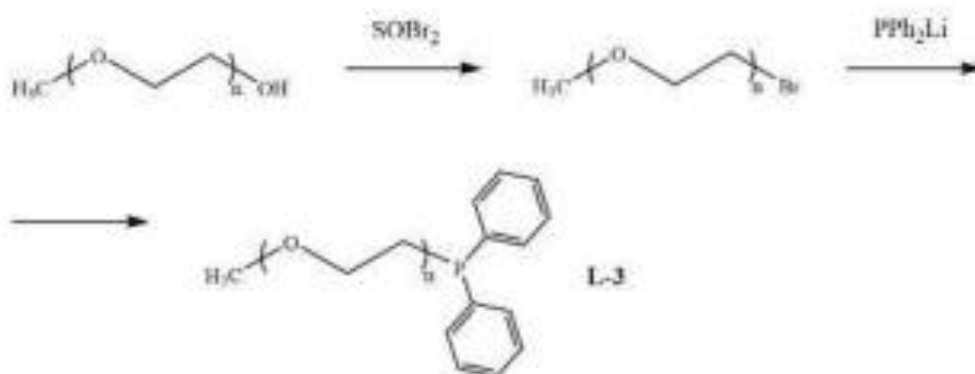


Рисунок 3. Модификация ПЭГ дифенилфосфином

На данный момент основная часть работы посвящена синтезу лиганда **L-3** и оценке его каталитической активности в реакции гидроформилирования модельного субстрата – октена-1. Синтез был осуществлен в две стадии согласно рис.3, масса исходного полиэтиленгликоля – 5000 г/моль. Строение промежуточного продукта – бромированного полиэтилена, а также конечного продукта – лиганда **L-3**, было установлено методами MALDI, спектроскопии ЯМР на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{31}P и методом элементного анализа. Выход лиганда **L-3** составил 85% от теоретического.

Гидроформилирование октена-1 при давлении синтез-газа ($\text{CO}/\text{H}_2 = 1:1$) равном 3,0 МПа за 5 часов проведения реакции с использованием лиганда **L-3** и $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ в качестве источника родия позволило получить нониловые альдегиды с выходом 70%. Количественное соотношение линейного альдегида к альдегиду с изомеризованным радикалом составило 3:1.

Дальнейшая работа направлена на получение лигандов **L-1 – L-3** и некоторых других лигандов на основе макромолекул, изучение возможности их применения в селективном гидроформилировании и карбонилировании как модельных субстратов, так и реальных промышленных потоков, содержащих непредельные соединения, а также на отработку способов выделения катализаторов из реакционных смесей и их многократного использования.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (Соглашение о предоставлении субсидии № 14.607.21.0171, идентификатор RFMEFI60717X0171).

Литература

1. Горбунов Д.Н., Теренина М.В., Кардашева Ю.С., Максимов А.Л., Караханов Э.А. Нефтехимия, 2017. № 57 (6). С. 759.
2. Дриго Н.А., Горбунов А.Н., Горбунов Д.Н., Таланова М.Ю., Кардашева Ю.С., Ковалев В.В., Максимов А.Л., Вацура И.М. Химия гетероциклических соединений. 2016. № 52 (12). С. 1042.

**ПРИМЕНЕНИЕ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ В ЭКОЛОГО-
АНАЛИТИЧЕСКОМ КОНТРОЛЕ СТОЧНЫХ ВОД ПРОИЗВОДСТВА
ПОЛИКАРБОНАТОВ**

Сиразиева Л.Ф., Яруллина Р.Р., Ананьева Г.С., Марянина Е.В.

**APPLICATION OF GAS CHROMATOGRAPHY IN ECOLOGICAL AND
ANALYTICAL CONTROL WASTEWATER POLYCARBONATES PRODUCTION**

ПАО «Казаньоргсинтез», г.Казань

E-mail: clo@kos.ru

Одной из наиболее актуальных проблем химических производств является обеспечения экологической безопасности путем минимизации негативного воздействия на окружающую среду и организации постоянного мониторинга воздушных выбросов и сточных вод.

Реальное улучшение экологической ситуации не представляется возможным без совершенствования экоаналитического контроля. Расширение состава контролируемых параметров, ужесточение требований к чувствительности и точности методов контроля обуславливает необходимость разработки эффективных методик анализа.

Цель настоящей работы – экологический мониторинг сточных вод производства поликарбонатов.

Основная задача – определение полного состава сточных вод завода поликарбоната (метанола, диметилкарбоната, анизола, фенола, метилфенилкарбоната, дифенилкарбоната, моноэтиленгликоля, диэтиленгликоля, этиленкарбоната) в результате одного ввода пробы. Аналитическая возможность определения многокомпонентного состава сточных вод стала осуществимой в результате применения капиллярной газовой хроматографии. Использование капиллярной колонки позволяет проводить полное разделение всех присутствующих примесей в воде и тем самым исключить наложение примесей друг на друга.

Ранее используемые на ПАО «Казаньоргсинтез» методики по определению состава сточных вод с использованием насадочных колонок были более трудоемкими и длительными вследствие использования трех различных хроматографических методик на трех хроматографах. Кроме того, использование даже трех методик не позволяло определять полный состав из-за наложения некоторых примесей (диэтиленгликоля и этиленкарбоната)

Предложен метод газохроматографического определения массовой доли органических компонентов в сточных водах производства поликарбоната с использованием капиллярной колонки и пламенно-ионизационного детектора.

Подобраны оптимальные условия проведения газохроматографического определения массовой доли примесей в воде. Для количественной обработки результатов анализа использован метод абсолютной градуировки.

Рекомендуемый способ снижает пределы обнаружения компонентов в сточных водах до 0,0004 %масс.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАБОТЫ КАТАЛИЗАТОРОВ

Савельев Е.А. , Сапунов В.Н.

CATALYSTS EFFECTIVITY REGULARITIES

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

E-mail: savevgenii@gmail.com

Катализ является одним из основных направлений химической кинетики. Одна из первых самостоятельных теорий (теория молекулярных ударов), объясняющих это явление, была предложена Либихом Ю.И. в 1839 году, согласно которой, катализатор уменьшает энергию активации реакции, вступая с молекулами реагентов во взаимодействие, однако при этом оставаясь химически неизменным.

С развитием науки находились всё больше подтверждений гипотезы Либиха. На основе его трудов было выведено множество корреляционных уравнений, связывающих каталитическую активность различных веществ с константой скорости реакции.

Наиболее часто используемые уравнения, отражающие влияние энергии активации и температуры на константу скорости реакции, являются уравнения Аррениуса и Эйринга.

Следует отметить, что оба уравнения имеют схожую структуру, которую можно представить в общем виде следующим образом: $\varphi(T) = \varphi_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right)$

Применяя данное уравнение, W. Meyer и H. Neldel, в 1937 году на основе исследований температурной зависимости электропроводности полупроводников вывели равенство, которое устанавливает линейную зависимость между предэкспоненциальным множителем (φ_0) и энергией активации (E_a), получившее название Meyer-Neldel rule [1]: $\varphi_0 = \varphi_{00} \exp\left(\frac{E_a}{E_{MN}}\right)$

С учётом предыдущей формулы получим: $\varphi(T) = \varphi_{00} \exp\left[\left(\frac{1}{E_{MN}} - \frac{1}{T k_B}\right) E_a\right]$

Полученная зависимость подтверждается экспериментальными данными каталитических реакций [2,3].

Однако, данная форма записи корреляций используется не только в химической кинетике, она находит применение при изучении диффузии в кристаллах [4], электрической проводимости полупроводников [5], вязкости [6] и т.д.

Корреляционные уравнения, используемые в вышеперечисленных отраслях, связывает одно: каждое из них включает в себя вероятностное распределение молекул по энергиям, которое заключено в экспоненциальном множителе.

В самом деле, для изучения особенностей подобных процессов часто ссылаются к распределению Максвелла-Больцмана. Но что наиболее удивительно, само распределение является частным случаем Meyer-Neldel rule.

С развитием науки расширялась экспериментальная база данных о корреляционных уравнениях, описывающих различные процессы. При их анализе было установлено, что графики линейных зависимостей пересекаются в одной точке. Данный результат вызвал многочисленные споры, не является ли это следствием погрешностей измерений в проводимом исследовании. Однако статистический анализ многочисленных корреляций показал, что экспериментальные ошибки не могут являться основой этого феномена.

На основе полученных экспериментальных данных можно сформулировать теорему, которая лежит в основе наблюдаемого явления: если существуют линейная корреляция «структура – свойства» при двух температурах, то точка их пересечения будет общей точкой для этих же корреляций при других температурах [7].

Рассмотрим её на примере произвольного термически активируемого процесса, зависимость константы скорости которого описывается следующим равенством:

$$K = A \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right)$$

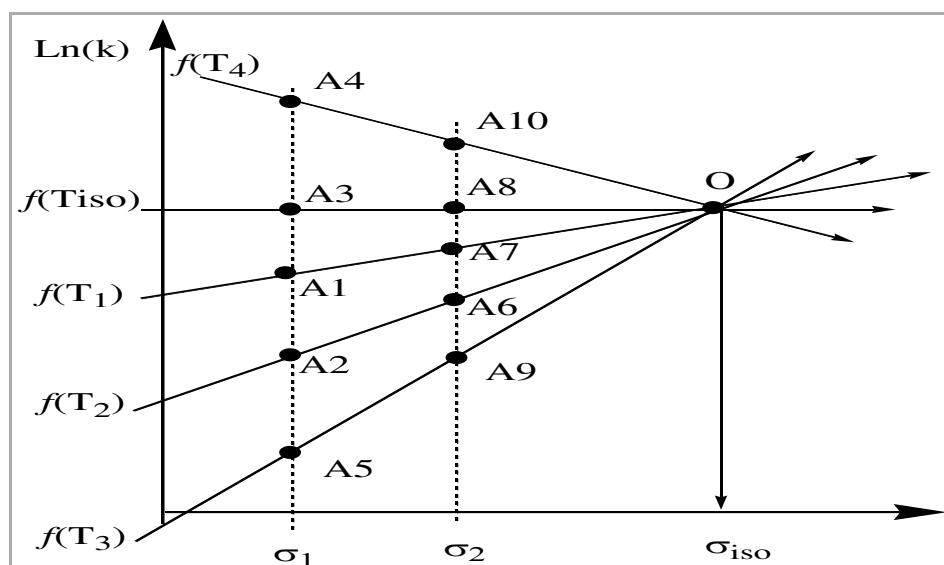


Рис. 1. Зависимость логарифма константы скорости процесса от изменяемого параметра σ_i

В ходе анализа полученного графика можно наблюдать, что при достижении определённого значения одного из варьируемых параметров константа скорости

процесса становится независима от другого и постоянной. Так, например, достижение T_{iso} исключает влияние σ_i , и наоборот.

Теорема показывает, что все линейные корреляции одноподобных процессов, полученные при разных температурах, будут пересекаться в одной точке. Понятно, что сделанный вывод справедлив только при условии независимости энергии активации от температуры.

С точки зрения катализа, T_{iso} интерпретируется как температура, при которой возникает резонанс между катализатором и молекулой реагента [2].

Выполнение линейного соотношения свободных энергий позволяет проводить анализ и прогнозирование работы катализатора. А также достичь большей эффективности катализа при варьировании одного из параметров.

Литература

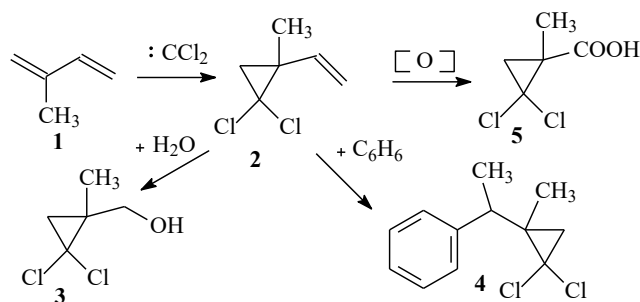
1. Meyer W., Neldel H. *Physikalische Zeitschrift*. 1937. Vol. 18. № 12. P. 588.
2. Larsson R. *Monatshefte für Chemie*. 2013. Vol. 144. № 1. P.21.
3. Radha N., Mostafa A. El-Sayed. *Nano letters*. 2004. Vol. 4. № 7. P. 1343.
4. Keyes R.W. *J. Chem. Phys.* 1958. Vol. 29. № 3. P. 467.
5. Overhof H., Thomas P. *Electronic Transport in Hydrogenated Amorphous Semiconductors*. Berlin, Heidelberg, Springer-Verlag, 1989. 176 p.
6. Gasik M.M., Gasik M.I. et al. *Russian Metallurgy*. 2014. Vol. 2014. № 7. P. 503.
7. Schmid R., Sapunov V.N. *Non-formal kinetics*. Weinheim, Verlag Chemie, 1982. 264 p.

СИНТЕЗ И ТРАНСФОРМАЦИЯ 1,1-ДИХЛОРО-2-МЕТИЛ-2-ВИНИЛЦИКЛОПРОПАНА
Борисова Ю.Г., Булатова Ю.И., Байбуртли А.В., Раскильдина Г.З.
SYNTHESIS AND TRANSFORMATION OF 1,1-DICHLORO-2-METHYL-2-VINYLCYCLOPROPANE

Уфимский государственный нефтяной технический университет, г. Уфа
E-mail: yuilanna_borisova@mail.ru

Одна из актуальных проблем современной нефтехимической промышленности — рациональное использование сырьевых ресурсов страны, а также переработка побочных продуктов нефтехимического и органического синтеза [1]. Диены, получаемые из C₅-фракции пиролиза могут найти широкое применение в синтезе карбо и гетероциклических соединений [2, 3].

Нами предложена схема использования доступного крупнотоннажного продукта нефтехимии - 2-метил-1,3-бутадиена (изопрена).



На основе изопрена с количественным выходом возможно получение 1,1-дихлоро-2-метил-2-винилциклопропана **2**, который является ценным реагентом для многих синтезов [4].

Путем гидратации 1,1-дихлоро-2-метил-2-винилциклопропана **2** в присутствии серной кислоты как катализатора, образуется дихлорциклопропановый спирт **3**. Процесс присоединения воды протекает с выходом более 90%. Следует отметить, что авторами [5] предложен способ получения реагента **3** с использованием цеолита *H-beta*.

Также соединение **2** вступает в реакцию алкилирования ароматических соединений, например бензола, с образованием арильного производного **4**. Реакция протекает в присутствии серной кислоты или эфира трехфтористого бора при нагревании с выходом более 50%.

Наличие двойной связи в молекуле 1,1-дихлоро-2-метил-2-винилциклопропана **2** способствует окислению с образованием дихлорциклопропанкарбоновой кислоты **5**. Образование кислоты протекает с количественным выходом.

Таким образом, используя доступное нефтехимическое сырье, возможен синтез разнообразных продуктов, которые представляют интерес в плане получения биологически активных соединений [6].

Литература

1. Rees M, Howkins C., Davies M. // J. Amer. Chem. Soc. 2003. V. 125. № 4. P. 13719.
2. Гасанов А.Г., Мамедов Э.Г., Аюбов И.Г. и др. // Процессы нефтехимии и нефтепереработки. 2007. № 5. С. 25.
3. Раскильдина Г.З, Борисова Ю.Г., Яныбин В.М., Злотский С.С. // Нефтехимия. 2017 Т.57. № 2. С. 220-225.
4. Злотский С.С., Богомазова А.А., Михайлова Н.Н., Казакова А.Н. // Превращения *gem*-дигалогенциклопропанов. Вестник академии наук РБ. Т.17. № 4. 2012. С.30-34.
5. Раскильдина Г.З., Григорьева Н.Г., Кутепов Б.И., Злотский С.С. // Башкирский химический журнал. 2013. Т.20. №2. С.60.
6. Клеттер Е. А., Злотский С.С. Молявко М.А., Зарудий Ф.С. // Башкирский химический журнал. 2008. Т.15. № 11. С. 118-119.

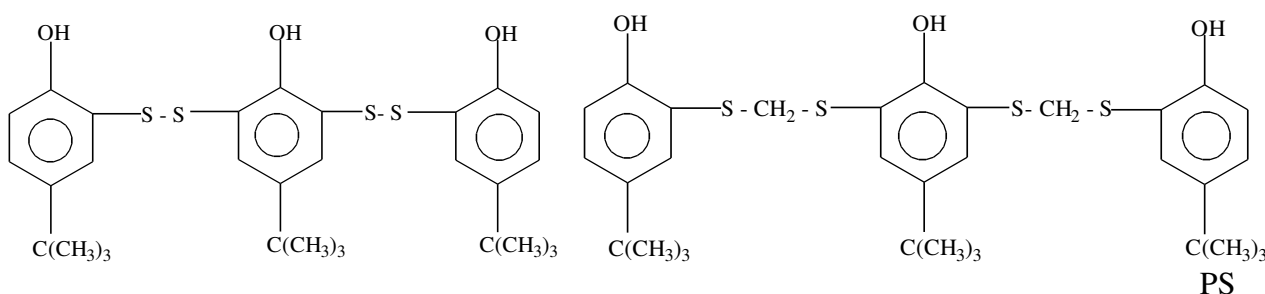
**КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ РАСПАДА
КУМИЛГИДРОПЕРОКСИДА, КАТАЛИЗИРОВАННОГО
ФЕНОЛСУЛЬФИДАМИ, МЕТОДОМ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ**

Кашкай А.М., Гасангулиева Н.М.

**COMPUTER SIMULATION OF KINETIC PECULIARITIES OF CUMENE
HYDROPEROXIDE DESTRUCTION CATALYZED BY PHENOL SULFIDES**

*Институт катализа и неорганической химии имени академика М. Нагиева НАН
Азербайджана, г. Баку*

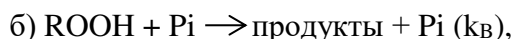
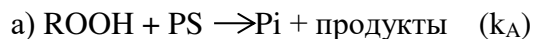
Кинетические особенности распада гидропероксида кумила (ROOH) катализи-
рованного фенолсульфидами (PS),



исследованы экспериментально и методом компьютерного моделирования. Разложение ROOH в присутствии PS представляем собой сложный многостадийный автокаталитический процесс, в ходе которого из исходного PS формируется эффективный катализатор распада. В данном процессе обнаружен концентрационный эффект уменьшения времени полного расходования ROOH с ростом начальной концентрации гидропероксида и более полного использования PS при больших концентрациях ROOH [1-3].

Анализ кинетики распада ROOH, катализированного PS и окисления кумола с добавками PS, проведенным методом компьютерного моделирования, показал следующее:

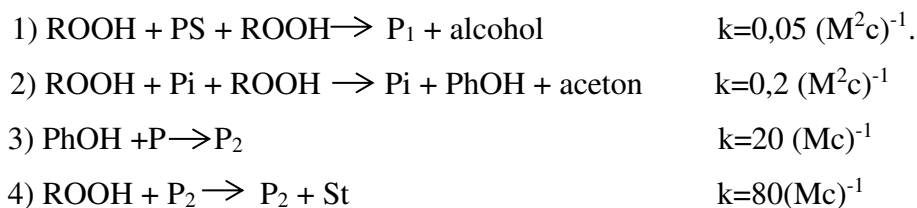
1) Простейшая схема автокаталитического процесса разложения ROOH:



в которой вторая стадия протекает значительно быстрее, чем первая, т.е. $k_B \gg k_A$ соответствует S-образным кривым расходования ROOH. Но в отличие от экспериментальных, расчетные кривые взаимно не пересекаются.

2) Наиболее близкое согласие с экспериментом получено в кинетической модели, учитывающей, что в процессе реакции PS с ROOH формируются катализаторов

распада P_1 и P_2 , и в формировании катализатора P_2 принимает участие фенол образующийся при распаде ROOH:



Кинетические кривые распада ROOH, рассчитанные для совокупности реакций 1-4, для различных начальных концентраций ROOH взаимно пересекаются в точках, соответствующих относительно небольшим степеням превращения. К концу расходования гидропероксида, когда $[\text{ROOH}]_t=0.01\text{M}$, в реакционной смеси остается значительное количество исходного PS, которое тем больше, чем ниже начальная концентрация ROOH. Оставшийся после разложения ROOH исходный PS может вносить существенный вклад в антиокислительную активность продуктов разложения. Расчеты показывают, что новые порции гидропероксида, добавленные после окончания разложения ROOH, расходуются без периода индукции с максимальной начальной скоростью, что также наблюдалось в эксперименте.

Литература

1. Касаикина О.Т., Шмырёва Ж.В., Кашкай А.М. Влияние серосодержащих фенолов и аминов на распад гидропероксидов, кинетика и катализ. 2000 г. т.41, с.674-681.
2. Кашкай А.М., Литвишков Ю.Н. Ингибирующее действие серосодержащих полифенолов и аминофенолов в процессах окисления углеводов. Science and world. 2014, №5, т. III, с.102-108
3. Kashkay A.M., Kasaikina O.T., Hasanguliyeva N.M. Mechanism of metal influence and interrelated antioxidant action of amino, phenol and sulfur groups. 2017, Az. Chemistry Journal, №3, p.89-94.

**ПОЛУЧЕНИЕ СОРБЕНТОВ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ АКТИВАЦИЕЙ
ДИСПЕРСНЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ
Нгуен В.Х., Филимонов А.С., Пешнев Б.В.
OBTAINING SORBENTS BY OXIDATIVE ACTIVATION OF DISPERSED
CARBON MATERIALS**

*Московский технологический университет, Институт тонких химических технологий,
Москва*

E-mail: nguyenvanhuy281190@gmail.com

Углеродные материалы рассматриваются как эффективные сорбенты и носители катализаторов, что обуславливается их высокой адсорбционной поверхностью и инертностью к активным компонентам катализаторов. Препаратами таких материалов могут служить углеродные волокна, композиты типа «сibunит», коксы, активные угли и т.п. Технология получения углеродных сорбентов и носителей катализаторов, как правило, предполагает активацию исходного образца окисляющим агентом, в качестве которого используют воздух, диоксид углерода, водяной пар или их смеси.

Процесс активации хорошо изучен. Установлено влияние основных его параметров (природы окисляющего агента, его расхода, температуры) на свойства образующихся продуктов. Однако, по нашему мнению, эти результаты получены эмпирическим путём и далеко не всем аспектам процесса взаимодействия углеродного материала с окислителем уделено должное внимание. Если рассматривать его с позиций топохимических реакций, могут возникнуть перспективы для получения новых углеродных материалов с заданными характеристиками пористого пространства.

Взаимодействию углеродного материала с окисляющим агентом должна предшествовать стадия адсорбции (более вероятно хемосорбции) окислителя. Возможна она только по активным центрам, и их концентрация на поверхности материала будет существенно влиять на процессы порообразования или окисление по поверхности, приводящее к уменьшению габаритных размеров окисляемого образца. Можно допустить влияние природы окисляющего агента на характер образующихся пор и сорбирующую способность получаемого материала.

В работе [1] предложена модель механизма образования пироуглерода на поверхности сажевых частиц, предполагавшая возникновение зародышей пироуглерода и их последующий рост. По мнению авторов, возникали зародыши на границах кристаллитов подложки. Наши работы [2, 3] подтвердили это предположение, и показали, что скорость образования пироуглерода возрастает при увеличении протяжённости границ кристаллитов. Также показано [4], что содержание

высокомолекулярных углеводородов в газах пиролиза обратно пропорционально протяжённости границ контактов кристаллитов материала, находящегося в реакционной зоне. Это давало основания полагать, что продукты уплотнения пиролиза, адсорбируются на активных центрах подложки (локализуемых на границах её кристаллитов) и формируют там зародыши пироуглерода.

Вероятно, что хемосорбция активирующего агента проходит по таким же активным центрам. Увеличение размеров кристаллитов углерода должно сопровождаться уменьшением их границ, снижением скорости окисления, меньшим порообразованием.

Объектами исследования являлся технический углерода марок N220 и N234, те же образцы, подвергнутые термообработке при температуре ~ 2300 °C (N220гр и N234гр), порошок графита и антрацит. Окисляющие агенты - диоксид углерода и воздух, расходы которых варьировались от 5 до 50 мл/мин., что обеспечивало время контакта (τ) от $\sim 0,2$ до $\sim 2,0$ с. Время контакта определялось как отношение объёма загрузки образца к расходу окисляющего агента. Окисление проводилось в диапазоне температур 450-1000 °C. В табл. 1 представлены результаты, подтверждающие влияние протяжённости границ кристаллитов¹ углеродного материала на скорость его окисления. Видно, что возрастание протяжённости границ контактов кристаллитов (в расчёте на одну частицу) приводит и к увеличению скорости окисления.

Таблица 1. Влияние протяжённости границ кристаллитов углеродного материала на скорость его окисления (температура 1000 °C, окисляющий агент CO₂, $\tau=0,3$ с.)

| Исходный образец | Характеристики исходного образца | | | Скорость реакции окисления $\times 10^2$, мг/мин |
|--------------------|----------------------------------|---|---------------------------------------|---|
| | Средний размер частиц, нм | Размер кристаллитов углерода L_a , нм | Протяжённость границ кристаллитов, нм | |
| N220 _{гр} | 27 | 7,6 | 1200 | 15,2 |
| N234 _{гр} | 32 | 7,5 | 1700 | 36,1 |
| N220 | 27 | 3,2 | 2900 | 78,6 |
| N234 | 32 | 3,0 | 4300 | 88,1 |

¹ При расчёте протяжённости границ кристаллитов делались допущения о монодисперсности частиц технического углерода, об их сферической форме, кристаллиты углерода рассматривались как круг диаметром L_a

К возрастанию скорости окисления приводит также повышение температуры. Повышение температуры с 450 до 800 °С (окислитель воздух, $\tau=0,18$ с.) приводило к возрастанию скорости реакции окисления N234 от $22,5 \cdot 10^2$ до $51,6 \cdot 10^2$ мг/мин.

Скорость окисления возрастала и при увеличении расхода активирующего агента. Увеличение расхода CO_2 от 5 ($\tau=1,8$ с) до 40 мл/мин ($\tau=0,23$ с) приводило к возрастанию скорости окисления того же образца (температура 900 °С) с 30 до 44,6 мг/мин.

Изменение температуры, природы и расхода окислителя приводит не только к изменению скорости процесса, но и к области его протекания. Взаимодействие углеродного материала с окислителем может приводить к образованию пор или уменьшению габаритных размеров образца [5, 6]. Были построены математические модели, описывающие изменение удельной поверхности образца и его кажущегося объёма (отношение объёма образца к его массе, величина обратная насыпной массе) при окислении. Сопоставление экспериментальных результатов с моделями позволяло оценить происходящие при активации метаморфозы. Некоторые из результатов приведены на рис. 1 и рис. 2.

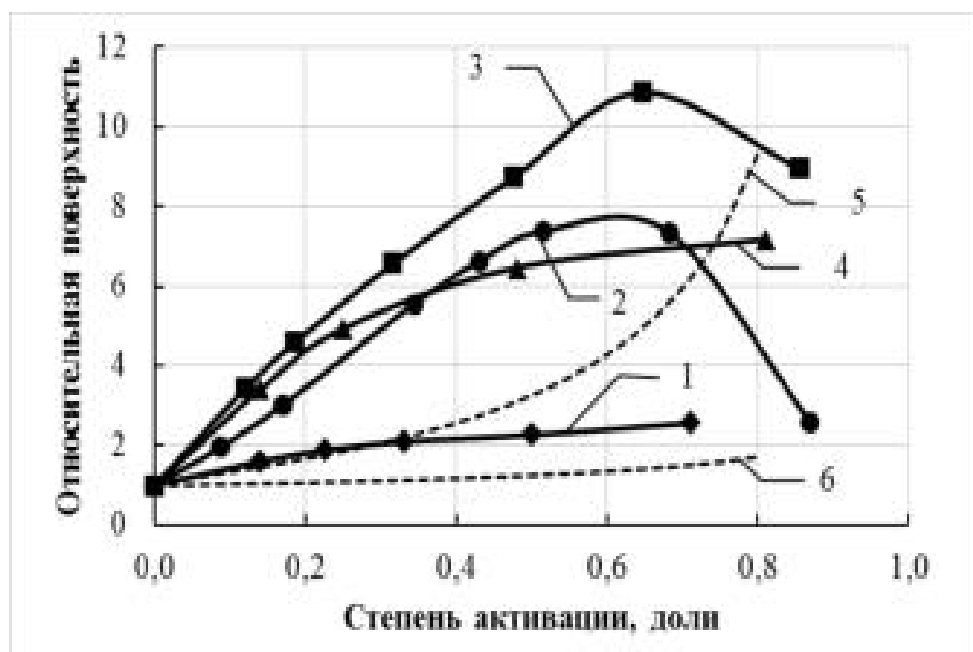


Рис. 1. Изменение относительной поверхности² образца N234 в процессе активации. 1 – окислитель воздух, $\tau=1,8$ с., $T=800$ °С; 2 – окислитель CO_2 , $\tau=0,23$ с., $T=900$ °С; 3 – окислитель CO_2 , $\tau=1,8$ с., $T=900$ °С; 4 – окислитель воздух, $\tau=1,8$ с., $T=450$

² Чтобы исключить влияние абсолютных значений удельной поверхности и кажущегося объёма образца на полученный результат, их изменение в процессе активации выражали в относительных единицах (отношение текущего значения показателя к исходному). Степень активации определяли, как отношение убыли массы образца в результате активации к величине исходной навески.

°С; 5 – модель, предполагающая образование одной сферической поры; 6 – модель, предполагающая уменьшение размеров образца.

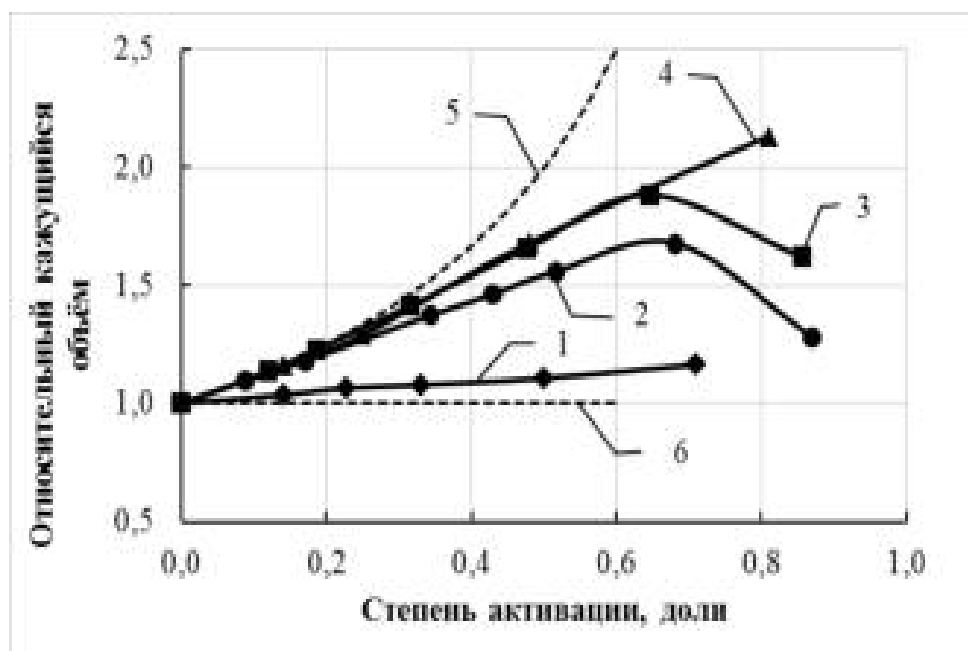


Рис. 2. Изменение относительного кажущегося объёма образца N234 при активации. 1 – окислитель воздух, $\tau=1,8$ с., $T=800$ °С; 2 – окислитель CO₂, $\tau=0,23$ с., $T=900$ °С; 3 – окислитель CO₂, $\tau=1,8$ с., $T=900$ °С; 4 – окислитель воздух, $\tau=1,8$ с., $T=450$ °С; 5 – модель, предполагающая образование одной сферической поры; 6 – модель, предполагающая уменьшение размеров образца.

Во всех случаях порообразование сопровождается уменьшением габаритных размеров образца. Использование воздуха, а не CO₂, увеличение расхода, повышение температуры приводят к тому, что при активации преобладают процессы окисления по поверхности, а не порообразования.

В меньшей степени порообразование протекает и в том случае, когда активации подвергается образец с меньшей протяжённостью границ контактов кристаллитов или более графитированный. Так при сопоставимых степенях окисления образцов N220 (60 %) и N234 (57 %), доля диоксида углерода, пошедшего на порообразование в первом случае составляла ~44%, а во втором - ~66 % (протяжённость границ кристаллитов N220 2900 нм, а N234 – 4300 нм). И в том и другом случае активация проводилась при температуре 1000 °С и $\tau=0,3$ с.

Несмотря на значительные изменения удельной поверхности образца в процессе активации, скорость реакции окисления (мг/мин) была практически постоянна и только

после достижения степени окисления $\sim 65\div 75$ % незначительно снижалась. Это можно рассматривать как подтверждение предположению о том, что окисление происходит не по всей поверхности, а через активные центры. Снижение скорости при больших степенях окисления может быть обусловлено появлением стадии диффузии реагента вглубь сажевой частицы по образующейся. По мере возрастания степени активации изменяется соотношение окислителя, расходуемого на порообразование и на окисление по поверхности. На начальных этапах окисления N234 (до ~ 10 %) ~ 95 % убыли его массы связано с образованием пор. При достижении степени активации ~ 80 % эта доля снижалась до ~ 25 %. Причиной может служить именно стадия диффузии.

Образцы, полученные активацией N234, тестировались на способность сорбировать метиловый оранжевый из водных растворов. Наилучшие результаты (280 мг/г) у образца со степенью активации 50% (1000 °С, CO₂, $\tau=1,8$ с.), при сокращении времени контакта до 0,23 с. сорбционная способность снижалась до 250 мг/г. Сорбционная способность исходного образца (не окисленного N234) была всего 50 мг/г.

Представленные результаты показывают, что варьируя температуру, природу окислителя и его расход, время активации, можно получить углеродные материалы с большим диапазоном изменения удельной поверхности (при окислении N234 CO₂ был получен образец с адсорбционной поверхностью ~ 1100 м²/г, при окислении воздухом – 700 м²/г, а при окислении водяным паром - 1400 м²/г.), эффективные как сорбенты.

Литература

1. Теснер П.А., Городецкий А.Е., Бородина Л.М., Денисевич Е.В., Ляхов А.Г. // ДАН СССР. 1977. Т. 235. № 2. С. 410.
2. Филимонов А.С., Пешнев Б.В., Асилова Н.Ю. // Вестник МИТХТ. 2013. Т.8. № 3. С. 112-116.
3. Филимонов, А.С., Пешнев Б.В., Суровикин Ю.В. и др.// Вестник МИТХТ. 2014. Т.9. № 6. С. 99-102.
4. Пешнев Б.В., Филимонов А.С., Баулин С.В. и др. // Тонкие химические технологии. 2017. Т.12. №4. С. 36-42.
5. Плаксин Г.В. // Химия в интересах устойчивого развития. 2001. Т. 9. № 5. С. 609.
6. Ефимова Э.С. Синтез и свойства кремний-углеродных материалов на основе углеродсодержащего сырья и поликарбосилана: Дис. ... канд. хим. наук. Кемерово. 2010. 142 с.

**КОМПЛЕКСНАЯ СОЛЬ КОБАЛЬТА(II) С ТРИПТОФАНОМ КАК
БИОМИМЕТИЧЕСКИЙ КАТАЛИЗАТОР В РЕАКЦИЯХ ОКИСЛЕНИЯ
УГЛЕВОДОРОДОВ**

Гусейнов Э.Р., Шарифова С.К., Зейналов С.Б., Абдуллаева Ф.А., Садыхова Г.К.
*Институт катализа и неорганической химии имени М. Нагиева НАН Азербайджана, г.
Баку*

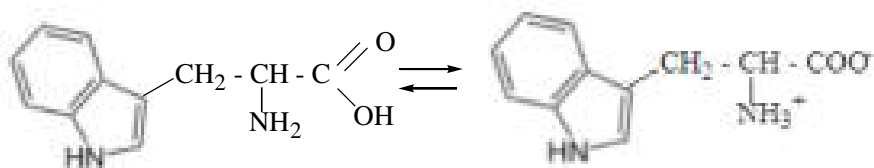
В настоящее время селективное окисление углеводородов молекулярным кислородом и пероксидом водорода в качестве окислителей в целевые продукты является одним из приоритетных направлений катализа и предполагает использование металлокомплексных катализаторов. Металлокомплексный катализ открывает широкие возможности для регулирования относительных скоростей элементарных стадий [1,2]. Весьма эффективны кобальтовые катализаторы, в присутствии которых образуются смеси парафинов в основном линейного строения. Их использование особенно актуально для приготовления высококачественного дизельного топлива и растворителей для химической, нефтехимической, пищевой, медицинской и парфюмерной промышленности.

В последние годы одним из наиболее актуальных проблем в процессах окисления углеводородов является целенаправленный синтез модифицированных органических лигандов для биомиметических катализаторов, определяющих направление и скорость протекания реакций. В этом аспекте с целью расширения подобных исследований представляется довольно целесообразным использование в реакциях с металлами аминокислот белкового происхождения, так как они в природе являются основной составной частью живых организмов и исходными компонентами ферментов, витаминов [3]. Следовательно, изучение взаимодействия переходных металлов (d-элементов) с аминокислотами будет способствовать более полному пониманию механизмов биохимических реакций в природе. Необходимо отметить, что комплексные соли аминокислот с переходными металлами представляют собой также значительный интерес в качестве потенциально-активных катализаторов при окислении алкиларенов пероксидом водорода [4].

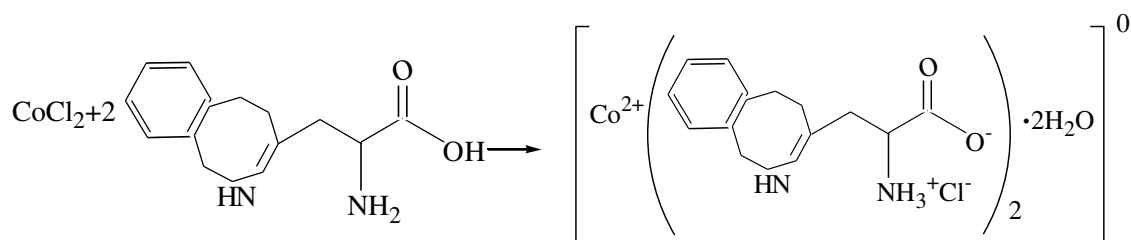
Получение комплексной соли кобальта(II) с триптофаном (TRY) проводили при соотношении исходных компонентов $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{TRY}$, равном 1:2 в течение 4 часов при непрерывном перемешивании и при температуре 37-40⁰С. По окончании реакции полученный раствор отфильтровывали, промывали несколько раз водой с последующей перекристаллизацией, выпаривали при температуре 40⁰С и сушили безводным CaCl_2 в течение 24 часов. Выпавшие кристаллы комплекса хлорида кобальта(II) с триптофаном

черно-фиолетового цвета, не растворяются в спиртах, ароматических углеводородах и органических растворителях, но хорошо растворимы в воде при комнатной температуре. Выход продукта реакции составил 74,0%. Полученный комплекс устойчив к свету и воздуху. Методами ИК- и УФ-спектроскопии установлена структура синтезированного комплекса.

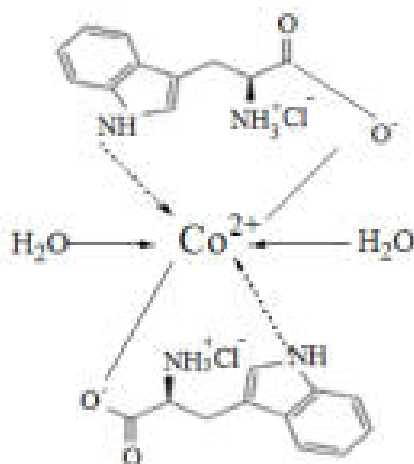
Установлено, что триптофан участвует в образовании полученного комплекса кобальта(II) в виде биполярного иона:



Реакцию образования комплексной соли хлорида кобальта(II) с триптофаном можно представить следующей схемой:



Структура полученного комплекса представлена ниже:



Исследована каталитическая активность синтезированного комплекса, моделирующего фрагмент биологической системы – кобальтсодержащая (II) комплексная соль аминокислоты в модельной реакции окисления изопробилбензола (кумола) в присутс-

твии пероксида водорода. Определение каталитической активности комплекса проводили на газометрической установке, фиксирующей скорость поглощения кислорода при окислении жидкого углеводорода. Выявлено, что комплекс $\text{Co}^{+2}@\text{(TRY)}_2$ проявляет сильную каталитическую активность при аэробном окислении кумола в присутствии H_2O_2 .

Литература

1. A. K. Suresh, M. M. Sharma, T. Sridhar. Industrial Hydrocarbon Oxidation. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2000. Vol. 39. pp. 3958–3970.
2. Meunier B. Metalloporphyrins as Versatile Catalysts for Oxidation Reactions and Oxidative DNA Cleavage. // *Chem. Rev.* 1992. Vol. 92. pp. 1411–1456.
3. Яцимирский К.Б. Введение в бионеорганическую химию. Киев, Наука думка, 1976, 143с.
4. R.A.Sheldon, J.K.Kochi. Biocatalytic, biomimetic and suprabiotic oxidation of alkanes. // *Catalytic Activation and Functionalisation of Light Alkanes. Advances and Challenges.* Boston, 1998. pp. 259–295.

**ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ
ЦИКЛОГЕКСАНА ДО ЦИКЛОГЕКСАНОЛА И ЦИКЛОГЕКСАНОНА
Каленова А.С., Яркина Е.М., Курганова Е.А., Фролов А.С., Кошель Г.Н.
INTENSIFICATION OF LIQUID PHASE OXIDATION OF CYCLOHEXANE TO
CYCLOHEXANOL AND CYCLOHEXANONE**

Ярославский государственный технический университет, Ярославль

E-mail: koshelgn@ystu.ru

Аэробное окисления циклогексана лежит в основе совместного получения циклогексанола и циклогексанона – ценных крупнотоннажных продуктов основного органического синтеза. Циклогексанон (ЦГ-он) – полупродукт в синтезе адипиновой кислоты, капролактама, гексодиаминэтилена, которые находят широкое применение в производстве синтетических волокон и полимерных материалов. Циклогексанол (ЦГ-ол) используется в органическом синтезе, в производстве пластификаторов, как растворитель и реагент при флотации сальвинитовой руды [1].

Основным промышленным способом получения ЦГ-ола и ЦГ-она как у нас в стране, так и за рубежом является окисление циклогексана кислородом воздуха. Однако процесс характеризуется малой скоростью и низким выходом целевых продуктов: конверсия циклогексана не превышает 4-5 %, а селективность его образования 70 % и проводится в жестких условиях: давление 1,7-2,5 МПа, температура 433-453 К [1]. Таким образом, важной задачей для современного производства органических веществ является поиск путей усовершенствования процесса жидкофазного окисления циклогексана.

Большинство исследований, направленных на интенсификацию процесса окисления циклогексана связаны с использованием соединений, легко распадающихся с образованием свободных радикалов (перекисей, азосоединений) [2]. Также, применяется газовое инициирование (действие химически активных газов, например NO_2 , C^{12} , HBr , O_3) [3], воздействие ультрафиолетового или радиоактивного излучения, добавление гомогенных катализаторов, таких как соли переходных металлов, (Co^{2+} , Cr^{2+} или Mn^{2+}), металлопорфирины, WO_3 и Cr_2O_3 [4].

В настоящей работе предлагается проводить процесс окисления циклогексана до циклогексанола и циклогексанона в присутствии *N*-гидроксифталимида (*N*-ГФИ).

Для выбора условий, позволяющих получать ЦГ-ол и ЦГ-он с высоким выходом, было изучено влияние ряда факторов на процесс жидкофазного окисления циклогексана. На первом этапе исследовали влияние температуры, которую изменяли в интервале 125-150 °С. Из результатов, представленных в таблице 1, видно, что с повышением

температуры конверсия ЦГ увеличивается с 0,5 до 10 %. При температуре 150 °С за один час реакции содержание ЦГ-ла и ЦГ-на в продуктах окисления составляет 3 и 6 % соответственно. При этом селективность образования целевых продуктов около 90 %.

Таблица 2. Влияние температуры на процесс окисления ЦГ воздухом. Давление 20 атм., продолжительность реакции 60 мин. Содержание катализатора (*N*-ГФИ) 1,5 % масс.

| Температура, °С | Содержание ЦГ-ола, % масс. | Содержание ЦГ-она, % масс. | Побочные продукты, % масс. |
|-----------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| 125 | 0,2 | 0,2 | 0,2 |
| 130 | 0,2 | 0,6 | 0,2 |
| 135 | 0,6 | 0,8 | 0,5 |
| 140 | 2,9 | 2,7 | 0,5 |
| 145 | 3,2 | 4,5 | 0,8 |
| 150 | 3,2 | 5,7 | 1,0 |

Еще одним важным параметром, влияющим на показатели процесса и его экономическую эффективность, является концентрация катализатора. Изучение влияния концентрации *N*-гидроксифталимида показали, что даже при содержании его в реакционной массе порядка 0,25 % масс конверсия циклогексана за 60 минут реакции составляет 8-9 %

По данным действующих производств, соотношение ЦГ-она и ЦГ-ола в оксидате составляет примерно 1:2. В предлагаемых условиях содержание ЦГ-она в продуктах окисления примерно в два раза больше, чем ЦГ-ола. Такое увеличение содержания ЦГ-она по сравнению с ЦГ-олом связано с возможностью последующего окисления ЦГ-ола до ЦГ-она в предлагаемых условиях.

Таким образом, экспериментально установлено, что применение *N*-гидроксифталимида позволяет повысить конверсию циклогексана до 10 %, а селективность образования целевых продуктов реакции до 97 %.

Литература

1. Фурман М. С. и др. Производство циклогексанона и адипиновой кислоты окислением циклогексана. М. : Химия, 1967. 240 с.
2. Кисленко В.Н., Берлин Ад.А. Успехи химии. 1991. Том 50. № 5. С. 949-981.

3. Комиссаров В.Д., Курамшин Э.М. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*. 1978. Vol. 8. I. 3. P. 356-370.
4. Эмануэль Н.М., Денисов Е.Т., Майзус З.К. *Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе*. М.: Наука, 1965. 374 с.

**ЭПОКСИДИРОВАНИЕ СТИРОЛА ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА В
ПРИСУТСТВИИ ТЬ- И Pr-СОДЕРЖАЩИХ ПОЛИОКСОВОЛЬФРАМАТОВ**
Мусаева Э.С., Гарибов Н.И., Алимарданов Х.М., Наджафова М.А.
**EPOXIDATION OF STYRENE BY HYDROGEN PEROXIDE IN THE PRESENCE
OF Tb- AND Pr-CONTAINING POLYOXOTUNGSTATES**

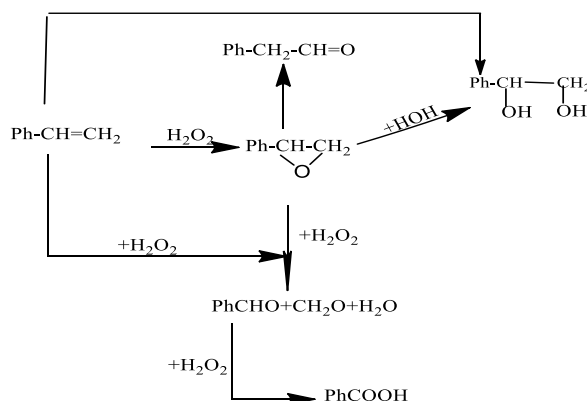
Институт нефтехимических процессов НАН Азербайджана, г.Баку

E-mail : mais.najafova@gmail.com

Реакция каталитического эпексидирования непредельных углеводородов, в том числе, стирола, остается одной из актуальных задач современного нефтехимического синтеза[1-3].

В настоящем докладе приведены результаты исследования по жидкофазному окислению стирола водным раствором пероксида водорода или его аддуктом с карбамидом в присутствии РЗЭ-содержащих полиоксовольфраматов.

Предварительные исследования показали, что наиболее высокую активность проявляют Tb- или Pr-содержащие образцы, приготовленные с использованием H_3PO_4 $H_2C_2O_4$ (табл.1). Основными продуктами окисления стирола (Ст) являются эпексид стирола, бензальдегид, фенилацетальдегид и бензойная кислота. Соотношение их зависит от состава синтезированных каталитических систем, и условий проведения реакции. При использовании концентрированного H_2O_2 (41%) количество эпексиды в катализате не превышает 12-15%. Основными продуктами являются бензальдегид и фенилацет- альдегид, выход которых достигает 52-55%. Более высокий выход эпексиды получен в случае использования 26-30%-ных растворов H_2O_2 и мольного соотношения Ст: H_2O_2 = 1:1,5-2. При использовании в качестве окислителя аддукта H_2O_2 и карбамида с участием муравьиной кислоты соотношение образующихся продуктов окисления существенно меняется и выход эпексиды Ст достигает 45-52% на превращенный углеводород. Предполагается, что окисление стирола происходит по схеме :



Одним из факторов, существенно влияющих на состав катализата является температура реакции. При более мягких условиях (60-70°C) окисление Ст

преимущественно протекает в направлениях накопления в оксидате фенолоксирана и альдегидов (бензальдегид, фенилацетальдегид). Однако с повышением температуры до 90-100°C и продолжительности опытов от 3 до 5 ч выход эпоксида уменьшается, и основными продуктами реакции являются бензальдегид и бензойная кислота. При этом конверсия стирола увеличивается от 34-40 до 52-59%. Стирол частично подвергается также олигомеризации.

Более высокую активность проявляют образцы катализатора, предварительно обработанные водным раствором 41%-ного H_2O_2 .

Для исследования радикальной природы синтезированных катализаторов применяли ЭПР метод. Спектры Tb- и Pr-содержащих образцов полиоксовольфрамата, обработанного $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ приведены на рис 1 и 2. Спектр ЭПР исходного $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ представляет собой суперпозицию по крайней мере трёх парамагнитных частиц с общей шириной спектра $\Delta H_{\text{общ}} = 155$ мТл, с g-факторами 2,7; 2,4; 1,92 соответственно для NH_4^+ , $\text{W}^{(6+)}$ и в следовых количествах от сигнала ЭПР с $\Delta H_{\text{общ}} = 5$ мТл, $g = 1,92$. При одинаковом количестве $\text{Tb}_4\text{O}_{7-x}$ и $\text{Pr}_6\text{O}_{11-x}$ варьирование концентрации $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ приводит к сильному их изменению. Линия ЭПР, характерная для $\text{Tb}_4\text{O}_{7-x}$ и $\text{Pr}_6\text{O}_{11-x}$ с общей шириной спектра $\Delta H_{\text{общ}} = 65$ мТл, $g = 4,26$, с увеличением концентрации $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ уменьшается до следовых количеств. При этом чётко регистрируется интенсивный одиночный сигнал ЭПР с $\Delta H_{\text{общ}} = 5$ мТл, $g = 1,92$. Регистрируемый радикал сохраняется и при воздействии данных образцов с H_3PO_4 . При этом линия ЭПР сильно уширяется до $\Delta H_{\text{общ}} = 400$ мТл. Наблюдаемое уширение данной линии, по всей вероятности, происходит за счёт обменных взаимодействий, приводящих к анизотропии g-фактора при порообразовании (или расслоении) и кристаллизации образца [4,5]. При воздействии $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ на данные образцы сигналы ЭПР от Tb, Pr- и ионов $[\text{PW}_{12}\text{O}_{41}]^{3-}$ частично исчезают. При этом на ЭПР спектре появляются сигналы, аналогичные ОН-группам, которые по утверждению авторов [7] образуются в ряде оксикислот в процессе диссоциированного захвата электрона в водной среде связанным протоном кислоты. Частичное замещение $(\text{NH}_4)^+$ группы происходит при мольном соотношении $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3[\text{Pr}(\text{NO}_3)_3]: (\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41}=1:1$. Линии спектров ЭПР от $\text{W}^{(6+)}$ ($\Delta H_{\text{общ}} = 100$ мТл) и аммонийной группы уменьшаются, при этом одиночный сигнал начинает выделяться. При увеличении концентрации $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41}\cdot \text{H}_2\text{O}$ от 0,96 ммоль до 1,44 ммоль регистрируется интенсивный ЭПР-спектр одиночного бесструктурного сигнала. Предположительно полное замещение NH_4^+ группы на $\text{Tb}_4\text{O}_{7-x}$ или $\text{Pr}_6\text{O}_{11-x}$ происходит при избытке исходных соединений РЗЭ.

При обработке системы $(\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 + (\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} \times \text{H}_2\text{O})$ водным раствором H_2O_2 линия ЭПР от одиночного сигнала исчезает, сохранив спектр от Pr. В центральной части спектра появляются линии, которые нами до конца не идентифицированы.

Таким образом, результаты проведенных исследований позволили выбрать в качестве эффективного катализатора окисления стирола каталитическую систему состава $\text{TbPO}_4 \cdot (\text{WO}_2)_{0,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{41}$ и $\text{PrPO}_4 \cdot (\text{WO}_2)_{0,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{41}$.

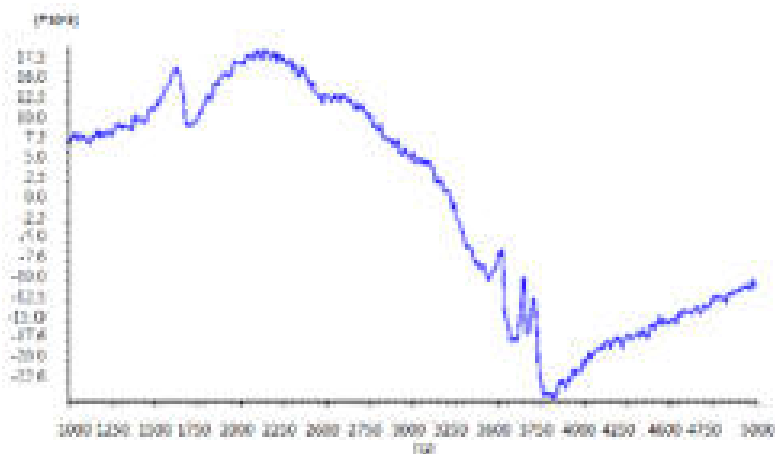


Рис. 1. Спектры ЭПР полиоксовольфрамата, модифицированного оксидом тербия и обработанного $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$

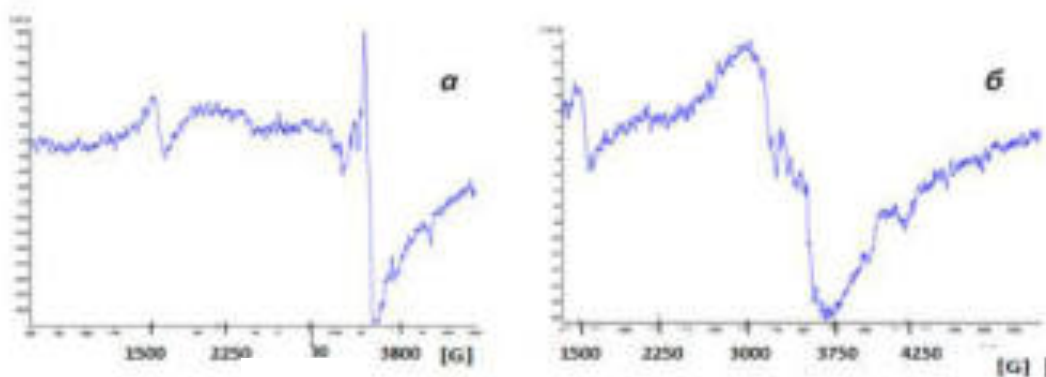


Рис.2. Спектры ЭПР полиоксовольфрамата, модифицированного оксидом празеодима с добавками $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и H_2O_2 [а- $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ (1,3ммоль)+(NH₄)₁₀W₁₂O₄₁×H₂O(1,0ммоль)+H₂C₂O₄ б- $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ (1,3 ммоль)+(NH₄)₁₀W₁₂O₄₁×H₂O (1,0ммоль)+H₂C₂O₄+ H₂O₂]

Таблица 1. Влияние условий реакции на каталитическое окисление стирола с участием 26-41%-ных водных растворов H_2O_2 (количество стирола — 7,5 г, толуола — 15 мл, CH_3COOH -3,0 г)

| Моль. соот. Ст : H ₂ O ₂ | Т, °С | τ, ч | Конверсия Ст, % | Состав катализата, % мас. | | | | |
|--|-------|------|-----------------|---------------------------|--------------|--------------------|--------------------|-------------------|
| | | | | Эпок. Ст | Бензальдегид | Фенил ацетальдегид | Фенилэтан-1,2-диол | Бензойная кислота |
| Кат: TbPO ₄ ·(WO ₂) _{0,5} PW ₁₂ O ₄₁ | | | | | | | | |
| <i>Водный раствор 26%-й H₂O₂</i> | | | | | | | | |
| 1:2,5 | 70 | 5 | 12,4 | 42,0 | 19,0 | 18,3 | 5,7 | 15,0 |
| 1:2 | 80 | 4 | 21,0 | 37,3 | 22,0 | 20,3 | 4,0 | 16,4 |
| 1:2 | 90 | 3 | 23,7 | 28,4 | 25,6 | 24,4 | 3,9 | 17,7 |
| <i>Водный раствор 30%-й H₂O₂</i> | | | | | | | | |
| 1:2 | 70 | 4 | 29,6 | 41,7 | 22,3 | 17,1 | 3,9 | 15,0 |
| 1:2 | 70 | 5 | 41,8 | 39,3 | 23,8 | 20,4 | 1,4 | 15,1 |
| 1:1,5 | 80 | 3 | 38,6 | 36,5 | 24,1 | 21,0 | 1,9 | 16,5 |
| 1:1,5 | 90 | 2 | 32,3 | 24,8 | 26,4 | 19,2 | 6,9 | 22,7 |
| <i>Водный раствор 41%-й H₂O₂</i> | | | | | | | | |
| 1:2 | 80 | 3 | 41,6 | 12,0 | 35,2 | 12,4 | 14,1 | 26,3 |
| 1:1,5 | 80 | 3 | 37,3 | 14,2 | 37,0 | 9,6 | 5,2 | 34,0 |
| 1:1,5 | 90 | 3 | 55 | 7,0 | 37,4 | 16,4 | 5,8 | 33,4 |
| 1:1,2 | 90 | 2 | 52 | 8,6 | 38,0 | 14,3 | 7,1 | 32,0 |
| 1:1,5 | 100 | 2 | 59 | 6,2 | 43,7 | 12,0 | 5,4 | 44,7 |
| Кат: PrPO ₄ ·(WO ₂) _{0,5} PW ₁₂ O ₄₁ | | | | | | | | |
| <i>Водный раствор 30%-й H₂O₂</i> | | | | | | | | |
| 1:2 | 80 | 4 | 42,0 | 48,4 | 18,2 | 11,4 | 4,0 | 18,0 |
| 1:1,5 | 80 | 3 | 32,3 | 49,0 | 17,2 | 12,0 | 3,8 | 18,0 |
| 1:1,5 | 90 | 3 | 49,7 | 21,7 | 34,8 | 7,9 | 5,2 | 30,4 |
| 1:1,5 | 100 | 2 | 56,8 | 9,2 | 39,0 | 9,3 | 5,5 | 37,0 |

Литература

1. Choudhary, V. R. Supported Nano-Gold Catalysts for Epoxidation of Styrene and Oxidation of Benzyl Alcohol to Benzaldehyde / V. R. Choudhary, D. K. Dumbre // Topics in Catalysis, V. 12, 2009, p.1677-1687.
2. Co-oxidation of styrene and iso-butyraldehyde in the presence of polyaniline- supported metalloporphyrins Original research article Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, Volume 201, Issues 1–2, 1 July 2003, Pages 167-178J. Haber, M. Kłosowski, J. Połtowicz
3. Homogeneous catalytic oxidation of styrene and styrene derivatives with hydrogen peroxide in the presence of transition metal-substituted polyoxotungstates Tiago A. G. Duarte a , Ana C. Estrada b , Mário M. Q. Simões * a , Isabel C. M. S. Santos * a , Ana M. V. Cavaleiro b , M. Graça P. M. S. Neves a and José A. S. Cavaleiro a DOI: 10.1039/C4CY00702F (Paper) Catal. Sci. Technol., 2015, 5, 351- 363

4. Udalova O.I., Shashkin D.P., Krylov O.V. Effect of modifying additives on the catalytic properties of heteropoly compounds in the reaction of propane oxidation. *Catalysis in industry*. 2007, no. 6, pp. 3-13.
5. Khursan S.A., Shishlov N.M. On the possibility of electron transfer during alkaline hydrolysis. *Chemical.phys.* 2011, v. 30, no. 10, p. 55.
6. Chernozatonsky O.S., Nedelina O.S., Zubkov A.S., Artyukhov V.I. Model of one-electron transport of electron capture by bound proton of hydroxy acids, calculation of thermodynamic parameters. *Chemistry Physics*. 2011, no. 10, pp. 23-40.
7. Kostritsch L.N., Mangasaryan N.A. Makinian A.Ya. Effect of phosphoric acid on the structure of silica gel. *Journal of Colloid Chemistry*. 1983, v. 45, no. 2, pp. 337-340.

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
МОДИФИЦИРОВАННЫХ ВЫСОКОКРЕМНЕЗЕМНЫХ ЦЕОЛИТОВ В
РЕАКЦИИ АЛКИЛИРОВАНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ C₆-C₇
ЭТАНОЛОМ И ИЗОПРОПАНОЛОМ**

**Гахраманов Т.О., Амирова Н.М., Искендерова А.А., Мамедов С.Э., Ахмедов Э.И.
PHYSICO-CHEMICAL AND CATALYTIC PROPERTIES OF MODIFIED HIGH-
CRYSTALLINE ZEOLITES IN THE REACTION OF ALKYLATION OF
AROMATIC HYDROCARBONS WITH C₆-C₇ ETHANOL AND IZOPROPANOL**

Бакинский государственный университет, Азербайджан, Баку

E-mail: taleh_bdu@mail.ru

Перспективным способом получения этилбензола (ЭБ) и этилтолуолов (ЭТ) и *n*-метилизопропилбензол (*n*-цимол)-важных продуктов для синтеза стирола, метилстиролов, душистых веществ и терефталевой кислоты являются алкилирование бензола этанолом и толуола с этанолом и изопропанолом на высококремнеземных цеолитах типа пентасила [1,2]. В настоящей работе изучено влияние природы обменного катиона (Sr²⁺, Ba²⁺, Zn²⁺, La³⁺, Ho³⁺, Lu³⁺) на каталитические и кислотные свойства пентасилов алкилировании бензола этанолом и толуола с этанолом и изопропанолом. Для исследования использовали типа ЦВМ с мольными отношениями равными 61 и 33 соответственно. Катионные формы пентасила получали методом ионного обмена. Катализаторы содержащие 1,0-5,0 мас.% металла получали методом пропитки с использованием 2%-ных водных растворов нитратов соответствующих металлов. Установлено, что каталитические свойства Mⁿ⁺-катионных модификаций пентасилов определяются природой, зарядом и размером катиона. В отличие от H-форм катионные формы цеолитов проявляют существенно более высокую селективность по ЭБ, *n*-ДЭБ и *n*-цимолу. Наиболее высокую активность проявляют цеолиты, модифицированные катионами R₃E³⁺. Модифицирование пентасилов двух и трехзарядными катионами существенно снижает выход побочных продуктов. Наибольшее снижение выхода побочных продуктов наблюдается на Sr- и Ba-формах цеолитов. Природа катиона R₃E³⁺ заметно влияет на активность и селективность пентасила. La-форма цеолита проявляют более высокую селективность по ЭБ, *n*-ДЭБ и *n*-цимолу. При температуре 300 С° на La-форме цеолита селективность по *n*-изомерам составляет 49-53%. Введение в состав H-пентасилов 5.0 мас% R₃E приводит к возрастанию селективности по *n*-изомерам до 75%. Каталитические свойства модифицированных пентасилов зависят от способа модифицирования, природы, заряда, размера катионов Mⁿ⁺, концентрации и силы кислотных центров, а также от изменения пористой структуры цеолитов.

Литература:

- 1.Rajेश B., Palanichamy M., Kazansky V.B. // J. Mol. Catalysis.A: 2002. Vol.187. P.259
- 2.Xinxin G., Na Li, Guangjum Wn., Juxin Ch. // J.Mol. Catalysis. A: 2006. Vol. 248, P.220

АЛКИЛИРОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ Бинором-S ПОД
ДЕЙСТВИЕМ ИОННОЙ ЖИДКОСТИ Et₃NH-Al₂Cl₇
Аминов Р.И.¹, Ахмадишина Л.Ф.², Хуснутдинов Р.И.¹
ALKYLATION OF AROMATIC COMPOUNDS WITH BINOR-S MEDIATED BY
IONIC LIQUID Et₃NH-Al₂Cl₇

¹ Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, Уфа

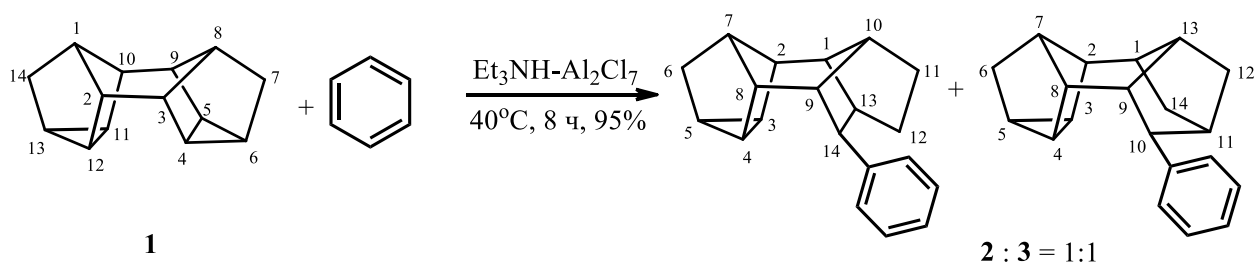
E-mail: rishaminov@gmail.com

² ГОУ ВПО Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа

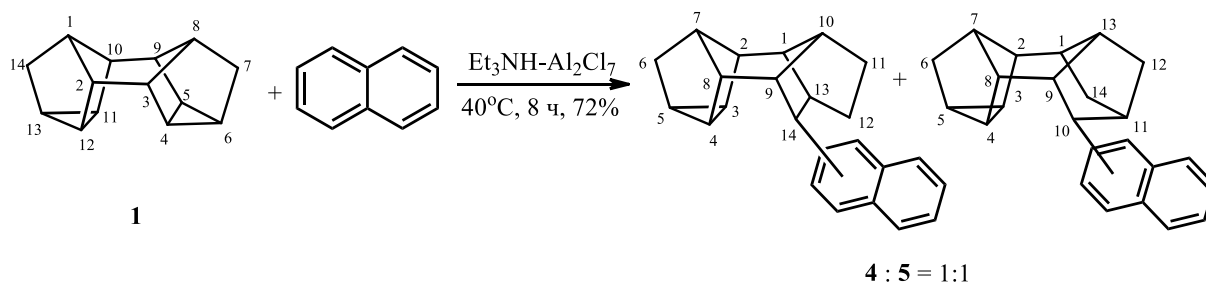
Несмотря на существование широкого набора известных катализаторов, химическая технология и органический синтез постоянно нуждается в новых, более эффективных и экологически приемлемых катализаторах и реакционных средах. Указанным требованиям соответствуют алюминантные ионные жидкости (ИЖ).

В настоящей работе впервые установлено, что неорганическая ионная жидкость Et₃NH-Al₂Cl₇ является эффективным катализатором алкилирования ароматических соединений: бензола и нафталина с помощью димера норборнадиена - *эндо-эндо*-гептацикло[8.4.0.0^{2,12}.0^{3,8}.0^{4,6}.0^{5,9}.0^{11,13}]тетрадекана известного под тривиальным названием - «бинор-S».

Так, при алкилировании бензола с помощью бинора-S в присутствии Et₃NH-Al₂Cl₇, в условиях: 40°C, за 8 ч образуются 14-фенилгексацикло[9.2.1.0^{2,7}.0^{3,5}.0^{4,8}.0^{9,10}]тетрадекан **2** и 10-фенилгексацикло[9.2.1.0^{2,7}.0^{3,5}.0^{4,8}.0^{9,13}]тетрадекан **3**. В ходе реакции происходит раскрытие одного циклопропанового кольца бинора-S **1** по связям C⁴-C⁵ и C⁴-C⁶.



В случае алкилирования нафталина бинором-S **1** в присутствии Et₃NH-Al₂Cl₇ реакция проходит при более высокой температуре (80°C, 8-10 ч), давая эквимольную смесь двух циклоалкилпроизводных нафталина **4**, **5** с общим выходом 72%. Бинор-S и нафталин – твердые вещества, поэтому опыты с их участием проводили в среде циклогексана.



Строение продуктов реакции алкилирования бензола бинором-S доказано данными спектров ЯМР ^1H и ^{13}C . В частности, в спектрах ЯМР ^1H соединений **2**, **3** имеются сигналы в области при 7.15-7.35 м.д., характерные для протонов ароматического кольца, и в спектрах ЯМР ^{13}C сигналы при 125.38, 127.18, 128.29, 148.81 м.д. для **2** и 125.40, 127.07, 128.22, 147.69 м.д. для **3**, характерные для углеродных атомов ароматического кольца. Сигналы в области 0.93 и 1.01 м.д. принадлежат сохранившемуся циклопропановому кольцу.

Кроме того, образование циклоалкилпроизводных бензола **2**, **3** и нафталина **4**, **5** подтверждается данными масс-спектрологии: их молекулярные массы (m/z) составляют 262 и 312 дальтонов соответственно.

Таким образом, впервые осуществлено алкилирование бензола, нафталина *эндо-эндо*-гептацикло[8.4.0.0^{2,12}.0^{3,8}.0^{4,6}.0^{5,9}.0^{11,13}]-тетрадеканом, катализируемое неорганической ионной жидкостью $\text{Et}_3\text{NH}-\text{Al}_2\text{Cl}_7$, с образованием соответствующих циклоалкилпроизводных **2**, **3** и **4**, **5** с выходами 95 и 72%.

**КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ЦЕОЛИТА ZSM-12 ДЛЯ ПРОЦЕССОВ
ТРАНСАЛКИЛИРОВАНИЯ-ИЗОМЕРИЗАЦИИ ФРАКЦИИ БТК
Цаплин Д.Е.¹, Куликов Л.А.¹, Максимов А.Л.^{1,2}, Караханов Э.А.¹
CATALYSTS BASED ON ZSM-12 ZEOLITE FOR TRANSALKYLATION-
ISOMERIZATION OF BENZENE-TOLUENE-XYLENE FRACTION**

¹*Московский государственный университет, Москва*

E-mail: dima-tsaplin-1994@mail.ru

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

В настоящий момент основной метод получения терефталевой кислоты, одного из важнейших мономеров в полимерной промышленности – каталитическое окисление п-ксилола. В связи с этим, актуальная задача – разработка новых катализаторов для селективной изомеризации углеводородов бензол-толуол-ксилольной (БТК) фракции в пара-ксилол. Пример такого катализатора – цеолит ZSM-12, обладающий эллиптической формой пор с размерами 5.6*6.1 Å, упорядоченных в систему одномерных каналов [1]. Основным методом синтеза цеолита ZSM-12 – гидротермальный синтез из раствора, содержащий соединения кремния и алюминия [2]. В синтезе применяют органические молекулы-темлаты, которые определенным образом координируют неорганические тетраэдрические единицы, выступающие исходными строительными блоками структуры цеолита, образующейся в ходе кристаллизации [3]. При этом изоморфное замещение атомов кремния алюминием, то есть уменьшение соотношения Si/Al, позволяет повысить кислотность цеолита [1].

Цель настоящей работы – исследование влияния параметров процесса гидротермального синтеза цеолита ZSM-12 на его характеристики в процессах изомеризации-трансалкилирования углеводородов БТК-фракции. Изучено влияние температуры синтеза, природы источников кремния и алюминия и их соотношения, строения и концентрации темплата на строение получаемого цеолита ZSM-12. В качестве источника кремния были использованы коллоидный раствор оксида кремния (LUDOX AS-30, LUDOX HS-40), силикагель, тетраэтилортосиликат; в качестве источника алюминия – алюминат натрия, сульфат алюминия, нитрат алюминия, изопропилат алюминия. Показано, что оптимальные условия синтеза ZSM-12 – использование низкомолекулярных соединений кремния, солей тетраэтиламмония или триэтил-метиламмония в качестве темплатов и температур 145-155°C.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства Образования и Науки РФ, ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям

развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы», Мероприятие 1.4, Соглашение о предоставлении субсидии № 14.610.21.0009 от 03.10.2017. Уникальный идентификатор Соглашения RFMEFI61017X0009.

Литература

1. Раскильдина Г., Григорьева Н., Злотский С. Успехи органического синтеза на цеолитах // LAP LAMBERT Academic Publishing. 2014. с. 92
2. US pat. 4,391,785 - Preparation of ZSM-12 type zeolite // Rosinski E.J., Pedricktown N.J., Rubin M.K. (1983)
3. Cundy C. S. The hydrothermal synthesis of zeolites: history and development from the earliest days to the present time [Текст] / C. S. Cundy, P. A. Cox //Chemical Reviews. – 2003. – Т. 103. – №. 3. – С. 663-702. - DOI:10.1021/cr020060.

**ПОЛУЧЕНИЕ ЦЕОЛИТНОГО КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ ПРОЦЕССА
ЖИДКОФАЗНОГО АЛКИЛИРОВАНИЯ БЕНЗОЛА ЭТИЛЕНОМ И ЭТАН-
ЭТИЛЕНОВЫМИ ФРАКЦИЯМИ ПИРОЛИЗА**

Павлов М.Л.¹, Эрштейн А.С.¹, Шавалеев Д.А.², Басимова Р.А.¹

**PRODUCTION OF ZEOLITE CATALYST OF THE PROCESS OF LIQUID PHASE
ALKYLATION OF BENZENE BY ETHYLENE AND ETHANE-ETHYLENE FROM
STEAM CRACKING**

¹ООО «Научно-технический центр Салаватнефтеоргсинтез», Салават

E-mail: ershteyn@gmail.com

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

В настоящее время в большинстве процессов алкилирования бензола этиленом в качестве сырья используется этилен чистотой более 99%. На получение ЭБ расходуется около 10% мирового производства этилена полимеризационной чистоты. Поэтому интересно рассмотреть возможность использования в качестве алкилирующего агента не этилена полимеризационной чистоты, а гидрированной, либо не гидрированной этан-этиленовой фракции (ЭЭФ) пиролиза углеводородов. Если это возможно, то это позволит снизить энергетические затраты на блоке газоразделения установки пиролиза углеводородов.

Для получения катализатора H_Y-BC разработанный нами [1] цеолит NaY-BC, не содержащий связующих веществ, с мольным соотношением SiO₂/Al₂O₃ (модулем) 5,5 переводили в кислотную H⁺- форму. Для этого проводили декатионирование (замещение катионов Na⁺ на NH₄⁺) цеолита путем трех ионообменных обработок (ИО) в растворе нитрата аммония с концентрацией 25 г/дм³ (в пересчете на NH₄⁺). Между ИО и после их завершения осуществляли прокалику катализатора в воздушной среде при температуре 540 °С в течение 3 ч.

При увеличении числа ИО Y-BC с промежуточными прокалками происходит dealюминирование кристаллического каркаса цеолита, модуль которого возрастает, а адсорбционная емкость и степень кристалличности снижаются (таблица 1).

Результаты изучения кислотных свойств катализаторов H_Y-BC показывают, что с увеличением степени обмена катионов Na⁺ на H⁺ от 0,58 до 0,96 концентрация «сильных» кислотных центров увеличивается от 243 до 463 мкмоль NH₃/г. При этом общая кислотность возрастает от 692 до 1019 мкмоль NH₃/г.

Таблица 1 - Свойства цеолитов Y-BC до и после декатионирования

| Показатели | Цеолит Y-BC | | | |
|---|-------------|------|------|------|
| | | 1 | 2 | 3 |
| Количество ионообменных обработок | - | 1 | 2 | 3 |
| Степень обмена катионов Na ⁺ на H ⁺ | - | 0,58 | 0,82 | 0,96 |

| | | | | |
|--|------|------|------|------|
| Содержание Na ₂ O в цеолите, % мас. | 12,5 | 5,2 | 2,3 | 0,5 |
| Статическая адсорбционная емкость при T=25 ⁰ C, P/P _s =0,5 по парам, см ³ /г: | | | | |
| - C ₆ H ₆ | 0,32 | 0,32 | 0,31 | 0,30 |
| - H ₂ O | 0,30 | 0,30 | 0,29 | 0,28 |
| Степень кристалличности цеолита,% | 0,98 | 0,98 | 0,95 | 0,92 |
| Модуль цеолита по данным РФА, моль/моль | 5,5 | 5,5 | 6,3 | 7,1 |

Высокая кислотность позволяет предположить, что синтезированный катализатор НУ-БС будет обладать высокой активностью в реакции жидкофазного алкилирования (ЖФА) бензола этиленом и ЭЭФ пиролиза углеводородов.

В таблице 2 приведены результаты изучения реакции алкилирования бензола этиленом полимеризационной чистоты (99,9% об. этилена), а также гидрированной (80% об. этилена и 20% об. этана) и не гидрированной (79% об. этилена, 2% об. ацетилен и 19% об. этана) фракциями пиролиза углеводородов на синтезированном катализаторе НУ-БС.

Таблица 2 - Каталитические свойства катализатора НУ-БС в реакции ЖФА бензола различными алкилирующими агентами

| Наименование | Алкилирующий агент | | |
|--|--------------------|--------------|-----------|
| | Этилен | ЭЭФ не гидр. | ЭЭФ гидр. |
| 1. Углеводородный состав алкилата, % мас.: | | | |
| Неароматические | 0,459 | 0,462 | 0,217 |
| Бензол | 82,159 | 82,566 | 80,191 |
| Толуол | 0,032 | 0,026 | 0,034 |
| Этилбензол | 12,770 | 13,315 | 14,761 |
| Изо-пропилбензол | 0,077 | 0,035 | 0,042 |
| Ксилолы | 0,000 | 0,000 | 0,000 |
| Н-пропилбензол | 0,002 | 0,002 | 0,003 |
| Этилтолуол | 0,192 | 0,112 | 0,111 |
| м-ДЭБ | 1,061 | 0,928 | 1,354 |
| п-ДЭБ | 0,788 | 0,604 | 0,865 |
| о-ДЭБ | 0,775 | 0,620 | 0,748 |
| С11 и выше (ПАБ) | 1,685 | 1,330 | 1,674 |
| Сумма | 100,00 | 100,000 | 100,000 |
| 2 Показатели процесса | | | |
| 2.1 Конверсия бензола, % | 17,78 | 17,38 | 19,75 |
| 2.2 Выход ЭБ от теор.,% | 50,35 | 52,50 | 58,20 |
| 2.3 Селективность по ЭБ, % | 71,82 | 76,61 | 74,74 |

Условия испытаний: температура 200 °С; давление 2,5 МПа; объемная скорость по бензолу 5 ч⁻¹; мольное соотношение бензол/этилен 5/1. Мольное соотношение бензола к ЭЭФ составляло 6,6/1 или в пересчете на 100% этилен 5/1.

Полученные результаты показывают, что использование в качестве алкилирующего агента как гидрированной, так и не гидрированной ЭЭФ пиролиза вместо этилена полимеризационной чистоты благоприятно сказывается на показателях процесса ЖФА бензола при использовании катализатора НУ-БС:

– использование не гидрированной ЭЭФ приводит к увеличению, % отн.: концентрации ЭБ в алкилате на 4,3 и селективности его образования на 6,7; при одновременном снижении в алкилате, % отн.: содержания вредных примесей: этилтолуола на 41,7; изо-пропилбензола на 54,5, а побочных продуктов: ДЭБ на 18,0 и ПАБ на 21,1;

– использование гидрированной ЭЭФ приводит к увеличению, % отн.: концентрации ЭБ в алкилате на 15,6 и селективности его образования на 4,1; при одновременном снижении в алкилате, % отн.: содержания вредных примесей: этилтолуола на 42,2; изо-пропилбензола на 45,5, а побочного продукта ПАБ на 0,7. Но содержание ДЭБ увеличивается на 13,1% отн.

Таким образом, синтезирован перспективный для промышленного внедрения катализатор процесса ЖФА бензола этиленом и ЭЭФ пиролиза углеводородов в этилбензол, который представляет собой глубоко декатионированный цеолит НУ-БС, не содержащий связующих веществ.

Литература

1. Пат. 2553876 Российской Федерации, МПК В01J29/08. Способ получения высокомодульного фожазита без связующих веществ / Шавалеев Д.А., Павлов М.Л., Басимова Р.А., Шавалеева Н.Н., Эрштейн А.С., Травкина О.С., Кутепов Б.И.; ООО «НТЦ Салаватнефтеоргсинтез» - № 2014113770/05; заявл. 08.04.14; опуб. 10.06.15. – бюл.17. – 14 с.

**ФОСФОРСОДЕРЖАЩИЕ ЦЕОЛИТЫ – ЭФФЕКТИВНЫЕ
КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ РЕАКЦИИ ЦИКЛОАЛКИЛИРОВАНИЯ ФЕНОЛА**
Нагиева М.В., Агамалиев З.З., Мирзоев В.Г., Расулов Ч.К.
**PHOSPHORUS CONTAINING ZEOLITES - EFFECTIVE CATALYSTS FOR THE
REACTION OF CYCLOALKYLATION OF PHENOL**

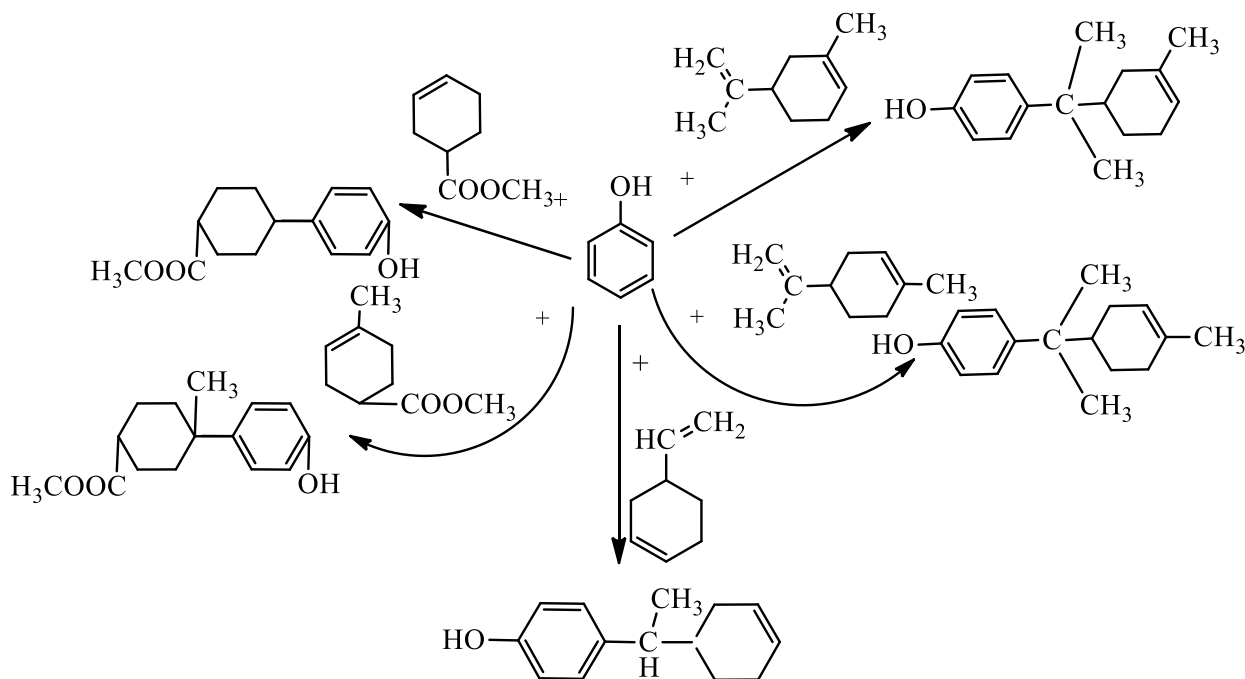
Институт нефтехимических процессов им. Ю. Г. Мамедалиева НАН Азербайджана, г.

Баку

E-mail: mehri.nagieva@mail.ru

Алкилирование фенола алифатическими и циклическими углеводородами с применением в качестве катализатора уксусной и серной кислот, фтористого бора, хлористого алюминия и КУ-2 отличается низким выходом целевого продукта, многостадийностью процессов, токсичностью применяемых катализаторов и тд.

В настоящей работе приводятся результаты циклоалкилирования фенола метиловыми эфирами циклогексен- и 1-метилциклогексен карбоновой кислоты, винилциклогексеном, дипреном и дипентенами с применением в качестве катализатора цеолита Y, пропитанного о-фосфорной кислотой [1-3].



Катализатор готовили путем тщательного смешивания алюмогеля с катализатором крекинга- цеолита типа Y ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 4.8, степень ионного обмена- 97%). Полученную массу формовали, продавливая через фильеру (диаметром 1.6 мм), гранулировали и прокаливали. Затем катализатор пропитывали 10 %-ным раствором фосфорной кислоты (в пересчете на P_2O_5), выпаривали, сушили в печи при 100 °С и прокаливали с непрерывным подъемом температуры от 200 до 600 °С.

Алкилирование фенола осуществляли на лабораторной установке непрерывного действия. После смешивания в смесителе фенол и метилциклен подавали в низ реактора. Реакционная смесь, проходящая через слой катализатора, после охлаждения в холодильнике, направляется на ректификацию.

С целью нахождения оптимальных условий, обеспечивающих максимальный выход метилциклоалкилфенолов, были изучены влияния температуры, мольного соотношения исходных компонентов и объемной скорости на выход и селективность целевых циклоалкилфенолов. Температуру реакции варьировали в интервале от 60 до 140^oC, мольное соотношение фенола к метилциклену поддерживали в пределе от 2:1 до 1:2 моль, а объемной скорости от 0.3 до 0.7 час⁻¹.

В результате установлено, что циклоалкилирование фенола циклическими углеводородами в присутствии фосфорсодержащего цеолит-У в отличие от других алкилирующих катализаторов, протекает в мягких условиях, с высокими выходами и селективностью целевых продуктов.

Литература

1. Расулов Ч.К., Азимов А.Г., Мирзоев В.Г. и др. Взаимодействие фенола с циклодимерами изопрена в присутствии цеолита-У, пропитанного ортофосфорной кислотой // Нефтехимия, 2012, Том.52, №5, С.1-5.
2. Мирзоев В.Г., Расулов Ч.К., Гасанов А.А., Агамалиев З.З. Синтез п-(циклогексен-3-ил-этил)-фенола и его аминометилированных производных // Мир нефтепродуктов, 2018, № 1, С. 22-27.
3. Расулов Ч.К., Мехтизаде Р.А., Агамалиев З.З., Абасов С.И. Циклоалкилирование пара-крезола 1-метилциклоалкенами в присутствии фосфорсодержащего цеолита // Процессы нефтехимии и нефтепереработки, 2017, Том.18, №1, С. 80-87.

**РАЗРАБОТКА КИНЕТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ПРОЦЕССА
АЛКИЛИРОВАНИЯ ИЗОБУТАНА ОЛЕФИНАМИ**
Гаекулова Г.К., Хамзин Ю.А., Давлетшин А.Р., Шириязданов Р.Р., Шадрина А.Э.
**THE KINETIC MODEL DEVELOPMENT OF THE PROCESS OF ALKYLATION
OF ISOBUTANE WITH OLEFINS**

Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа
E-mail: gulshat.gaetkulova@gmail.com

Алкилирование изобутана олефинами с использованием цеолитсодержащих катализаторов является одним из основных промышленных способов получения высокооктанового компонента автомобильных бензинов.

Кинетическая модель процесса представляет собой совокупность элементарных стадий, реакций и уравнений, характеризующих зависимость скорости химического превращения от параметров процесса. Поскольку реакции процесса алкилирования являются многокомпонентными, то вид кинетической функции может оказаться очень громоздким, и нахождение кинетических констант становится затруднительным или нецелесообразным [1].

Наглядность и достоверность математической модели во многом зависит от заложенной в ее основу схемы превращений углеводородов, которая должна быть простой, но в то же время достаточно детализированной [2,3].

Для нахождения кинетических констант скорости реакции в работах приняты допущения о линейной зависимости между скоростями реакции и кинетическими кривыми. В этом случае значения констант находятся методом наименьших квадратов. Если какая-либо константа окажется отрицательной, то необходимо пересмотреть механизм реакции [4].

Поскольку нахождение констант скорости реакции представляет сложность, задача может быть упрощена путем обобщения реакций алкилирования.

По результатам хроматографического, хроматомасс-спектрометрического и термодинамического анализов состава сырьевого потока пилотной установки каталитического крекинга установлено, что основным направлением реакции алкилирования на твердых катализаторах является образование триметилпентанов (ТМП) и диметилгексанов.

В ходе поиска кинетических параметров реакций определяются константы скорости реакции при решении обратной кинетической задачи путем минимизации отклонений между расчетными и экспериментальными значениями концентраций углеводородов, входящих в продуктовую смесь.

Разработанная кинетическая модель является формализованной, а константы скоростей химических реакций $k_1 - k_{12}$ являются эффективными. На основе полученных эффективных констант скоростей построен график (рис. 1), демонстрирующий скорость изменения концентраций основных групп углеводородов от начала протекания процесса. Конечные концентрации совпадают с экспериментальными данными.

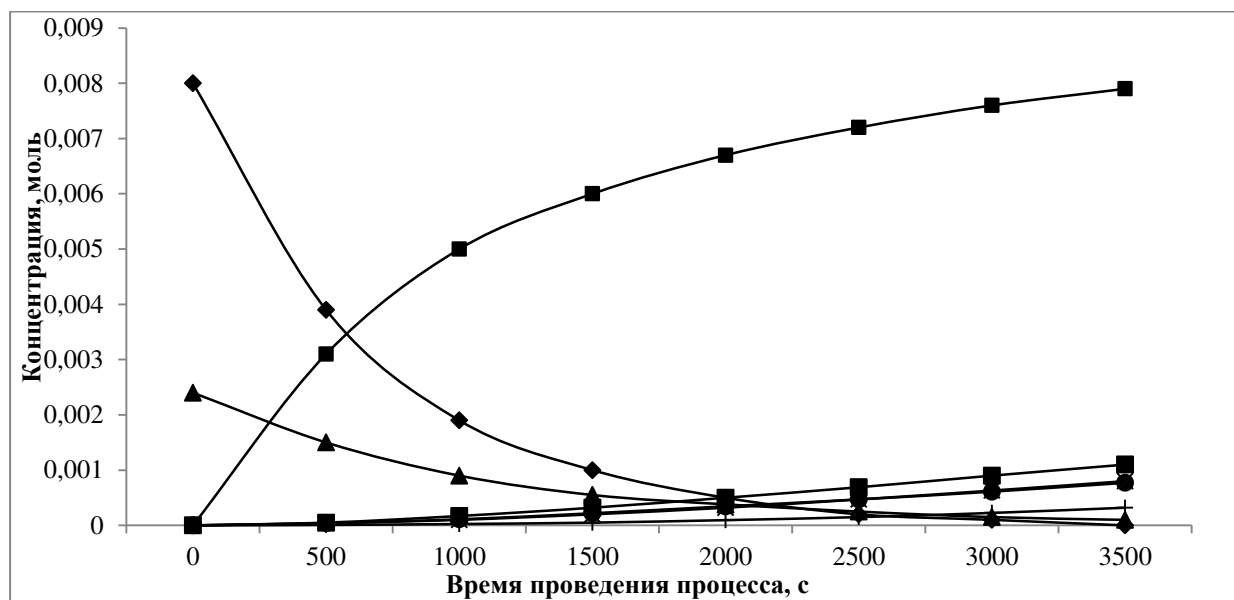


Рис. 1. Зависимость концентрации углеводородов от времени проведения процесса:

◆ – изменение концентрации бутен-1; ▲ – изменение бутен-2 по всему реактору; ■ – изменение концентрации УВ С5; ● – изменение концентрации УВ С6; × – изменение концентрации УВ С7; ■ – изменение концентрации УВ С8; + – изменение концентрации УВ С9.

В результате моделирования была разработана кинетическая модель констант скорости реакций процесса алкилирования изобутана олефинами на цеолитсодержащих катализаторах, представляющая собой систему обыкновенных дифференциальных уравнений первого порядка. Данная модель является основой для последующего построения компьютерной моделирующей системы.

Литература

1. Боровкова, Е. А. Моделирование технологических процессов с газофазными гетерогенно-каталитическими реакциями в производствах синтез-газа и ароматических углеводородов: Дис. канд. техн. наук: 05.17.04, 05.13.18. 2016. 147 с.
2. Ахметов С.А., Аль-Окла В.А. Моделирование и инженерные расчеты физико-химических свойств углеводородных систем – Уфа: РИО РУНМЦ МО РБ, 2003. 160 с
3. Nayak S., Ramachandran P., Dudukovic M. Chemical Engineering Science. 2010. Vol. 65. 335-342 p.
4. Nivarthi G., Feller A., Seshan K., Lercher J. Microporous and Mesoporous Materials. 2000. Vol. 35-36. 75-87 p.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПРЕКУРСОРОВ ПАЛЛАДИЯ С
ПОВЕРХНОСТЬЮ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ КАТАЛИЗАТОРА
СЕЛЕКТИВНОГО ГИДРИРОВАНИЯ**

Ласкин А.И., Ильясов И.Р., Ламберов А.А.

Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань

E-mail: artemka166@mail.ru

Нанесённые на поверхность оксидов алюминия палладиевые катализаторы наиболее широко применяемые системы в процессах селективного гидрирования ацетиленовых углеводородов в олефин содержащих потоках [1-3]. Данные катализаторы являются бифункциональными системами, свойства которых определяются характеристиками оксида алюминия и нанесённых частиц металла [4,5]. Оксид алюминия, обладая определенной поровой структурой и кислотно-основными свойствами, обеспечивает диффузию реакционных компонентов и закрепление активного компонента. Высокодисперсное состояние металла определяет проявление двух эффектов: взаимодействие металл-носитель и размерного эффекта [6,7]. Данные эффекты и их вклад в электронные и геометрические характеристики активного компонента можно варьировать на различных стадиях синтеза катализатора. При этом в наибольшей степени свойства активного компонента закладываются уже на стадии нанесения солей палладия из пропиточных растворов на поверхность оксида алюминия [8,9]. Это определяет важность исследования процесса адсорбции солей палладия на поверхность алюмооксидного носителя и формирующихся при этом промежуточных форм соединений металла.

Показано, что скорость адсорбции ацетата палладия из раствора органического растворителя на поверхность оксида алюминия выше, чем для ацетилацетоната палладия. Анализ изменения концентрации солей палладия в растворе органических растворителей при их нанесении на поверхность оксидов алюминия показал, что количество ацетата палладия в течение 120 минут процедуры пропитки уменьшается примерно в 7 раз по сравнению с его содержанием в исходном растворе. Для ацетилацетоната палладия это изменение меньше и составляет 1,5 раза. Более низкая скорость адсорбции ацетилацетоната палладия обусловлено, как показано, превалированием для данного соединения специфического взаимодействием с кислотными центрами Льюиса [10]. Для ацетата палладия, вероятно, характерен весь набор возможных реакций с поверхностью алюмооксидного носителя, включающий неспецифическую физическую адсорбцию и реакции с бренстедовскими и льюисовскими центрами.

На основании данных метода температурно-программируемого восстановления совмещенного с масс-спектропией изучены формы солей палладия, образующиеся при нанесении на поверхность оксида алюминия.

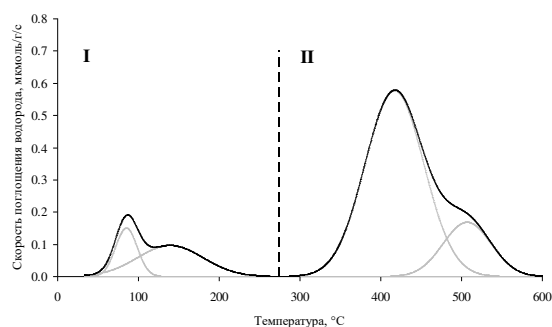


Рисунок 1. Спектры ТПВ-Н₂ для нанесенного ацетата палладия на оксид алюминия

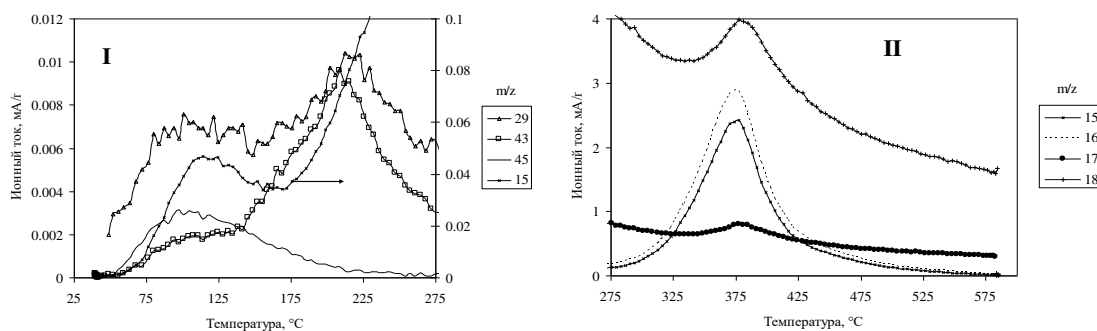


Рисунок 2. Масс-спектры продуктов, выделяющихся в газовую фазу в процессе ТПВ-Н₂, для нанесенного ацетата палладия на оксид алюминия

Анализ масс-спектров показывает, что для ацетата палладия (Рис. 1,2), нанесённого на оксид алюминия, характерно наличие широкого спектра промежуточных форм соли металла. В отличие ацетилацетоната палладия (Рис. 3,4) обладает более узким диапазоном формирующихся поверхностных фрагментов, для которых характерно сильное взаимодействие с поверхностными центрами оксида алюминия. Это приводит к формированию частиц палладия с меньшим диаметром и более низкой электронной плотностью, по сравнению с частицами металла, формирующихся из ацетата палладия.

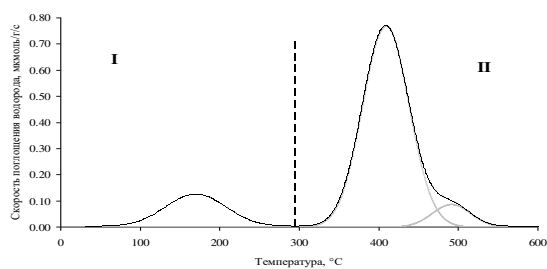


Рисунок 3. Спектры ТПВ-Н₂ для нанесенного ацетилацетоната палладия на оксид алюминия

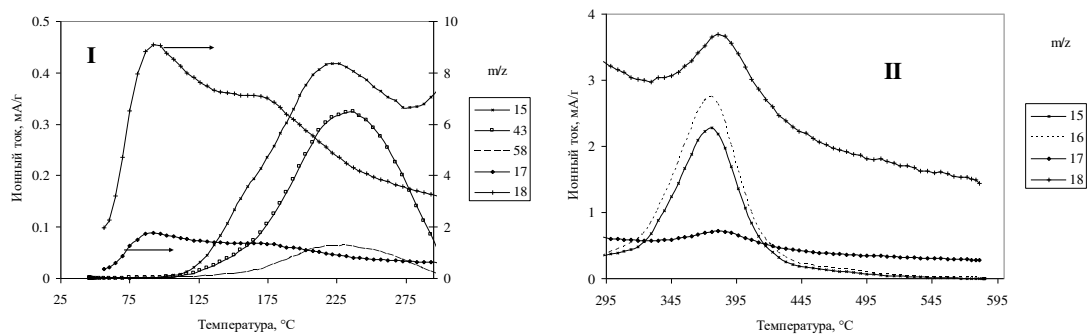


Рисунок 4. Масс-спектры продуктов, выделяющихся в газовую фазу в процессе ТПВ-Н₂, для нанесенного ацетилацетоната палладия на оксид алюминия

Анализ данных импульсной хемосорбции монооксида углерода и каталитических характеристик в реакции селективного гидрирования метилацетилена и пропадиена частиц палладия, формирующихся в температурных диапазонах соответствующих разложению солей металла, проведенных изотермической обработкой алюмооксидных носителей с нанесёнными солями активного компонента при температурах 150, 300, 400, 500 и 600 °С (Табл. 1) показал, что более сильное взаимодействие ацетилацетоната палладия с поверхностными центрами оксида алюминия приводит к формированию частиц металла с меньшим диаметром, по сравнению с системами из ацетата палладия. Это обуславливает более низкую электронную плотность частиц металла из ацетилацетоната палладия, обладающих меньшей активностью, по сравнению с частицами металла, формирующихся из ацетата палладия.

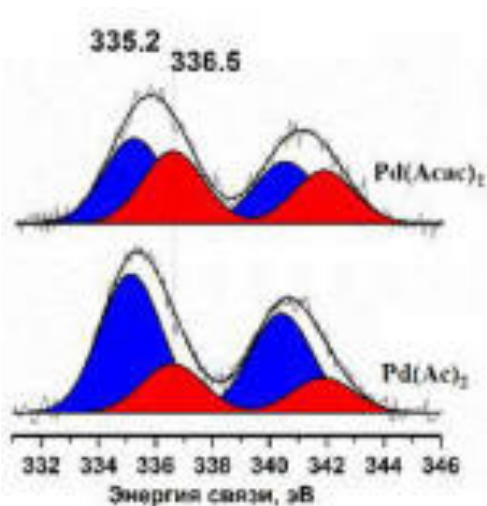
Сопоставление TOF образцов на основе разных солей палладия восстановленных при температуре 500 °С и характеризующихся максимальной конверсией метилацетилена и пропадиена свидетельствует, что для образца на основе ацетата палладия TOF примерно в 2 раза больше, чем для ацетилацетонатной системы.

Таблица 1. Результаты импульсной хемосорбции монооксида углерода и каталитических испытаний катализаторов, синтезированных нанесением ацетаного и ацетилацетонатного прекурсора на оксид алюминия

| Образец | T, °C | C(Pd _s), μмоль/г | D, % | d, нм | K _{МАПД} , % | S _{ПП} , % | U _{МАПД} , ммоль/(г*ч) | TOF _{МАПД} , с ⁻¹ |
|---|-------|---------------------------------|------|----------|--------------------------|------------------------|------------------------------------|--|
| Pd(Ас) ₂ / δ-Al ₂ O ₃ | 150 | 10,0 | 35,4 | 3,2 | 36,4 | 79,9 | 6,43 | 0,178 |
| | 300 | 10,8 | 38,2 | 2,9 | 34,9 | 78,7 | 6,16 | 0,158 |
| | 400 | 11,7 | 41,3 | 2,7 | 36,0 | 81,8 | 6,36 | 0,151 |
| | 500 | 8,3 | 29,3 | 3,8 | 49,4 | 83,0 | 8,73 | 0,292 |
| | 600 | 7,2 | 25,4 | 4,4 | 37,3 | 75,9 | 6,59 | 0,255 |
| Pd(Асас) ₂ / δ-Al ₂ O ₃ | 150 | 13,2 | 46,7 | 2,4 | 29,0 | 77,4 | 5,12 | 0,108 |
| | 300 | 15,5 | 54,7 | 2,0 | 35,9 | 78,4 | 6,33 | 0,114 |

| | | | | | | | | |
|--|-----|------|------|-----|------|------|------|-------|
| | 400 | 16,3 | 57,7 | 1,9 | 37,1 | 80,3 | 6,55 | 0,111 |
| | 500 | 14,3 | 50,5 | 2,2 | 45,8 | 74,9 | 8,09 | 0,157 |
| | 600 | 10,8 | 38,0 | 2,9 | 40,7 | 76,4 | 7,18 | 0,186 |

где T - температура восстановления, °C; C(Pd_s) – концентрация поверхностных атомов палладия, моль/г; D – дисперсность активного компонента, %; d – средний диаметр нанесенных частиц палладия, нм; U_{МАПД} – суммарная скорость превращенного метилацетилена и пропадиена, ммоль/(г*ч); K_{МАПД} – конверсия метилацетилена и пропадиена, %; S_{ПП} – селективность по пропилену, %; TOF – число оборотов катализатора, с⁻¹



| Образец | Pd ⁰ , % | PdO, % |
|---|---------------------|--------|
| Pd(Ac) ₂ /δ-Al ₂ O ₃ | 74 | 26 |
| Pd(Acac) ₂ /δ-Al ₂ O ₃ | 54 | 46 |

Рисунок 5. Спектры палладия Pd3d для образцов катализаторов восстановленных при 500 °C с разложением на индивидуальные компоненты и доля окисленных и восстановленных форм палладия

Это различие вероятно обусловлено более низкой координационной ненасыщенностью частиц палладия ацетилацетонатного образца, по сравнению с ацетатной системой, приводящий к более низкой электронной плотности атомов активного компонента. Последнее подтверждают результаты РФЭС (Рис. 5), согласно которым доля восстановленных форм палладия для образца катализатора, полученного из Pd(Ac)₂, в 1,4 раза больше по сравнению с образцом катализатора, синтезированного из Pd(Acac)₂ [12-13].

Литература

1. Zea H., Lester K., Datye A.K., Rightor E., Gulotty R., Waterman W. // Appl. Catal. A. 2005. 282. С. 237.
2. Borodzinski A., Bond G. C. // Catal. Rev.: Sci. Eng. 2008. 50. С. 379.
3. Panpranot J., Kontapakdee K., Praserttham P. // Appl. Catal. A. 2006. 314. С. 128.

4. Marjolein L. Toebes, Jos A. van Dillen, Krijn P. de Jong // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2001. 173. C. 75.
5. Dossi C., Psaro R., Fusi A., Recchia S., Dal Santo V., Sordelli L. // *Thermochim. Acta*. 1998. V. 317. P. 157.
6. Daniell W., Landes H., Fouad N. E., Knozinger H. // *J. of Mol. Catalysis A: Chemical*. 2002. V. 178. P. 211.
7. Kinnunen N.M., Suvanto M., Moreno M.A., Savimaki A., Kallinen K., Kinnunen T.-J.J., Pakkanen T.A. // *Appl. Catal. A: General*. 2009. V. 370. P. 78.
8. Liu J., Wang H., Chen Y., Yang M., Wu Y. // *Catal. Commun.* 2014. V. 46. C. 11.
9. Shim W., Lee J., Kim S. // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2008. V. 84. P. 133.
10. Van-Veen J.A.R, DeJong-Versloot P.C., Van Kessel G.M.M, Fels F.J. A thermoanalytic-mass spectrometric study of oxide-supported acetylacetonates // *Thermochemica Acta*. 1989. Volume 152. P. 359 - 370.
11. J. A. Rob van Veen, Gert Jonkers, Wim H. Hesselink *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 1989, 85, 389-413
12. Цырульников П.Г., Афонасенко Т.Н., Кощев С.В., Боронин А.И. // *Кинетика и катализа*. 2007. Т. 48. № 5. С. 778-784.
13. Bhogeswararao S., Srinivas D. // *Journal of Catalysis*. V. 327. 2015. P. 65–77

**ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЕ ЭТИЛБЕНЗОЛА НА Н-ПЕНТАСИЛАХ
МОДИФИЦИРОВАННЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ**

Керимли Ф.Ш., Магеррамов А.М., Мамедов С.Э.

**DISPROPORTIONATION OF ETHYLBENZENE ON H-PENTASIL
MODIFIED BY RARE EARTH ELEMENTS**

Бакинский государственный университет, Баку,

E-mail: fuad_kerimli80@mail.ru

Пара-замещенные алкилароматические углеводороды находят широкое применение в нефтехимическом и органическом синтезах. Благодаря регулярной системе каналобразных микропор эллиптического сечения со средним диаметром около 0.6 нм цеолиты типа ZSM-5 представляют большой интерес как катализаторы для селективного диспропорционирования и алкилирования алкилароматических углеводородов [1,2].

В связи с этим в настоящей работе изучено влияние модифицирования Н-пентасила редкоземельными элементами (РЗЭ) на его физико-химические и каталитические свойства в реакции диспропорционирования этилбензола.

Для исследования использовали высококремнеземный цеолит типа пентасила (ЦВМ) с мольным отношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=33$, который путем ионного обмена переводили в NH_4 - форму, а затем термическим разложением при 500°C в течение 4 ч. получали Н-форму цеолита. Катализаторы, модифицированные 1,0-10,0 мас% РЗЭ, получали пропиткой Н-форм цеолита раствором нитрата РЗЭ при 80°C в течение 6 ч. Образцы сушили на воздухе в течение 16 ч, затем 4 ч. в сушильном шкафу при 110°C и, наконец, прокачивали 4 ч. в муфельной печи при 550°C . Для исследования катализаторов применяли химический и адсорбционный методы анализа. Исследование пористой структуры образцов проводили методом низкотемпературной адсорбции азота на установке ASAP-2000 фирмы Micromeritics. Количественный анализ на содержание лантана проводили методом атомно-адсорбционной спектроскопии на приборе ААС ТJA (Atomsan 16). Рентгенофазовый анализ структуры синтезированных образцов проводили на дифрактометре X-Ray с Cu K_α излучением ($\lambda=0,15046$ нм). Кислотные свойства модифицированных цеолитов изучали методом термодесорбции аммиака. Опыты проводили на установке проточного типа со стационарным слоем катализатора объемом 4 см^3 в реакторе идеального вытеснения при атмосферном давлении в присутствии водорода в интервале температур $250-400^\circ\text{C}$, объемной скорости подачи сырья 1 ч^{-1} . при мольном отношении $\text{C}_8\text{H}_{10}:\text{H}_2$, равном 3:1.

Показано что Н-пентасил является активным катализатором

диспропорционирования ЭБ. В интервале 250-300°C диспропорционирование ЭБ протекает селективно. Продукты реакции состоят из бензола, м- и п-диэтилбензолов (ДЭБ). При повышении температуры процесс протекает неселективно. В продуктах реакции появляются толуол, ксилолы и ОДЭБ. При 400°C содержание побочных продуктов толуола, ксилолов и ТЭБ составляют 10,6; 3,8 и 4,8 мас. % соответственно. Следует отметить, что во всем исследуемом интервале температур (250-400°C) в продуктах реакции содержание МДЭБ преобладает над ПДЭБ.

Установлено что на процесс диспропорционирования ЭБ существенно влияет содержание РЗЭ в катализаторе, определяющего его активность и селективность. Введение РЗЭ в количестве 1,0-10 мас.% в состав Н-пентасила приводит к существенному изменению каталитических и физико-химических свойства катализаторов. С увеличением содержания РЗЭ наблюдается снижение конверсии ЭБ. При концентрациях РЗЭ выше 2,0-2,5 мас. % наблюдается резкое снижение конверсии ЭБ и выход ДЭБ. Однако при этом происходит значительное повышение пара-селективности катализатора. Во всем исследуемом интервале 300-400°C пара-селективность модифицированного катализатора выше, чем немодифицированного. Среди исследуемых образцов наиболее высокую пара-селективность проявляют образцы модифицированные лантаном. В интервале концентраций 1,0-10,0 мас.% РЗЭ в Н-пентасиле Pr-Н-пентасил по сравнению с Ho- и La-Н-пентасилам проявляет несколько низкую параселективность (66,1 %). На образцах Н-пентасил содержащем 10 мас% Ho- и La селективность по ПДЭБ составляют 67,2 и 69,3% соответственно.

На основании данных полученных методами РФА, ИК-спектроскопии и ВЕТ показано, что в результате химического модифицирования происходит уменьшение общего объема пор и существенное уменьшение концентрации сильных кислотных центров. Установлено что пара- селективность возрастает с увеличением содержания РЗЭ в пентасиле. Повышение пара селективности связано уменьшением концентрации сильных кислотных центров и объема пор цеолита в результате модифицирования цеолита. Наибольшую селективность по п-ЭТ (69,3 %) проявляет Н-пентасил модифицированный лантаном.

Литература

1. Janardhan H.L., Shannbhag G.V., Halgeri A.B. // Appl. Catal. A, -2014, v.471, p.12-18
2. Ogunbadego B.A., Osman M., Arudra P., Aitani A., Al-Khattaf S // Catal.Today. 2015, v.243, p.109-117

СИНТЕЗ ДИАМАНТАНА СКЕЛЕТНОЙ ПЕРЕГРУППИРОВКОЙ ЭНДО-ЭНДО-ГЕКСАЦИКЛО[9.2.1.0^{2,10}.0^{3,8}.0^{4,6}.0^{5,9}]ТЕТРАДЕКАНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ИОННОЙ ЖИДКОСТИ BMIM-Fe₂Cl₇

Аминов Р.И., Акшиева А.Н., Хуснутдинов Р.И.

SYNTHESIS OF DIAMANTANE VIA SKELETAL REARRANGEMENT OF ENDO-ENDO-HEXACYCLO[9.2.1.0^{2,10}.0^{3,8}.0^{4,6}.0^{5,9}]TETRADECANE MEDIATED BY IONIC LIQUID BMIM-Fe₂Cl₇

Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, Уфа

E-mail: rishaminov@gmail.com

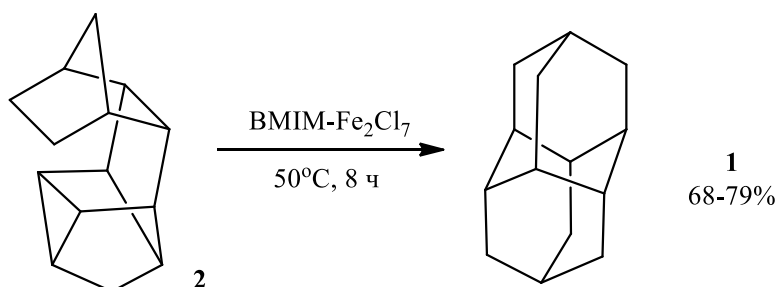
² ГОУ ВПО Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа

Второй представитель гомологического ряда диамантоидов – диамантан **1** широко используется для синтеза термостойких синтетических смазочных масел и их компонентов. Кроме того, диамантан **1** является прекурсором для получения противовирусных лекарственных препаратов, полимерных материалов и резин, устойчивых к растворителям [1-4].

Согласно литературным данным, диамантан **1** получают скелетной изомеризацией изосоставных C₁₄H₂₀-углеводородов, в частности, гидрированного димера норборнадиена – бинора-S в присутствии кислотных катализаторов (B(OSO₂CF₃)₃, CF₃SO₃H-SbF₅, CF₃SO₃H-B(OSO₂CF₃)₃) [5], CS₂/AlBr₃ [6] и цеолита Y в NaH-форме [7].

В настоящей работе установлено, что железосодержащая ионная жидкость, приготовленная на основе хлорида 1-бутил-3-метилимидазолия (BMIM-Cl) и хлорида железа (III) – BMIM-Fe₂Cl₇ является эффективным катализатором скелетной изомеризации гидрированного димера норборнадиена – эндо-эндо-гексацикло[9.2.1.0^{2,10}.0^{3,8}.0^{4,6}.0^{5,9}]тетрадекана **2** в диамантан **1** с выходом 68-79%. Реакция проходит в мягких условиях (50°C, 8 ч), при мольном соотношении [2] : [BMIM-Fe₂Cl₇] = 1 : 1÷3.

Такой результат является неожиданным, так как в молекуле углеводорода **2** (C₁₄H₁₈), содержится меньше водорода, чем в диамтане. Очевидно, что донором водорода служит ионная жидкость, которая в ходе реакции выполняет три еще функции, играя роль гидрирующего и изомеризирующего агента, а также растворителя.



Максимальный выход диамантана **1** (79%) наблюдается при использовании ионной жидкости в избытке (1:3).

Использование растворителей нецелесообразно, так как в среде гексана, циклогексана и хлористого метилена выход диамантана **1** снижается до 5%.

Литература

1. Багрий Е.И. *Адамантаны*. М.: Наука, 1989, 256 с.
2. Hala S., Kuras M., Zachar P. Sb. VSCHT Praze D.S. 1976, 33, 305, РЖХИМ. 1977 13П337.
3. Fort R.C. *Adamantane: The chemistry of diamond molecules*. N.Y.; Dekker. 1976. 385 p.
4. McKervey M.A. *Tetrahedron*. 1980. V. 36. P. 971.
5. Farooq O., Farnia S.M.F., Stephenson M., Olah G.A. *J. Org. Chem.* 1988. V. 53. P. 2840.
6. Gund T.M., Osawa E., Williams V.Z., Schleyer P.v.R.. *Tetrahedron Lett.* 1970. V. 44. P. 3877.
7. Патент 2459794 (РФ).

ТЕРМИЧЕСКАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ФРАКЦИИ С9+ ПИРОЛИЗА
Нехаев А.И.¹, Гаврилов Г.А.², Захарян Е.М.¹, Максимов А.Л.^{1,3}
THERMAL POLYMERIZATION OF C9+ PYROLYSIS FRACTION

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

E-mail: nekhaev@ips.ac.ru

² *Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Москва*

³ *Московский государственный университет имени И.М. Ломоносова, Химический факультет, Москва*

Фракция С9+ пиролиза, содержащая значительное количество непредельных соединений (алифатических и циклических олефинов и диенов, а также арилалкенов) – удобное сырьё для получения нефтеполимерных смол, которые применяют при производстве лакокрасочных материалов [1], резинотехнических изделий, в целлюлозно-бумажной промышленности [2].

Для синтеза нефтеполимерных смол используется простая технология термической полимеризации [3].

Цель настоящей работы – исследование влияния температуры и времени термической полимеризации фракции С9+ пиролиза на среднюю молекулярную массу и групповой состав нефтеполимерных смол.

Экспериментальная часть

В качестве сырья для получения нефтеполимерных смол использовали фракцию жидких продуктов пиролиза с температурами выкипания 110 – 200°C – фракцию С9+ [4]. Фракция С9+ представляет собой прозрачную жидкость желтоватого цвета, плотность которой составляет 1.066 г/см³ при 20°C. По данным ¹Н ЯМР во фракции С9+ доля ароматических протонов составляет 34.9%, олефиновых – 8.9%, алифатических – 56.2%, нафтеновых протонов обнаружено не было. Значительную часть фракции С9+ составляют дициклопентадиен (ДЦПД) (34.55%) и инден (16.93%). Содержание во фракции С9+ метил-этил-замещенных ДЦПД в различных положениях превышает 17%. Доля непредельных соединений, которые могут вступить в полимеризацию, составляет 86.52%.

Опыты проводили в автоклаве из нержавеющей стали ёмкостью 20 мл при температурах от 250°C до 290°C и атмосферном давлении в инертной среде (аргон) для исключения побочных радикальных процессов с участием кислорода воздуха в течение 5 – 9 ч при интенсивном перемешивании на магнитной мешалке. Автоклав нагревали до температуры эксперимента со скоростью 10 град./мин. Масса фракции С9+ составляла 7

г, фракции C9+ в циклогексане – 4 г в 3 г циклогексана.

Анализ продуктов. Качественный и количественный углеводородный состав полученных нефтеполимерных смол (НПС) анализировали методом спектроскопии ядерно-магнитного резонанса (ЯМР) на приборе Bruker MSL 300 с Фурье преобразованием и вращением под магическим углом (напряженность магнитного поля 7 Тесла, 300 МГц по протону) при комнатной температуре. В качестве растворителя использовали CDCl₃.

Молекулярно-массовое распределение определяли с помощью гельпроникающей хроматографии (ГПХ) на хроматографе Aligent PL-GPC 220, снабженном колонкой Styrogel HR 5E, в качестве элюента использовали тетрагидрофуран, скорость потока 1 мл/мин.

Результаты термической полимеризации

Выделение нефтеполимерных смол. В реакционной смеси по окончании синтеза оставались непрореагировавшие углеводороды, которые отделяли с помощью хроматографической колонки (адсорбент – силикагель АСКГ) с первоначальным исследованием методом ТСХ (тонкослойная хроматография) на пластинах *Silufol*. В качестве подвижной фазы ТСХ были использованы петролейный эфир фр. 40-70°C (СТП ТУ СОМР 1-070-08) и толуол (99.5%, ХЧ, ГОСТ 5789-78). Как видно из рис. 3, петролейный эфир (а) растворяет непрореагировавшие углеводороды, сама НПС остается неподвижной, а толуол (б) растворяет продукт – нефтеполимерную смолу, что заметно по высоте столба окрашенного пятна. Небольшое коричневое пятно в «начале отсчета» представляет собой, возможно, высокомолекулярные соединения (смолы).

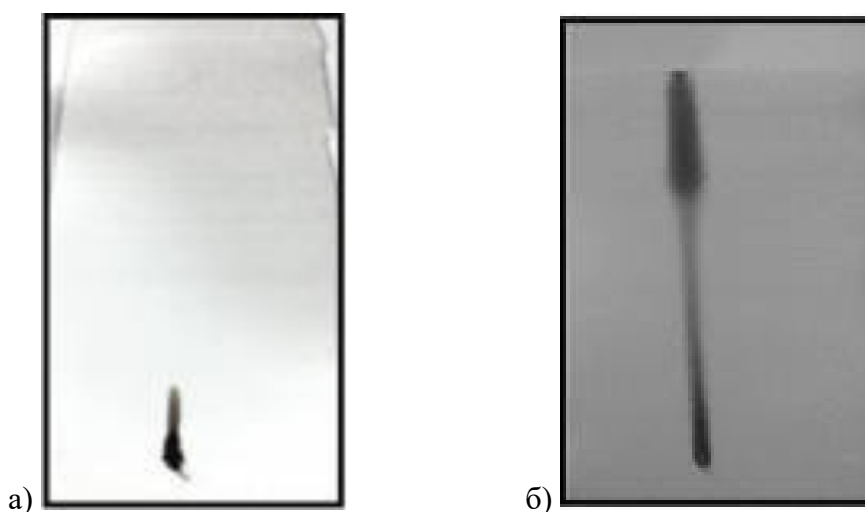


Рис. 1. ТСХ нефтеполимерной смолы, подвижная фаза: а) петролейный эфир, б) толуол.

Далее было проведено разделение реакционной смеси на хроматографической колонке, заполненной силикагелем АСКГ (высота стеклянной трубки - 50 см, диаметр – 1 см). От целевой фракции на роторном испарителе отгоняли толуол при 60-80°C и сушили продукт в фарфоровой чашке.

Нефтеполимерная смола на основе фракции C9+ и C9+/циклогексан. Результаты полимеризации фракции C9+ представлены в таблице.

Таблица 1. Влияние температуры и продолжительности полимеризации фракции C9+ на выходы нефтеполимерных смол, их групповой состав и среднюю молекулярную массу.

Условия: температура 250°C, фракция C9, без растворителя

| Время реакции, ч | Выход смолы, % мас. на сырье | Содержание протонов, % | | | Средняя молекулярная масса по методу ГПХ | | |
|------------------|------------------------------|------------------------|-------|-------|--|------|-----|
| | | Олеф. | Аром. | Алиф. | Mw | Mz | Mn |
| 5 | 58.8 | 2.93 | 22.13 | 74.93 | 1270 | 3874 | 337 |
| 7 | 66.4 | 3.77 | 17.62 | 78.61 | 2013 | 5740 | 539 |

Условия: температура 290°C, фракция C9, без растворителя

| Время реакции, ч | Выход смолы, % мас. на сырье | Содержание протонов, % | | | Средняя молекулярная масса по методу ГПХ | | |
|------------------|------------------------------|------------------------|-------|-------|--|-------|-----|
| | | Олеф. | Аром. | Алиф. | Mw | Mz | Mn |
| 5 | 14.3 | 0.42 | 16.56 | 83,02 | 2087 | 7930 | 439 |
| 7 | 15.1 | 0.06 | 17.41 | 82,53 | 2670 | 14075 | 415 |

Условия: температура 270°C, фракция C9, без растворителя (статья Захарян)

| Время реакции, ч | Выход смолы, % мас. на сырье | Содержание протонов, % | | | Средняя молекулярная масса по методу ГПХ | | |
|------------------|------------------------------|------------------------|-------|-------|--|------|-----|
| | | Олеф. | Аром. | Алиф. | Mw | Mz | Mn |
| 5 | 14.9 | 6 | 15,3 | 78,7 | 1204 | 2611 | 551 |
| 7 | 29.8 | 4,9 | 14,8 | 80,3 | 1232 | 2512 | 582 |
| 9 | 36.6 | 4,6 | 14,3 | 81,1 | 1200 | 2512 | 555 |

По сравнению с чистой фракцией C9+, в которой доля протонов ароматического кольца составляет 34.9%, доля ароматических протонов в полученных НПС с увеличением времени реакции снижается с 22.13 до 14.3%, а доля протонов, расположенных при двойной связи уменьшается с 8.9% (фракция C9+) до 0.06% (НПС, 7 ч, 290°C). Выход НПС, полученной полимеризацией непредельных соединений

фракции С9+ в циклогексане при 290 °С и 7ч, оказался незначительным (9.2%). Доля ароматических протонов в этом образце НПС равна 33.01%, доля протонов при двойной связи составляет 1.38%, алифатические протоны – 65.61%.

Согласно данным молекулярно-массового распределения с увеличением времени реакции с 5 до 9 ч *z*-средняя молекулярная масса НПС, полученных путем термической полимеризации непредельных соединений фракции С9+ при 270 °С, снижается с 2611 до 2512, индекс полидисперности варьируется в пределах 2.12 - 2.19. Среднечисловая молекулярная масса полученных НПС составляет 551-582, а среднемассовая – 1200-1232.

Z-средняя молекулярная масса НПС, полученных из фракции С9+/циклогексан при 270 °С, составляет 1916 (время реакции 7 ч) и 2482 (время реакции 5 ч), индекс полидисперности снижается с увеличением времени реакции. Среднечисловая молекулярная масса таких НПС ниже, чем НПС, полученных из чистой фракции С9+ без растворителя.

Заключение

Получены нефтеполимерные смолы путем термической полимеризации фракции С9+ (без растворителя и в циклогексане) при температурах 250 – 290°С и атмосферном давлении в инертной среде в течение 5 – 9 ч. Нефтеполимерные смолы охарактеризованы методами ЯМР-спектроскопии и гельпроникающей хроматографии. С увеличением времени и температуры полимеризации значительно снижается доля олефиновых протонов в продуктах и возрастает средняя молекулярная масса НПС. Выход НПС падает, возможно, из-за образования тяжёлых продуктов, плохо растворимых в толуоле.

Работа выполнена в ИНХС РАН (№79) в рамках Госзадания.

Литература

1. Думский Ю.В., Чередникова Г.Ф., Думский С.Ю. и др. Известия ВолгГТУ. 2007. Том 4. № 10. С. 108.
2. Думский Ю.В., Чередникова Г.Ф., Думский С.Ю. и др. Известия ВолгГТУ. 2010. Том 7. № 2. С. 127.
3. Думский Ю.В., Чередникова Г.Ф., Думский С.Ю. и др. Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. 2012. № 10. С. 18.
4. ТУ 2451-001-68699968-2011, Сибур-Кстово. Жидкие продукты пиролиза. Фракция С9.

**ПОЛУЧЕНИЕ НЕФТЕПОЛИМЕРНОЙ СМОЛЫ
ИЗ ТЯЖЕЛОЙ СМОЛЫ ПИРОЛИЗА**

Дмитриев А.В.^{1,3}, Петрухина Н.Н.³, Туманян Б.П.¹, Максимов А.Л.^{1,2}

OBTAINING OIL-POLYMER RESIN FROM HEAVY PYROLYSIS RESIN

*¹Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) имени И. М. Губкина,
Москва*

*²Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический
факультет, Москва*

*³Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва
E-mail: alexey-dmitriev-i@yandex.ru*

В настоящее время в связи с увеличением производственных мощностей нефтеперерабатывающих и нефтехимических предприятий актуальным является вопрос утилизации производственных отходов и более рациональной их переработки в ценные конечные продукты. В частности, одним из отходов предприятий промышленного пиролиза является тяжелая смола пиролиза (ТСП), которая на данный момент используется либо как компонент котельного топлива, либо как сырье для производства технического углерода. Перспективным направлением является использование тяжелой смолы пиролиза в качестве сырья для получения нефтеполимерной смолы (НПС). Данная работа посвящена термической полимеризации как одному из методов получения нефтеполимерной смолы из тяжелой смолы пиролиза.

В лабораторных условиях в ходе ряда экспериментов была проведена термическая полимеризация тяжелой смолы пиролиза. Процесс проводился в автоклаве при различных температурах: 230, 250, 270 и 290 °С и непрерывном перемешивании в течение 7 часов. Также был проведен ряд экспериментов со смесью ТСП и фракции С9 пиролиза в различных соотношениях, процесс проводился при температуре 270 °С и в течение 7 часов. Непрореагировавшие углеводороды были извлечены из реакционной смеси вакуумной перегонкой, в результате чего была получена твердая НПС темного цвета. Для полученных образцов были определены: цвет по йодометрической шкале, содержание алифатических, олефиновых и ароматических протонов с помощью ¹Н ЯМР-спектроскопии и средняя молекулярная масса методом гель-проникающей хроматографии (ГПХ)

Результаты анализа образцов нефтеполимерной смолы, полученной при термической полимеризации чистой ТСП, представлены в таблице 1. Установлено, что для нефтеполимерной смолы, полученной термической полимеризацией чистой ТСП в течение 7 часов, с увеличением температуры процесса выход сначала снижается, затем увеличивается, средняя молекулярная масса сначала увеличивается, затем уменьшается. Увеличение температуры процесса увеличивает содержание алифатических протонов в

нефтеполимерной смоле при одновременном снижении содержания ароматических протонов. Уменьшение содержания двойных связей в смоле с увеличением температуры процесса свидетельствует об увеличении конверсии. На цвет нефтеполимерной смолы температура полимеризации не влияет.

Таблица 1. Результаты термической полимеризации чистой ТСП

| Условия: ТСП, без растворителя, время реакции 7 часов | | | | | | | | |
|---|------------------------------|---------------------------------|------------------------|---------------|---------------|--|------|-----|
| Температура реакции, °С | Выход смолы, % мас. на сырье | Цвет, мг I ₂ /100 мл | Содержание протонов, % | | | Средняя молекулярная масса методом ГПХ | | |
| | | | олефиновых | ароматических | алифатических | Mw | Mz | Mn |
| 230 | 50 | >800 | 0,9 | 39,21 | 59,89 | 1885 | 5696 | 817 |
| 250 | 38,25 | >800 | 0 | 29,68 | 70,32 | 1747 | 6559 | 417 |
| 290 | 44,3 | >800 | 0 | 29,42 | 70,58 | 1379 | 3838 | 427 |

Примечание. Mw – среднемассовая молекулярная масса, Mz – средняя молекулярная масса, Mn – среднечисловая молекулярная масса.

Таблица 2. Результаты термической полимеризации тяжелой смолы пиролиза в смеси с фракцией С9

| Условия: температура 270 °С, время 7 часов | | | | | | | | |
|--|------------------------------|---------------------------------|------------------------|---------------|---------------|--|------|-----|
| ТСП:С9, мас. | Выход смолы, % мас. на сырье | Цвет, мг I ₂ /100 мл | Содержание протонов, % | | | Средняя молекулярная масса по методу ГПХ | | |
| | | | олефиновых | ароматических | алифатических | Mw | Mz | Mn |
| 60:40 | 55 | >800 | 0,04 | 24,87 | 75,09 | 1530 | 4156 | 689 |
| 10:90 | 69 | >800 | 2,75 | 18,81 | 78,44 | 1706 | 4383 | 784 |

Результаты анализа образцов нефтеполимерной смолы, полученной при термической полимеризации смеси ТСП с фракцией С9, представлены в таблице 2. Увеличение содержания фракции С9 повышает выход нефтеполимерной смолы, однако при этом увеличивается содержание олефиновых протонов в полученной смоле. Также с увеличением содержания фракции С9 в смеси происходит увеличение содержания алифатических протонов и снижение содержания ароматических. Средняя молекулярная масса возрастает. На цвет полученной нефтеполимерной смолы изменение соотношения ТСП:С9 не влияет.

Полученные темные нефтеполимерные смолы могут быть использованы в качестве модификаторов битумных материалов с целью улучшения их эксплуатационных свойств (пенетрация, дуктильность, температура размягчения и др.), а также при производстве лаков, красок, при изготовлении резины.

Работа выполняется при финансовой поддержке Минобрнауки России (уникальный идентификатор прикладных научных исследований и экспериментальных разработок RFMEFI60716X0155).

В работе использовано оборудование Центра коллективного пользования «Новые нефтехимические процессы, полимерные композиты и адгезивы».

**ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ВИДОВ СШИВАТЕЛЕЙ ДЛЯ СШИВКИ
ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИАКРИЛАМИДА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
МЕТОДОВ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ**

Руненков А.В.

**CROSSLINKING OF POLYACRYLAMIDE WATER SOLUTIONS WITH THE
IMPLEMENTATION OF COMPUTER MODELING METHODS**

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

E-mail: runanton@yandex.ru

В настоящее время большинство нефтяных месторождений России находятся на поздней стадии разработки, которая характеризуется увеличением обводненности добываемой продукции [1].

Сшитые полимерные системы широко используются для выравнивания профиля приемистости нагнетательных скважин с целью ограничения водопритока в добывающих скважинах [2,3].

Целью настоящего исследования является поиск новых эффективных двухкомпонентных систем полимер-сшиватель на примере нескольких марок анионного полиакриламида (ПАА), который наиболее часто используется для указанных видов работ.

Было обнаружено, что в качестве сшивающих агентов для полиакриламида можно использовать не только ацетат хрома, рекомендованный в патентных источниках, но также азотсодержащие соединения, включая уротропин, полиэтиленимин, а также соли поливалентных металлов, содержащих анион органических или борных кислот.

Отмечается, что при использовании органических сшивающих агентов полиакриламид марки «DP-9» («Полифлок», Россия) показал лучшие характеристики сшивания, чем сульфированный полимер марки «AN-125 SH» (SNF-group, Франция). Однако гели, полученные на основе полимера «AN-125 SH» и солей поливалентных металлов, имели более плотную консистенцию (согласно таблице Сиданска) и меньший индукционный период гелеобразования, чем у систем «DP-9» / соли поливалентных металлов.

Полученные результаты показывают, что сшивание полиакриламида вызвано агентами, содержащими атомы со спаренными электронами (уротропин, полиэтиленимин, ацетат хрома, фторид кобальта, бензоат висмута и др.). Поэтому в будущих исследованиях перспективно тестировать новые или модифицированные системы, включающие амины, имины, азины, соли аммония или соли поливалентных металлов в низших и средних степенях окисления.

В работе показаны возможности использования методов математического моделирования (инструменты молекулярной механики и молекулярной динамики) для прогнозирования возможности сшивки молекул полиакриламида различными сшивателями [4]. Так, можно объяснить отсутствие сшивки системы «AN-125 SH» / сульфат никеля особенностями строения внешних электронных орбиталей атома никеля и количеством молекул воды, окружающих ион Ni^{2+} . Напротив, соли кобальта справляются с поставленной задачей благодаря большему сродству атома кобальта к кислороду, что можно доказать, опираясь на квантово-химические данные, полученные в ходе исследования. Расчеты, выполненные в пакетах MOPAC и ChemOffice, в большинстве случаев, обладают мощной предсказательной силой и позволяют сокращать число экспериментов по поиску новых сшивателей, способных прийти на замену сшивающих составов на основе ацетата хрома [5].

Литература

1. Персиянцев М. Н. Добыча нефти в осложненных условиях. – М.: «Недра», 2000. С. 12.
2. Стрижнев К. В. Ремонтно-изоляционные работы в скважинах: Теория и практика. – СПб.: «Недра», 2010. С. 60.
3. Демахин С. А., Демахин А. Г. Селективные методы изоляции водопритока в нефтяные скважины. – Саратов: Изд-во ГосУНЦ «Колледж», 2003. С. 73.
4. Tao Ni, Guang-Su Huang, Jing Zheng, Pin Gao and Meng-Meng Chen. Research on the crosslinking mechanism of polyacrylamide/resol using molecular simulation. *Polymer Journal*. 2010. P. 357-362.
5. Kamerlin, N. Computer Simulations of Polymer Gels. Structure, Dynamics, and Deformation. *Digital Comprehensive Summaries of Uppsala Dissertations from the Faculty of Science and Technology* 1596. 2007. P. 39-46.

РЕАКЦИЯ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТРЕХ- И ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ ХРОМСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ С ДОНОРНЫМИ ЛИГАНДАМИ SOS-ТИПА

Бабенко И.А.¹, Безбородов В.А.¹, Вильмс А.И.¹, Белов Г.П.²

THE REACTION OF ETHYLENE OLIGOMERIZATION WITH USE OF THREE- AND TWO-COMPONENT CHROME-CONTAINING CATALYTIC SYSTEMS WITH DONOR LIGANDS SOS-TYPE

¹ *Иркутский государственный университет, Иркутск*

E-mail: legatt112@yandex.ru

² *Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка*

Хромсодержащие комплексные катализаторы с тридентатными серусодержащими лигандами являются одними из наиболее селективными в реакции тримеризации этилена [1].

Данная работа является продолжением исследований, представленных ранее [2]. В настоящей работе нами изучены двухкомпонентные системы (КС2 и КС4) типа $\text{CrCl}_3\text{L}/\text{ТЭА}$, где $\text{L} = (\text{RSC}_2\text{H}_4)_2\text{O}$, и трехкомпонентные системы (КС1 и КС3) типа $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3/(\text{RSC}_2\text{H}_4)_2\text{O}/\text{ТЭА}$, где $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$; ТЭА – триэтилалюминия, при давлении этилена в системе 2 МПа и в интервале температур 40–80 °С. Экспериментальные данные представлены в табл. 1.

Таблица 1. Экспериментальные данные для трех- и двухкомпонентных систем

| № п/п | T, °C | Выход ПЭ | Содержание олигомеров | | | Активность КС, $\Gamma_{\text{прод}} \cdot (\Gamma_{\text{Cr}} \cdot \text{ч})^{-1}$ |
|--|-------|----------|------------------------------------|------------------------------------|-----------------|---|
| | | | C ₄ (1-C ₄) | C ₆ (1-C ₆) | C ₈₊ | |
| масс. % | | | | | | |
| КС1 $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3/(\text{MeSC}_2\text{H}_4)_2\text{O}/\text{ТЭА}$ | | | | | | |
| 1 | 40 | 9 | 5 (35) | 54 (89) | 32 | 9078 |
| 2 | 60 | 16 | 8 (38) | 47 (84) | 29 | 5644 |
| 3 | 80 | 12 | 7 (47) | 51 (84) | 30 | 3534 |
| КС2 $[\text{CrCl}_3((\text{MeSC}_2\text{H}_4)_2\text{O})]/\text{ТЭА}$ | | | | | | |
| 4 | 40 | 15 | 7 (11) | 42 (63) | 36 | 6119 |
| 5 | 60 | 21 | 10 (15) | 36 (56) | 33 | 4032 |
| 6 | 80 | 23 | 7 (26) | 42 (87) | 28 | 2896 |
| КС3 $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3/(\text{EtSC}_2\text{H}_4)_2\text{O}/\text{ТЭА}$ | | | | | | |
| 7 | 40 | 21 | 6 (16) | 50 (66) | 23 | 5455 |
| 8 | 60 | 21 | 11 (21) | 44 (62) | 24 | 4324 |
| 9 | 80 | 33 | 2 (33) | 51 (77) | 14 | 3380 |
| КС4 $[\text{CrCl}_3((\text{EtSC}_2\text{H}_4)_2\text{O})]/\text{ТЭА}$ | | | | | | |
| 10 | 40 | 32 | 3 (24) | 39 (44) | 26 | 6381 |
| 11 | 60 | 26 | 7 (18) | 34 (79) | 33 | 4181 |
| 12 | 80 | 22 | 9 (23) | 38 (79) | 31 | 4152 |

Условия: растворитель – циклогексан; $P = 2$ МПа; соотношение компонентов $\text{Cr} : \text{L} : \text{Al} = 1 : 1 : 20$; концентрация катализатора в реакторе $[\text{CrCl}_3\text{L}] = 1,1 \cdot 10^{-5}$ [моль]; суммарный

объем 50 мл; продолжительность эксперимента – 60 мин; расчет активности КС на грамм хрома относительно количества поглощенного этилена за вычетом растворенного в пробе.

Как видно из табл.1 во всех изученных КС наряду с процессом олигомеризации наблюдается значительное образование ПЭ, причем в отдельных случаях его доля составляет до одной трети от суммы всех образовавшихся продуктов реакции.

При сопоставлении продуктов реакции для КС1 и КС3, имеющих отличие лишь в длине углеводородного заместителя при атоме серы, мы наблюдаем значительный рост доли образовавшегося ПЭ, тогда как изменение содержания олигомеров (бутенов и гексенов) незначительно. В случае КС2 и КС4 наблюдается аналогичная зависимость – происходит рост доли ПЭ и незначительное понижение доли смеси бутенов и гексенов. Для КС3 следует отметить тот факт, что с ростом температуры в данной системе доля ПЭ и гексенов растет. Например, в качестве основных продуктов при температуре 80 °С можно выделить ПЭ и гексеновую фракцию с селективностью по гексену-1 до 77 масс.% (табл.1, опыт 9).

При переходе от трехкомпонентной КС1 к двухкомпонентной КС2 наблюдается увеличение содержания ПЭ и значительное уменьшение доли гексеновой фракции, тогда как количество бутенов в смеси практически не меняется. В случае КС3 и КС4 также отмечается рост доли ПЭ наряду с понижением доли гексенов. Возможно, что причиной данного эффекта является наличие молекул ТНФ в КС1 и КС3, который можно рассматривать как модификатор для систем олигомеризации этилена [3,4].

Работа выполнена при поддержке Иркутского государственного университета, индивидуальный исследовательский грант № 091-16-215.

Литература

1. Патент 2470707 (РФ).
2. Бабенко И.А., Безбородов В.А., Вильмс А.И., Белов Г.П. Актуальные проблемы нефтехимии: сборник тезисов докладов V Российской конференции (18-21 октября 2016 г., г. Звенигород). – М.: ИНХС РАН, 2016. С. 274.
3. Джабиева З.М., Белов Г.П. Нефтехимия. 1992. Т.32. № 3. С.208.
4. Хасбиуллин И.И., Белов Г.П., Вильмс А.И. Известия Академии наук. Серия химическая. 2011. №6. С.1133.

**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕНА НА ГОМОГЕННЫХ МЕТАЛЛОЦЕНОВЫХ
КАТАЛИЗАТОРАХ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА И СТРУКТУРЫ**

**Маклакова И.А., Старчак Е.Е., Ушакова Т.М., Гостев С.С., Крашенинников В.Г.,
Новокшопова Л.А.**

**ETHYLENE POLYMERIZATION ON HOMOGENEOUS METALLOCENE
CATALYSTS OF DIFFERENT COMPOSITION AND STRUCTURE**

Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва

E-mail: star2004i341@rambler.ru

Свойства полиолефинов зависят от их микроструктуры и морфологии. Гомогенные одnocentровые катализаторы на основе катионных комплексов металлоценов и метилалюмоксана (МАО) дают широкие возможности для создания новых материалов на основе полиолефинов с уникальными свойствами. Эти катализаторы обладают высокой активностью и способностью контролировать микроструктуру полимера за счет дизайна катализатора [1]. От природы металлоцена зависит молекулярная масса полиэтилена (ПЭ), изменение которой позволяет в широких пределах варьировать морфологию и свойства этого крупнотоннажного полиолефина, пользующегося высоким спросом для применения в различных отраслях промышленности.

Модификация морфологии и свойств полиолефинов осуществляется также путем создания полимер-полимерных смесей, в которых сочетаются свойства каждого из их компонентов. Причем наиболее актуальным является разработка способов получения таких материалов на основе сверхвысокомолекулярного ПЭ (СВМПЭ), который обладает комплексом уникальных свойств (высокие ударные, деформационно-прочностные, износостойкие свойства и т.д.) [2]. В настоящее время ведутся интенсивные исследования по разработке эффективных способов получения смесей СВМПЭ непосредственно в синтезе [3]. Представляется интересным и актуальным использование двухстадийных процессов полимеризации на гомогенных металлоценовых катализаторах для введения в СВМПЭ полимерных добавок с заданными свойствами, например низкомолекулярного ПЭ (НМПЭ).

Цель работы заключалась в исследовании полимеризации этилена и сополимеризации этилена с гексен-1 на гомогенных металлоценовых катализаторах на основе: *rac*-Me₂Si(Ind)₂ZrCl₂, *rac*-Et(Ind)₂ZrCl₂, *rac*-Me₂Si(2-Me-4-Ph-Ind)₂ZrCl₂, *rac*-Me₂Si(2-Me-4-Ph-Ind)₂HfCl₂ для выбора каталитической системы и условий стадий последовательного полимеризационного процесса, обеспечивающих получение компонентов смеси с желаемыми свойствами.

Изучено влияние дизайна металлоценовых катализаторов на их активность в полимеризации этилена и свойства образующихся полимерных продуктов. Исследованы температурные зависимости активности систем и молекулярной массы образующегося ПЭ. Для определения молекулярно-массовых характеристик синтезированных полимеров использованы методы ГПХ и вискозиметрии. Методом ДСК изучена морфология синтезированных материалов, определены степень кристалличности, температура плавления и размеры кристаллитов. Определены деформационно-прочностные свойства синтезированных образцов ПЭ.

Показано, что наибольшей активностью в полимеризации этилена среди исследованных каталитических систем обладает гомогенный катализатор *rac*-Me₂Si(2-Me-4-Ph-Ind)₂ZrCl₂/MAO. Активность указанного катализатора составляет 82400 кгПЭ/мольZr [C₂]час при температуре полимеризации 50 °С и концентрации этилена [C₂]=4×10⁻² моль/л. Катализатор *rac*-Me₂Si(2-Me-4-Ph-Ind)₂ZrCl₂/MAO менее эффективен, однако в его присутствии образуется ПЭ с наиболее высокой молекулярной массой. Исследование полимеризации этилена на этом катализаторе в интервале температур от 30 до 80 °С показало, что с повышением температуры активность системы увеличивается. Наблюдаемая энергия активации составляет 9,5 ккал/моль. (Рис.1).

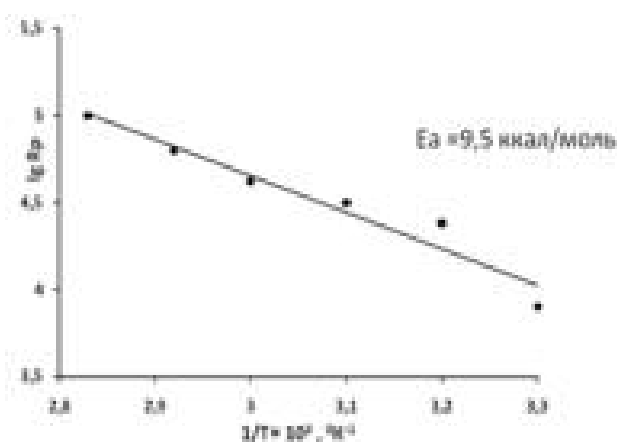


Рис. 1. Зависимость активности Me₂Si(Ind)₂ZrCl₂/MAO в полимеризации этилена от температуры в координатах уравнения Аррениуса

Средневесовая молекулярная масса (M_w) полиэтилена меняется с отрицательным температурным коэффициентом. При 30 °С образуется СВМПЭ с молекулярной массой в 1000000 г/моль. С повышением температуры до 80 °С M_w снижается до 110000 г/моль. Величина наблюдаемой энергии активации изменения M_w полиэтилена составляет -8,5 ккал/моль. Уменьшение молекулярной массы ПЭ приводит к снижению температуры плавления материала от 140 до 133,6 °С и, следовательно, уменьшению размеров ламелей

в его кристаллической фазе, рассчитанных по приближенному уравнению Томсона-Гиббса, от 40.6 нм для СВМПЭ до 17 нм для НМПЭ. Помимо изменения свойств кристаллической фазы ПЭ наблюдается возрастание ее доли в материале от 54.3 % для СВМПЭ до 65.7 % для низкомолекулярного ПЭ с $M_w = 110000$ г/моль, полученного при 80 °С.

Изучение деформационно-прочностных свойств ПЭ различной молекулярной массы показало, что синтезированный СВМПЭ обладает более высокими значениями напряжения при разрыве ($\sigma_p = 39.3 \pm 5.1$ МПа) по сравнению с образцами НМПЭ, но уступает им по величине удлинения при разрыве (ϵ_p составляет 620 ± 49 % и 800 ± 31 % соответственно для СВМПЭ и НМПЭ), а также величине модуля упругости при растяжении (E составляет 1000 ± 75 % МПа и 1230 ± 30 % МПа соответственно для СВМПЭ и НМПЭ).

Таким образом, проведенное исследование показало актуальность применения $Me_2Si(Ind)_2ZrCl_2/MAO$ катализатора в двухстадийных процессах полимеризации этилена для получения полимер-полимерных смесей на основе СВМПЭ и НМПЭ с заданными физико-механическими свойствами компонентов, которые зависят от условий проведения их отдельных стадий [5].

Работа выполнена за счет средств Российского Фонда Фундаментальных Исследований (мол_а № 18-33-00825).

Литература

1. Alt, H. G., Koöpl, A. Chem. Rev. 2000, 100, 1205-1221.
2. L. Xu., Ch. Chen, G-J. Zhong, J. Lei et al. Appl. Mater. Interfaces 2012, 4, 1521–1529.
3. Ushakova T. M., Starchak E.E., Krashennnikov V.G., Grinev V.G., Ladygina T.A., Novokshonova L.A. Journal of Applied Polymer Science. 2014, 131, DOI: 0.1002/APP.40151.
4. Гостев С.С., Старчак Е.Е., Ушакова Т.М., Крашенников В.Г., Гринев В.Г., Маклакова И.А., Новокшонова Л.А. Настоящий сборник тезисов докладов XIIой Международной конференции молодых ученых по нефтехимии, Звенигород, 17-21 сентября 2018 г

**ПЕРСПЕКТИВНАЯ ПЕРЕРАБОТКА C₅ ФРАКЦИИ ПИРОЛИЗА С
ПОЛУЧЕНИЕМ ПРОДУКТОВ ВЫСОКОЙ ДОБАВЛЕННОЙ СТОИМОСТИ**

Кулик А.В., Аругюнов И.А., Хахин Л.А.

ООО «РН-ЦИР», Москва

E-mail: KhakhinLA@rn-rdc.ru

Разработка технологий, направленных на повышение эффективности переработки природных ресурсов, является актуальным направлением инновационной деятельности.

Процесс пиролиза углеводородного сырья является основным способом получения низкомолекулярных олефинов – этилена и пропилена. Существующие мировые мощности установок пиролиза по этилену составляют более 155 млн т/год³.

Последние 20 лет наращивание мощностей в РФ в основном осуществляется за счет расширения существующих производств, например, в ОАО «Казаньоргсинтез», ОАО «Нижнекамскнефтехим» и ООО «СИБУР-Кстово». План развития газо- и нефтехимии России на период до 2030 года, разработанный Минэнерго в 2012 году, предусматривает увеличение мощности пиролизных производств до 12 млн т/год по этилену.

Среди побочных фракций пиролиза наибольший интерес представляют фракции углеводородов C₄, C₅ и C₆ - C₉. C₅ фракция пиролиза имеет значительный объем, выход C₅ фракции пиролиза достигает 5 % масс от сырья пиролиза, а также наибольший неиспользованный потенциал для переработки в ценные продукты.

Из C₅ фракции пиролиза могут быть получены такие продукты как дициклопентадиен, циклопентадиен, циклопентан, изопрен, пиперилен и т.д. Малые относительные летучести компонентов C₅ фракции пиролиза, а так же низкая термическая стабильность содержащихся в ней диолефинов, не позволяют выполнить разделение C₅ фракции пиролиза на отдельные компоненты методами ректификации. По этой причине требуется специальный подход, позволяющий получить ценные вещества с необходимой чистотой.

Перспективным продуктом переработки фракции C₅ пиролиза является дициклопентадиен высокой чистоты с концентрацией основного вещества не менее 98 % масс., который применяется в производстве полидициклопентадиена, тройных этилен-пропиленовых каучуков, ненасыщенных полиэфирных смол и прочих продуктов органического синтеза. Получение дициклопентадиена высокой чистоты из C₅ фракции

³ Steve Lewandowski, Ethylene – Global. Asia Chemical Conference, November 2016.

пиролиза реализуется сочетанием термических процессов димеризации и мономеризации, протекающих по реакции Дильса-Альдера, с атмосферной и вакуумной ректификацией. Продуктом процесса мономеризации при производстве дициклопентадиена является циклопентадиен с высоким содержанием основного вещества, который характеризуется высокой реакционной способностью, обуславливающей протекание различных реакций с получением большого числа ценных продуктов, таких как, этилиденнорборнен, циклопентен, циклопентан, металлоцены и другие соединения циклопентанового и норборненового ряда.

Получение циклопентана – экологически чистого вспенивающего агента является одним из перспективных направлений переработки C_5 фракции пиролиза. Циклопентан применяется в качестве безопасного для озонового слоя вспенивателя полиуретана, который используется при производстве пенополиуретановой теплоизоляции для бытового и торгового холодильного оборудования, предизолированных труб, автофургонов, сэндвич-панелей и других изделий. Озоноразрушающая способность циклопентана равна нулю. В Российской Федерации циклопентан не производится. На сегодняшний день в секторе производства бытовой и коммерческой холодильной техники, а так же сэндвич панелей большинство предприятий полностью отказались от гидрофторуглеродов и перешли на использование циклопентана.

Циклопентан содержится в C_5 фракции пиролиза в малых количествах (1 – 2 % масс.), но из-за низкой относительной летучести циклопентана и его примесей, выделение его из C_5 фракции пиролиза методами экстрактивной дистилляции является не целесообразным. Для получения циклопентана из C_5 фракции возможно использовать концентрированный циклопентадиен, получаемый на стадии мономеризации при производстве дициклопентадиена. Концентрированный циклопентадиен подвергают гидрированию для полного насыщения двойных связей. Полученный продукт содержит до 99 % масс. циклопентана пригодного для использования в качестве озонобезопасного вспенивающего агента.

Рассматриваемые методы получения дициклопентадиена и циклопентана имеют общую технологическую часть – получение циклопентадиена из C_5 фракции пиролиза. Поэтому целесообразно объединять эти технологии в единую, что позволяет снизить капитальные и эксплуатационные затраты на единицу выпускаемой продукции, а также обеспечить технологическую гибкость производства в зависимости от спроса на продукцию.

Не менее важным компонентом C_5 фракции пиролиза является изопрен, который представляет ценность как мономер для производства изопренового каучука СКИ-3 и бутилкаучука. Содержание изопрена в C_5 фракции пиролиза может превышать 30 % масс. Получение изопрена из C_5 фракции пиролиза осуществляется с помощью многоступенчатого процесса классической и экстрактивной ректификации C_5 фракции пиролиза после извлечения циклопентадиена.

Таким образом, переработка низкоценного сырья, такого как C_5 фракция пиролиза, в продукты с высокой добавленной стоимостью (дициклопентадиен, циклопентан, изопрен) позволяет организовать высокоэффективное производство широкого ассортимента материалов на их основе.

**ОЛИГОМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕНА В ПРИСУТСТВИИ
МЕТАЛЛОРГАНИЧЕСКИХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ
ЦИРКОНИЛ-НАФТЕНАТОВ**

**Ханметов А.А., Гаджиева К.Ш., Хамиев М.Дж., Алиева Р.В., Багирова Ш.Р.,
Мамедли Р.З.**

**OLIGOMERIZATION OF ETHYLENE IN THE PRESENCE OF
METALLORGANIC CATALYTIC SYSTEMS BASED ON ZIRCONYL-
NAPHTHENATES**

*Институт нефтехимических процессов имени академика Ю.Г. Мамедалиева НАН
Азербайджана, Баку
E-mail: h.kama91@mail.ru*

Синтезированные олигомеризацией этилена в присутствии комплексных каталитических систем, содержащих различные переходные металлы, α -олефины широко применяются для получения таких основных продуктов нефтехимической промышленности, как синтетические смазочные масла, присадки и добавки к топливам, поверхностно-активные вещества и т.д.. Разработка и получение комплексных каталитических систем для процессов олигомеризации и полимеризации этилена с высокой активностью и селективностью является актуальной проблемой.

В связи с этим, разработка и получение каталитических систем на основе нафтенатов циркония, синтезированных нами из $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ и фракций нефтяных кислот, являющихся относительно доступным источником сырья, привлекают к себе большой интерес. Для синтеза нафтенатов циркония были использованы выделенные из Бакинских нефтей фракции, выкипающие при 5 мм.рт.ст. в пределах 130-160°C, 160-180°C и 180-200°C. Синтез нафтенатов циркония на основе этих фракций проводился в два этапа. На первом этапе при температуре 50-60°C в течении 1-2-х часов были получены калиевые соли указанных фракций природных нефтяных кислот. На втором же этапе был приготовлен раствор хлорида циркония в спирте при мол. соотношении 1:2, который охлаждался до температуры 10-15°C. Затем к этому раствору при постоянном перемешивании из капельной воронки приливали по каплям раствор полученного на первой стадии нафтената калия в воде и процесс проводился в течении часа. Получаемый белый осадок отфильтровывался от воды и спирта, а затем высушивался при температуре 50-60°C в вакууме. Синтезированные комплексы были идентифицированы элементным анализом, ИК-, ЯМР-спектроскопией, ДСК, ДТА, РФА и др. методами анализов. Нафтенаты цирконила (НЦ) хорошо растворяются в ароматических и (цикло)алифатических углеводородах.

В представленном докладе приведены результаты исследований процессов олигомеризации и полимеризации этилена с селективным получением линейных α -

олефинов и полиэтилена в присутствии комплексных каталитических систем, состоящих из вышеуказанных НЦ и различных алкилалюминийхлоридов.

Было определено, что комплексные каталитические системы, состоящие из синтезированных НЦ и $(C_2H_5)_3Al_2Cl_3$, взятые при соотношении компонентов катализатора $Zr:Al=1:(20-50)$ моль, в интервале температур $70-100^\circ C$, в ароматических растворителях, проявляют высокую каталитическую активность в процессе олигомеризации этилена. Было установлено, что эти продукты в основном, состоят из линейных α -олефинов и количество нефтяной кислоты в составе комплексного соединения влияет как на распределение полученного олигомерного продукта, так и на активность катализатора. Увеличение температуры процесса олигомеризации этилена от $70^\circ C$ до $140^\circ C$ приводит к увеличению активности катализатора (от 809 г.олигомер/г. Zr час⁻¹ до 3988 г.олигомер/г. Zr час⁻¹). В то же время, увеличение температуры оказывает существенное влияние на состав полученного олигомерного продукта. Так например, если в олигомерном продукте, полученном при температуре реакции $70^\circ C$, количество фракции C_4 составляет 63,04%, то с увеличением температуры до $140^\circ C$ количество этой фракции уменьшается до 10,7%. В то же время, количество $C_{10} - C_{18}$ фракции, выкипающей относительно при более высокой температуре, увеличивается с 3.76% до 43,5 %.

Проведены процессы полимеризации этилена в присутствии комплексной каталитической системы, состоящей из НЦ и $(C_2H_5)AlCl_3$, $(C_2H_5)_3Al$, в интервале температуры $70-90^\circ C$ и давлении этилена 1,3 МПа. Было показано, что эти каталитические системы также проявляют высокую активность и селективность в процессах полимеризации этилена.

Работа выполнена за счет средств (соглашение № EIF-KETPL-2-2015-1(25)-56/25/4-М-48) Фонда Развития Науки при Президенте Азербайджана.

**ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ПРОДУКТОВ В ПРОЦЕССЕ
ПИРОЛИЗА ПОПУТНОГО НЕФТЯНОГО ГАЗА**

Баулин С.В., Следзь О.С., Муфтеева И.Р., Кабанова П. Р., Пешнев Б.В.

**THE PRODUCTION OF HIGH-MOLECULAR WEIGHT PRODUCTS BY
ASSOCIATED PETROLIUM GAS PYROLYSIS**

Московский технологический университет (ИТХТ)

E-mail: baulinsv@yandex.ru

Добыча нефти сопровождается выделением попутного нефтяного газа (ПНГ). Для повышения нефтеотдачи, его закачивают обратно в пласт, но значительная часть просто сжигается [5]. Между тем ПНГ является ценным ресурсом, в этой связи в 2009 году Правительством Российской Федерации было издано постановление о необходимости довести уровень квалифицированного использования ПНГ до 95% [1, 2]. В качестве возможных вариантов его использования наиболее часто рассматривается конверсия в жидкие углеводороды (GTL-технология) или применение в качестве топливного газа [2].

В результате проведенных мероприятий уровень переработки ПНГ поднялся с 73 до 77% [3, 4], но до заявленных 95 % ещё далеко и значительная часть газа продолжает сжигаться, что приводит к выбросу в атмосферу большого количества сажи, парниковых газов и т.д. [6].

По нашему мнению, одна из проблем, связанных с квалифицированным использованием ПНГ заключается в том, что по мере эксплуатации месторождения объём и состав ПНГ меняются [7], а это существенно осложняет технологический процесс. Следует также отметить, что GTL-технология позволяет существенно снизить объём продукции, но всё равно остается проблема её транспортировки. Возможность компаундирования синтетических жидких углеводородов с нефтью вызывает дискуссии.

Авторы предлагают ещё один вариант квалифицированного использования ПНГ, предполагающий их пиролиз.

Процессы пиролиза, ориентированные на получение лёгких непредельных углеводородов, сопровождаются образованием высокомолекулярных соединений (смола). В ряде работ показано, что эти смолы могут использоваться для выделения полиальфаолефиновых углеводородов, с последующим получением синтетических смазочных масел, выделения спекающихся добавок, связующих, пропиточных и волокнообразующих пеков, без которых невозможно получить графит для атомных реакторов и т.д. [9, 10]. В таком случае, ПНГ могут быть подвергнуты пиролизу, но ориентированному не на получение лёгких олефинов, а на смолообразование. Пиролиз

менее чувствителен к изменению состава сырья, объём продукции (смола) существенно меньше, чем в GTL-технологии, а газы пиролиза могут использоваться в качестве топочных для печи пиролиза.

В работе представлены результаты исследований конверсии газообразных углеводородов в высокомолекулярные соединения.

Исследования проводились на лабораторной установке с реактором проточного типа в области температур 700÷900 °С. Объём реакционной зоны 3,08 см³. Исходное сырьё – пропан-бутановая фракция (ПБФ), расход которой варьировался от 15 до 40 мл/мин. Такое соотношение расхода газа и объёма реакционной зоны обеспечивало времена контакта от 4,6 до 12,3 с.

Влияние условий проведения эксперимента на выход смол показано на рис. 1. Видно, что интенсивное смолообразование начинается только при температурах выше 750 °С и при 900 °С выход смол достигает ~90 %. При этом на выход смол очень большое влияние оказывает время контакта. При его увеличении от 4,6 до 12,3 с. выход смол возрастал от 40 до 90 % (температура 900 °С).

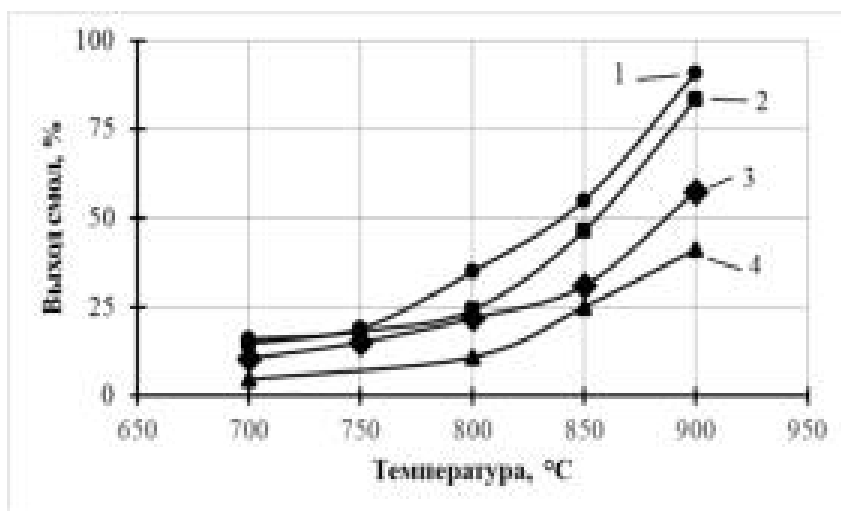


Рис. 1. Влияние условий проведения процесса на выход жидких продуктов, % масс.

Время контакта, с: 1 – 12,3, 2 – 9,2, 3 – 6,1, 4 – 4,6.

Температура и расход газа влияют не только на выход смол, но также на объём, состав и теплотворную способность образующегося газа. При повышении температуры и увеличении времени контакта выход газа (м³/м³) увеличивается, в газе возрастает содержание водорода (от 2,4 % при 700 °С и времени контакта 4,6 с, до 22,5 % при температуре 900 °С и времени контакта 12,3 с). Зависимость содержания в газе

непредельных углеводородов от температуры и времени контакта имеет экстремальный характер (рис. 2)

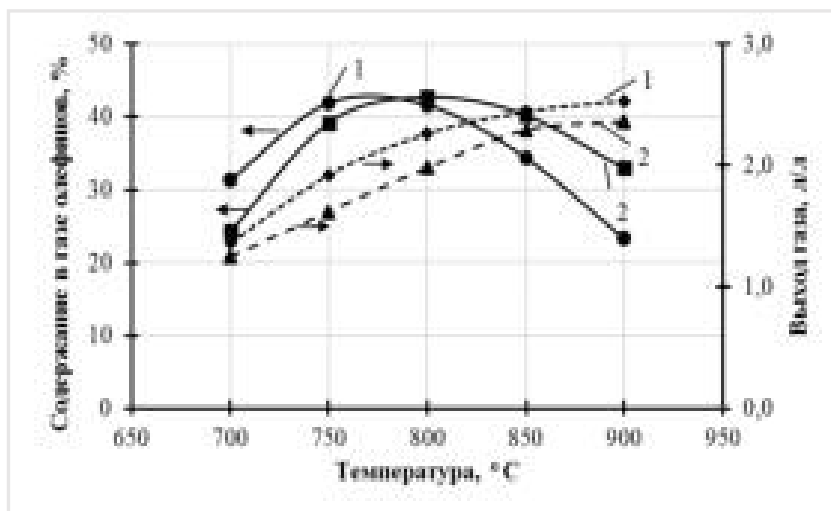


Рис. 2. Влияние условий процесса на выход газа и содержание непредельных углеводородов в отходящем газе. Время контакта, с: 1 – 4,6, 2 – 9,2.

Низшая теплотворная способность отходящих газов варьируется в диапазоне 35500÷63000 кДж/м³ и снижается по мере увеличения содержания в газах водорода и метана.

Одинаковое время контакта может быть достигнуто при различных соотношениях длины и диаметра реакционной зоны. Однако изменение их соотношения приводит к изменению поверхности, на которую могут осаждаться смолы. Это, в свою очередь, негативно сказывается на выходных показателях процесса. Показателем, характеризующим соотношение поверхности реакционной зоны и её объёма, является гетерогенный фактор. У используемого реактора он был равен ~350 м⁻¹. Для изменения гетерогенного фактора в реакционную зону помещалась навеска (0,05÷0,10 г) технического углерода марки N234. Эта навеска практически не сказывалась на изменении реакционного объёма, а его поверхность при этом увеличивалась от 0,007 м² до 5÷10 м². Влияние гетерогенного фактора на выход смол показано на рис. 3. Видно, что возрастание гетерогенного фактора приводит к резкому снижению выхода смол, но при этом увеличивается выход кокса.

Такое существенное влияние гетерогенного фактора реакционной зоны на выходные показатели процесса необходимо учитывать при конструировании реактора.

Смолы, полученные при 735 и 900 °С (время контакта 22 с) были проанализированы методом хромато масс-спектрологии. Результаты приведены в табл. 1.

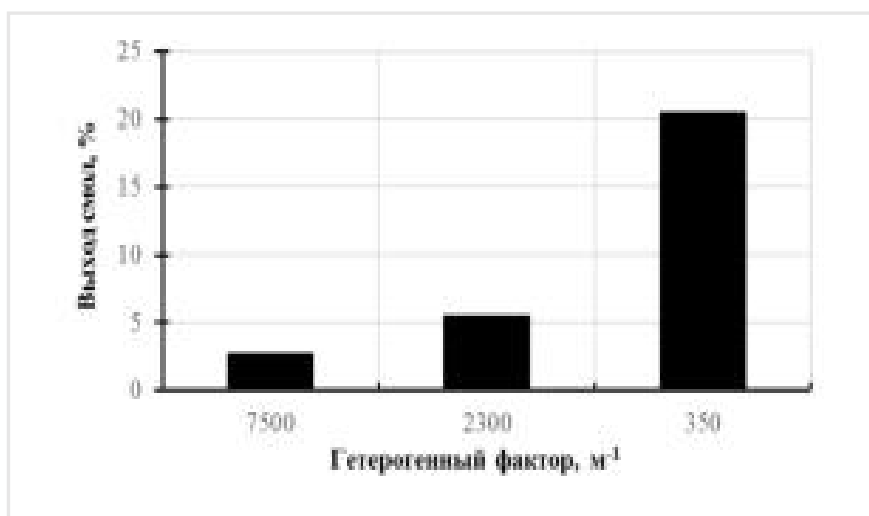


Рис. 3. Влияние гетерогенного фактора на выход смол.

Таблица 1. Групповой состав смол пиролиза ПБФ, %

| Углеводороды | Температура, °С | |
|--------------------------|-----------------|------|
| | 735 | 900 |
| Парафины | 33.4 | 36.3 |
| Алкены, Диены | 16.6 | 18.2 |
| Циклические углеводороды | 50,0 | 45.5 |
| Из них аренов: | | |
| Моноциклических | 66.6 | 60,0 |
| Бициклических | 16.7 | 20,0 |
| Гибридных | 16.7 | 20,0 |

Видно, что наряду с алканами, в смолах пиролиза присутствуют непредельные углеводороды, представляющие интерес с точки зрения получения синтетических смазочных масел (на основе полиальфаолефинов), а также углеводороды циклического строения (нафтены, арены), которые могут представлять интерес для получения пеков. Существенного влияния температуры процесса на групповой состав смол не отмечено, но полученные результаты позволяют говорить о том, что с повышением температуры в продуктах увеличивается доля полициклических структур.

Представленные результаты свидетельствуют о возможности получения пиролизом газообразных углеводородов высокомолекулярных продуктов с большим

выходом (до 90 % масс.). Образующийся при этом газ обладает высокой калорийностью и может рассматриваться как топливный на установке пиролиза.

Литература

1. Постановление Правительства Российской Федерации от 08.11.2012 № 1148 «Об особенностях исчисления платы за негативное воздействие на окружающую среду при выбросах в атмосферный воздух загрязняющих веществ, образующихся при сжигании на факельных установках и (или) рассеивания попутного нефтяного газа».
2. Брагинский О. Б. Утилизация попутного нефтяного газа – фактор рационального использования углеводородного сырья. // Экономический анализ: теория и практика. 2014. – С. 23.
3. Н. И. Звуйковский. Факелы гаснут // Oil&Gas Journal Russia – 2016. - №5. - С. 78-81.
4. Григорьев Л. Утилизация ПНГ в России: движение к цели в 95%. // Энергетический бюллетень. – 2015 - №25. – С. 19 – 23.
5. Эдер Л.В., Проворная И.В., Филимонова И.В. Добыча и утилизация попутного нефтяного газа как направление комплексного освоения недр: роль государства и бизнеса, технологий и экологических ограничений. // БУРЕНИЕ И НЕФТЬ. 2016. - №10 – С. 8 – 15.
6. Кирюшин П. А., Книжников А. Ю., Кочи К. В., Пузанова Т. А., Уваров С. А. Попутный нефтяной газ в России: «Сжигать нельзя, перерабатывать!». // Аналитический доклад об экономических и экологических издержках сжигания попутного нефтяного газа в России. – М.: Всемирный фонд дикой природы (WWF), 2013. – 88 с.
7. Филиппов А. В. Компонентный состав попутного нефтяного газа. // Neftegaz.Ru. 2013. - №10 – С. 68 – 72.
8. Производство углеродной продукции. Проблемы обеспечения углеродистым сырьем. Сб. тр. РХТУ им. Д. И. Менделеева. 2002. вып. 1, 182 с.
9. А. А. Пугачева. Синтез и свойства новых наноструктурированных кислотных катализаторов превращения высших углеводородов: Дис. ... канд. хим. наук: 05.17.07. – Москва, 2015. – 156 с.

**ТВЕРДОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ ФЕРРИТОВ МЕДИ И ЦИНКА ПОД
МИКРОВОЛНОВЫМ ВОЗДЕЙСТВИЕМ**
Литвишков Ю.Н., Зульфугарова С.М., Алескерова З.Ф., Гасангулиева Н.М.,
Шакунова Н.В.

**SOLID PHASE SYNTHESIS OF COPPER FERRITES
BY MICROWAVE RADIATION**

*Институт катализа и неорганической химии имени академика М. Нагиева НАН
Азербайджана, Баку
E-mail: zsm07@mail.ru*

Ферриты относятся к классу материалов, обладающих особыми магнитными свойствами и сочетающих высокую намагниченность с характеристиками полупроводников и диэлектриков, благодаря чему они получили широкое применение в электротехнике, радиоэлектронике, а также при приготовлении полифункциональных гетерогенных катализаторов для процессов нефтехимии [1].

Ферриты переходных металлов находят применение также как фотокатализаторы, адсорбенты, поглотители микроволнового излучения, керамические пигменты.

Исходными веществами для получения ферритов обычно являются оксиды, соли и гидроксиды соответствующих металлов.

Ферриты получают методом соосаждения солей или гидроокисей металлов с последующим термическим разложением и спеканием образовавшихся оксидов. Метод осаждения имеет ряд недостатков, основными из которых являются значительное количество сточных вод и газовых выбросов.

В отличие от метода соосаждения, получение ферритов из оксидов по так называемой «керамической технологии» характеризуется отсутствием этих недостатков, что повышает экологичность процесса. Механохимический синтез ферритов состоит из двух стадий - механической активации солей металлов или солей и оксидов с последующей термообработкой [2].

Однако во всех перечисленных методах получения ферритов формирование его структуры (шпинели) протекает при высокой температуре во время спекания, являющимся твердофазным процессом, и требует длительной термообработки. Поэтому все еще актуальным остается поиск новых методов синтеза ферритов с меньшей продолжительностью и энергозатратами.

Как известно, лимитирующей стадией твердофазных процессов является диффузия. Поэтому для ускорения скорости твердофазных процессов, помимо термического воздействия, в области технологии твердых материалов, в том числе ферритов в последние годы используют новые методы воздействия на смеси исходных веществ -

ультразвуком, сверхвысоким давлением, сверхвысокочастотным (СВЧ) или микроволновым излучением [3].

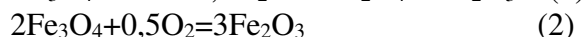
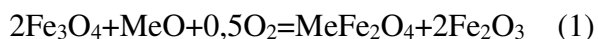
В данной работе представлены результаты исследования твердофазного синтеза ферритов металлов (Cu, Zn) из их оксидов и природного магнетита под воздействием СВЧ излучения.

В качестве исходных веществ для твердофазного синтеза ферритов кобальта и никеля были использованы оксид меди и цинка марки «ч», а также концентрат Дашкесанского магнетита Fe_3O_4 с содержанием железа 70.4 %. Синтез проводили на установке, сконструированной на базе микроволновой печи EM-G5593V (Panasonic) с объемом резонатора 25 л при варьировании мощности магнетрона 300-800 Вт с рабочей частотой 2450 МГц.

Синтез ферритов проводили по следующей методике: взятые в стехиометрических соотношениях оксиды металлов и магнетита в течение часа гомогенизировали перетиранием в форфоровой ступке с этиловым спиртом до полного высыхания. Затем полученную смесь помещали в кварцевый стакан и подвергали СВЧ обработке. Варьируя влияющие на реакцию параметры (мощность магнетрона и время реакции), определяли оптимальные условия реакции. При мощности магнетрона 800 Вт общее время реакции с промежуточным перетиранием составляло 10-15 минут. После первых 5-7 минут смесь доставали из печи, снова перетирали в ступке и подвергали дальнейшей микроволновой обработке.

Рентгенофазовый анализ (РФА) полученных ферритов был проведен на автоматическом дифрактометре «D 2Phazer» фирмы Bruker. Размеры и формы микрокристаллитов синтезированных образцов ферритов были исследованы на электронном микроскопе высокого расширения JSM – 6460LV (РЭМ).

В случае использования в твердофазном синтезе ферритов в качестве прекурсора-магнетита, формирование двойных оксидов со структурой шпинели ($MeFeO$) в окислительной атмосфере, может быть представлено следующими стехиометрическими уравнениями:



Согласно приведенным стехиометрическим уравнениям реакций, протекание реакций ферритизации предполагается по параллельно-последовательной схеме, включающей маршрут (2) промежуточного окисления магнетита с вероятным образованием нестабильного в условиях реакции меггамита (γ - Fe_2O_3) и более устойчивого гематита

(α -

Fe_2O_3) с последующим превращением его в феррит (маршрут 3).

Согласно данным РФА образцов, (на приведенных примерах ферритов Cu и Zn), термическая обработка которых проводилась при помощи магнетрона мощностью 200-400ватт и экспозиции 10-15мин., в их составе помимо фаз соответствующей феррошпинели, наличествуют фазы Fe_2O_3 и оксидов–металлов модификаторов. С повышением мощности СВЧ излучения до 800 ватт и времени выдержки образцов в резонаторе печи до 15 мин., установлено образование только однородных образцов ферритов. Слабое диффузионное рассеяние на малых углах свидетельствует о присутствии в синтезируемых образцах наряду с кристаллическими фазами небольшого количества соединений в рентгеноаморфном состоянии.

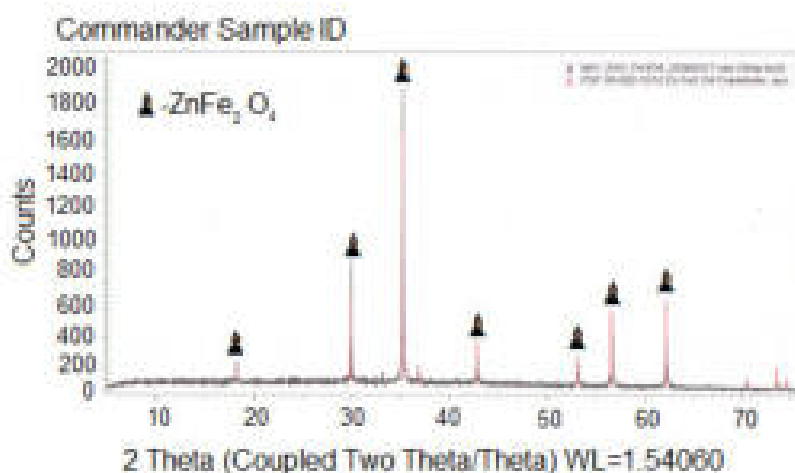


Рис. 1. Дифрактограмма образца (ZnO+магнетит) после воздействия СВЧ излучения 800 Вт, время экспозиции 15 мин.

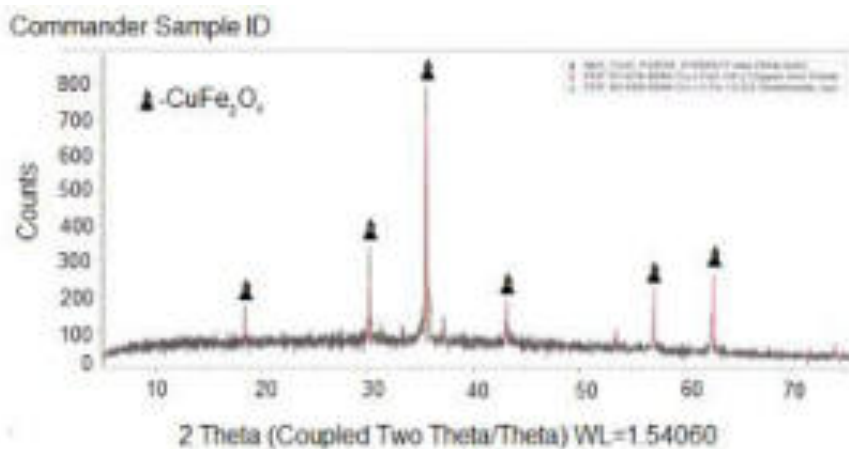


Рис. 2. Дифрактограмма образца (CuO+магнетит) после воздействия СВЧ излучения, время экспозиции 15 мин.

Из сравнения дифрактограмм исследуемых образцов с данными базы Powder Diffraction File (PDF) следует, что синтезированные в приведенных условиях образцы соответствуют фазе ферритов со структурой шпинели [4].

Сопоставление экспериментальных данных РФА и РЭМ позволяет отметить факт наблюдаемого максимального приращения выхода ферритов при варьировании мощности микроволнового излучения в области 400 -600 ватт и времени экспозиции в поле СВЧ 10 -15 мин., при одновременном росте размеров частиц MeFe_2O_4 , что свидетельствует об образовании феррошпинели, вследствие роста частиц на основе зародышей шпинельной фазы, образовавшейся под воздействием излучения мощностью 400 ватт. Дальнейшее увеличение мощности и времени воздействия СВЧ излучения к формированию новых зародышей кристаллизации шпинельной фазы, по-видимому, не приводит.

Выявлены оптимальные условия микроволнового твердофазного синтеза CuFe_2O_4 и ZnFe_2O_4 в окислительной атмосфере. Установлена возможность практически однородного формирования целевых продуктов со структурой феррошпинели с выходом, приемлемым для практической реализации.

Литература

1. Левин Б.Е., Третьяков Ю.Д., Летюк Л.М. Физико-химические основы получения, свойства и применение ферритов. М.: Metallurgy, 1979, 470 с.
2. Прокофьев В.Ю., Гордина Н.Е. Некоторые закономерности механохимических взаимодействий в оксидных порошках. // Стекло и керамика. 2014. № 1. С. 11-16.
3. Jumeri F.A., Lim H.N., Ariffin S.N., Huang N.M., Teo P.S., Fa-tin S.O., Chia C.H., Harrison I. Microwave synthesis of magnetically separable ZnFe_2O_4 -reduced graphene oxide for waste water treatment // Cer. Intern. 2014. V. 40. P. 7057-7065.
4. Абызов А.М. Рентгенодифракционный анализ поликристаллических веществ на минидифрактометре «ДИФРЕЙ». Учебное пособие./ А.М. Абызов – СПб:СПб ГТИ (ТУ), 2008 – 95с.

**НИЗКОДОЗИРУЕМЫЕ ИНГИБИТОРЫ ГИДРАТООБРАЗОВАНИЯ С
АНТИКОРРОЗИОННЫМ И БАКТЕРИЦИДНЫМ ДЕЙСТВИЕМ**
Шахмаев Р.Н., Сунагатуллина А.Ш., Зорин В.В.
**LOW DOSAGE HYDRATE INHIBITORS WITH ANTICORROSIVE AND
BACTERICIDAL ACTION**

Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа
E-mail: biochem@rusoil.net

Образование газогидратных отложений является одной из важнейших проблем при транспортировке и добыче углеводородов в условиях пониженных температур и (или) повышенного давления [1]. Газогидратные пробки блокируют скважины, технологические линии и даже магистральные трубопроводы, часто являясь причиной аварийных ситуаций и значительных экономических потерь. Традиционные ингибиторы термодинамического действия (метанол и гликоли) предотвращают гидратообразование лишь при высоких концентрациях, что существенно удорожает добычу и транспортировку углеводородов и создает серьезные экологические проблемы. В последние два десятилетия крупнейшими западными нефтяными и химическими компаниями успешно разрабатываются и внедряются низкодозируемые ингибиторы гидратообразования [Low dosage hydrate inhibitors (LDHIs)], позволяющие существенно сократить капитальные вложения и операционные издержки при строительстве и эксплуатации нефте- и газотранспортных систем [2]. Два основных типа LDHIs – кинетические ингибиторы гидратообразования [kinetic hydrate inhibitors (KHIs)] и антиагломеранты [antiagglomerants (AAs)] эффективно работают при концентрациях 0.1-1%, в то время как для традиционных ингибиторов термодинамического действия требуются концентрации не ниже 20-50% [3].

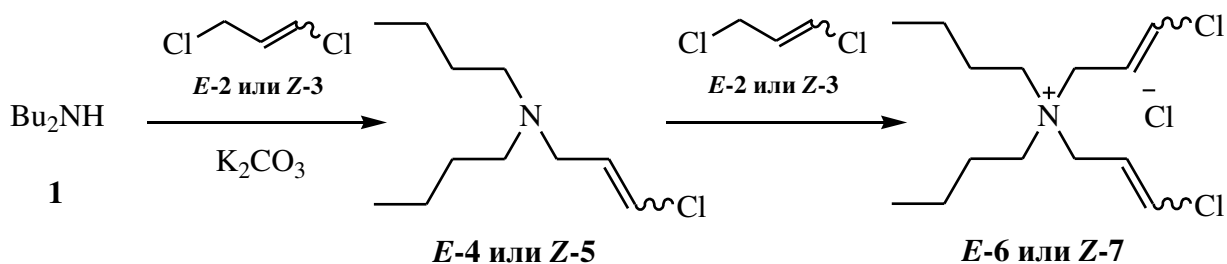
Для предотвращения гидратообразования при транспортировке нефти и газа все большее распространение получают антиагломеранты (AAs), выгодно отличающиеся от KHIs более высокой эффективностью при очень низких рабочих концентрациях (0.1-0.3%) [2]. AAs не препятствуют формированию газогидратных частиц, но предотвращают их агломерацию и аккумуляцию в большие гидратные массы, способные к закупорке скважин и трубопроводов. Основным коммерческим классом AAs являются четвертичные аммонийные соли, содержащие два или более C4-C6 алкильных фрагмента. Уменьшение или увеличение цепи алкильных заместителей ведет к практически полной потере противогидратной активности [2].

В последние годы в нефтепромышленной химии наблюдается отчетливый тренд по созданию реагентов комплексного действия, что ведет к существенному снижению

операционных издержек в нефтегазодобывающей отрасли. Более того замена группы реагентов одним часто приводит к рентабельности использования более дорогостоящих, но вместе с тем более экологичных реагентов.

Нами исследована возможность создания низкодозируемых ингибиторов гидратообразования (антиагломерантов) с повышенными антикоррозионными и бактерицидными свойствами на основе кватернизации дибутиламина (**1**) (*E*)- и (*Z*)-изомерами 1,3-дихлорпропена (**2** и **3**). Известно, что соединения с 3-хлорпроп-2-енильным фрагментом обладают ярко выраженным антикоррозионным и бактерицидным действием [4]. Таким образом, наличие в продуктах кватернизации оптимальных для предотвращения агломерации газогидратов C4-алкильных групп и 3-хлорпроп-2-енильных фрагментов может обеспечить одновременно противогидратную, антикоррозионную и бактерицидную активность.

С целью выделения и спектральной идентификации промежуточного третичного амина кватернизацию дибутиламина (**1**) проводили в две стадии. При алкилировании амина **1** эквивалентным количеством (*E*)-1,3-дихлорпропена (**2**) в кипящем ацетонитриле в присутствии K_2CO_3 с хорошим выходом образуется *N*-бутил-*N*-[(2*E*)-3-хлорпроп-2-ен-1-ил]бутан-1-амин (**4**). Повторное алкилирование третичного амина **4** еще одним эквивалентом (*E*)-1,3-дихлорпропена (**2**) приводит к целевой аммониевой соли **6** с выходом 77%.



Кватернизацией дибутиламина (**1**) (*Z*)-1,3-дихлорпропеном (**3**) с аналогичным выходом получен *N,N*-дибутил-*N,N*-бис[(2*Z*)-3-хлорпроп-2-ен-1-ил]аммоний хлорид (**7**).

Алкилирование дибутиламина (**1**) изомерами 1,3-дихлорпропена протекает без аллильной перегруппировки и с полным сохранением конфигурации хлорвинильного фрагмента. С целью упрощения проведения спектрометрических исследований в качестве исходных соединений использовались стереохимически чистые изомеры 1,3-

дихлорпропена, однако на практике целесообразнее использовать их промышленную смесь – дешевый побочный продукт производства аллилхлорида.

Испытания полученных четвертичных солей с использованием методов качающихся ячеек [5], определения массы кристалла ТГФ-гидрата [6], гравиметрического [7] и микробиологического дискового метода [8] показали высокую противогидратную активность (сравнимую с активностью тетрапентиламмонийбромидом), хорошую степень защиты от коррозии (92-95 %) и высокую бактерицидную активность по отношению к штаммам *Bacillus subtilis*, *Pseudomonas aureofaciens* и *Micrococcus sp.* при концентрации 0.5 %.

Таким образом, полученные четвертичные аммониевые соли **6** и **7** могут одновременно эффективно функционировать в качестве низкодозируемых ингибиторов гидратообразования, ингибиторов коррозии и бактерицидов.

Литература

1. Истомин В.А., Квон В.Г. Предупреждение и ликвидация газовых гидратов в системах добычи газа. – М.: ООО «ИРЦ Газпром», 2004. – 508 с.
2. Kelland M.A. History of the Development of Low Dosage Hydrate Inhibitors // *Energy Fuels*. – 2006. – V. 20. – P. 825-847.
3. Perrin A., Musa O.M., Steed J.W. The chemistry of low dosage clathrate hydrate inhibitors // *Chem. Soc. Rev.* – 2013. – V. 42. – P. 1996-2015.
4. Пат. RU 2449809 Дезинфицирующее средство / Бикбулатов И.Х., Даминев Р.Р., Исламутдинова А.А. // 2012.
5. Makogon T.Y., Larsen R., Knight C.A., Sloan E.D., Jr. Melt growth of tetrahydrofuran clathrate hydrate and its inhibition: method and first results // *J. Crystal Growth*. – 1997. – V. 179. – P. 258-262.
6. Пат. US 5460728 Method for inhibiting the plugging of conduits by gas hydrates / Klomp U.C., Kruka V.R., Reijnhart R., Weisenborn A.J. // 1995.
7. Черепашкин С.Е., Латыпов О.Р., Кравцов В.В. Методы исследования коррозии оборудования нефтегазового комплекса. – Уфа: ООО «Монография», 2016. – 104 с.
8. Теппер Е.З., Шильникова В.К., Переверзева Г.И. Практикум по микробиологии: Учебное пособие для вузов. – М.: Дрофа, 2004. – 256 с.

**СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНЫЙ КАТАЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ
МАКРОДИОЛИДОВ, СОДЕРЖАЩИХ 1Z,5Z-ДИЕНОВЫЙ ФРАГМЕНТ**
Исламов И.И., Хусайнова Э.М., Дьяконов В.А., Джемилев У.М.
STEREOSELECTIVE CATALYTIC SYNTHESIS OF MACRODIOLIDES
CONTAINING A 1Z,5Z-DIENE MOIETY

Институт нефтехимии и катализа РАН, Уфа, Россия

E-mail: iislamovi@gmail.com

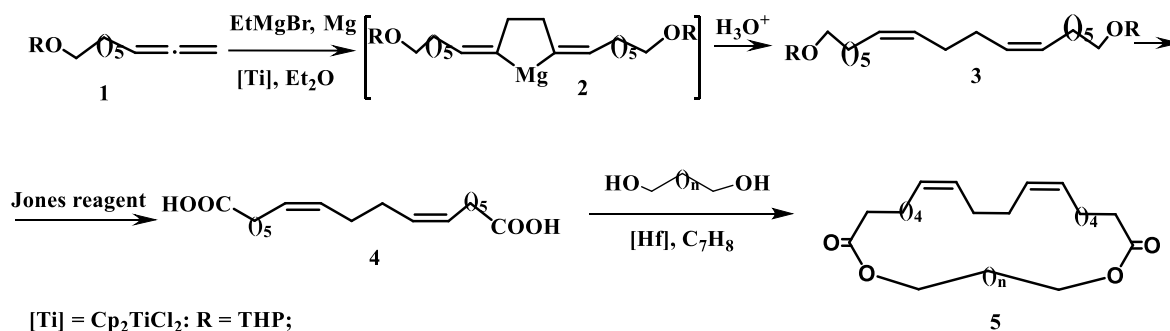
Неуклонно возрастающий интерес к полифункциональным макрокарбоциклам обусловлен, проявляемым данным классом соединений, широким спектром полезных свойств. Так, макрокарбоциклы находят применение в качестве высокосортных душистых веществ, феромонов, экстрагентов, ионофоров и высокоэффективных лекарственных препаратов [1,2].

Особый интерес и практическую ценность представляют макроциклические моно- и дилактоны, содержащие в своей структуре кратные углерод-углеродные связи, а также гетероатомы, которые проявляют высокую противоопухолевую, противовирусную, антибактериальную и фунгицидную активности [3,4].

В большинстве случаев указанные соединения выделяют из природных объектов, синтезируют биотехнологическими методами или проводят многостадийный синтез. Поэтому разработка новых оригинальных методов синтеза макролидов и изучение их свойств является важной и актуальной задачей.

В представленной работе приведен пример синтеза ранее неописанных макроциклических дилактонов – макродиолидов, содержащих в своей структуре 1Z,5Z-диеновые фрагменты, перспективных в качестве противоопухолевых и антибактериальных препаратов.

Схема 1. Синтез макродиолидов, содержащих 1Z,5Z-диеновый фрагмент



[Ti] = Cp₂TiCl₂; R = THP;

[Hf] = Hf(OTf)₄; n = 3-6.

Показано, что гомо-цикломагнирование [5] 2-(7,8-нонадиен-1-илокси)тетрагидропирана **1** с помощью EtMgBr катализируемое Cr_2TiCl_2 приводит к образованию магнезациклопентана **2**. Кислотный гидролиз образующегося *in situ* магнезациклопентана **2** дает 1,18-бис-тетрагидропиранил-7Z,11Z-диен-1,18-диол **3** с выходом 79%. Окисление соединения **3** с помощью реактива Джонса приводит к (7Z,11Z)-октадека-7,11-диендикарбоновой кислоте **4** с выходом 56 % (Схема 1). На завершающем этапе синтеза, каталитической межмолекулярной циклоконденсацией [6] кислоты **4** с α,ω -диолами получены целевые макродиолиды **5** с выходами более 71% (Схема 1).

Таким образом, нами разработан метод синтеза уникальных макроциклических дилактонов, содержащих в своей структуре 1Z,5Z-диеновый фрагмент, перспективных в качестве основы при разработке современных противоопухолевых, антибактериальных, противомаларийных и противовирусных препаратов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (Проект № 17-73-00136).

Литература

1. E. M. Driggers, S. P. Hale, J. Lee, N. K. Terrett. Nature Reviews Drug Discovery. 2008. Vol. 7. P. 608–624.
2. A. K. Yudin. Chem. Sci. 2015. Vol. 6. P. 30-49.
3. J. Vercruysse, R. S. Rew. Macrocyclic lactones in antiparasitic therapy. CABI, 2002. 412 p.
4. T. Janecki. Natural Lactones and Lactams: Synthesis, Occurrence and Biological Activity. John Wiley & Sons, 2013. 392 p.
5. V. A. D'yakonov, A. A. Makarov, E. Kh. Makarova, U. M. Dzhemilev. Tetrahedron. 2013. Vol. 69. P. 8516–8526.
6. M. de Léséleuc, S. K. Collins. Chem. Commun. 2015. Vol. 51. P. 10471-10474.

**ОЛИГОМЕРИЗАЦИЯ АМИЛЕНОВ НА МИКРО- И МИКРО-МЕЗО-
МАКРОПОРИСТОМ ЦЕОЛИТЕ Y**
**Серебренников Д.В.^{1,2}, Бубеннов С.В.¹, Хазипова А.Н.¹, Бадикова А.Д.², Григорьева
Н.Г.¹**

**OLIGOMERIZATION OF AMYLENES ON MICRO- AND MICRO-MESO-
MACROPOUROUS ZEOLITE Y**

¹ ФГБУН Институт нефтехимии и катализа РАН, Уфа

E-mail: d25c25@yandex.ru

² ФГБОУ ВО Башкирский государственный университет, Уфа

Олигомеры амиленов, прежде всего димеры и тримеры, это высокооктановые компоненты бензинового и дизельного топлив. Кроме того, продукты димеризации изопентенов находят применение в качестве присадок, растворителей, пластификаторов, фармацевтических препаратов, парфюмерных основ, красителей, смол, детергентов, депрессантов для снижения температуры замерзания [1].

Наиболее распространенными промышленными катализаторами олигомеризации низших олефинов являются силикафосфатные [2], имеющие серьезные недостатки: короткий срок службы, коррозия оборудования, сложности при удалении катализатора из реактора и его утилизации. Были разработаны более удобные в эксплуатации катализаторы олигомеризации низших олефинов на основе цеолита ZSM-5 (процесс MOGD фирмы Mobil Oil). К сожалению, цеолитные катализаторы быстро дезактивируются, вследствие пространственных затруднений, создаваемых кристаллической решеткой цеолитов для перемещения молекул олигомеров и блокировки цеолитных микропор.

В последние годы активно развиваются методы синтеза микро-мезопористых цеолитов, позволяющих уменьшить диффузионные затруднения [3].

.С целью разработки гетерогенно-каталитических способов олигомеризации фракции олефинов C₅ изучены каталитические свойства микро- и микро-мезо-макропористых цеолитных катализаторов в указанной реакции.

В работе использовали фракцию углеводородов C₅, полученную из ОАО "Синтез-каучук" (г. Стерлитамак). В качестве катализаторов исследовали микропористый цеолит H-Y (соотношение SiO₂/Al₂O₃=4,9) и микро-мезо-макропористый гранулированный цеолит H-Y-ммм (SiO₂/Al₂O₃ =8).

Образцы катализаторов охарактеризованы при помощи рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа, адсорбционных методов, термопрограммируемой десорбции аммиака, низкотемпературной адсорбции азота, ртутной порометрии, ИК-спектроскопии с использованием низкотемпературной адсорбции молекулы-зонда CO.

Олигомеризацию осуществляли в непрерывно вращающихся автоклавах, в интервале температур 60-200°C без растворителей. Массовое содержание цеолитного катализатора составляло 10-30%.

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

Сравнение каталитического действия цеолитов H γ -mmm и H γ показывает, что по активности последний уступает микро-мезопористому образцу. Высокая активность цеолита H γ -mmm обусловлена наличием в нем развитой системы мезопор, обеспечивающей эффективный транспорт молекул реагентов к каталитически активным центрам и обратную диффузию продуктов реакции. В составе олигомеров, полученных на цеолит H- γ , около 90% приходится на долю димеров пентенов - деценов. Использование в олигомеризации олефинов C $_5$ катализатора H γ -mmm привело к получению олигомеров с более широким молекулярно-массовым распределением (степень олигомеризации $n = 2-5$). Селективность образования димеров на цеолите H γ -mmm составляет 70-85%.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Совета по грантам Президента РФ для молодых ученых и аспирантов, проект №СП-2137.2018.1. Структурные исследования проведены в Центре коллективного пользования “Агидель” при Институте нефтехимии и катализа РАН.

Литература

1. Ceska J., Zilkova N., Nachtigall P. Industrial Studies in Surface Science and Catalysis. 2005. Vol. 158. P.1201-1212.
2. Ipatieff V.N. Industrial and Engineering Chemistry. 1935. Vol. 27. № 9. P. 1067-1069.
3. Bertrand-Drira C, Cheng X., Cacciaguerra T., Trens P., Melinte G., Ersen O., Minoux D., Finiels A., Fajula F., Gerardin C. Microporous and Mesoporous Materials. 2015. Vol. 213. P. 142-149.

**ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ МАЛОТОННАЖНОЙ ХИМИИ
В РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**
Лядов А.С., Петрухина Н.Н., Максимов А.Л.
**PERSPECTIVES OF DEVELOPMENT OF FINE CHEMICALS INDUSTRY
IN RUSSIAN FEDERATION**

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

E-mail: lyadov@ips.ac.ru

По данным Минпромторга РФ на долю малотоннажной химической продукции приходится не более 10% общего объема производства химической продукции (среднегодовой оборот рынка мало- и среднетоннажной химической продукции составил около 300 млрд. рублей в период с 2014 по 2016 годы), при этом импортозависимость по многим стратегически важным продуктам доходит до 100% [1]. По оценке НИИТЭХИМ [2] доля малотоннажной химии в химическом производстве РФ не превышает 5%, в то время как в Евросоюзе этот показатель составил 28%. В соответствии с Планом мероприятий («дорожная карта») по развитию производства малотоннажной химии в Российской Федерации на период до 2030 года были выделены следующие группы веществ, для которых предусматривается сокращение импорта и рост внутреннего производства [3]: высокотехнологичные полимеры, пластики и каучуки специального назначения, строительные добавки, ПАВ, дезинфицирующие вещества, клеи и герметики, химические вещества для пищевых добавок, химические вещества для кормовых добавок, вещества для водоподготовки, пигменты, прочие добавки для лакокрасочных материалов, пламегасители (антипирены), антиоксиданты, вещества для электроники, катализаторы, инициаторы, ингибиторы (кроме ингибиторов коррозии), добавки для пластиков и каучуков, специальные лубриканты и технические жидкости, вещества для нефтедобычи и нефте- и нефтепродуктотранспорта, вещества для производства бумаги, вещества для горного дела, вещества для производства текстиля, ингибиторы коррозии, присадки к топливам и смазочным материалам, химические средства защиты растений, вещества для косметики, вещества для создания изображений, химические реактивы и растворители. Реализации этого плана позволит сократить долю экспорта на 13%, а промышленность будет производить малотоннажной химической продукции на 1,5 млрд. долларов США.

Предложенная Правительством дорожная карта включает пункт по опережающему развитию технологий, для реализации которого необходимо будет решать ряд задач связанных с:

1. оптимальным выбором приемлемого по стоимости, доступности и качеству сырья;

2. оптимальным выбором химических стадий переработки сырья, обеспечивающих высокую селективность и минимальное образование побочных продуктов, требующих дополнительных затрат для их переработки или безопасного сброса в окружающую среду;
3. минимизацией энергетических затрат, путём правильного выбора химических стадий, оптимизации параметров работы реакционных узлов и стадий разделения, выделения и очистки продуктов реакции;
4. использованием более эффективных стадий разделения, выделения и очистки продуктов реакции, включая процессы мембранного разделения, промышленной хроматографии и др.
5. созданием новых катализаторов, обладающих высокой активностью и обеспечивающих высокую селективность образования целевого продукта в течение длительного периода работы (до нескольких лет).

Также при развитии производства продукции малотоннажной химии следует создавать и внедрять технологии конверсии побочных продуктов нефтепереработки и промышленности по переработки углеродсодержащего сырья в высокомаржинальные продукты, ориентированных на локальных потребителей. К данному направлению следует отнести переработку попутного нефтяного газа, нефтезаводских газов, нефтешламов, отходов сельского хозяйства и деревообрабатывающей промышленности. Это позволит повысить экономическую и энергетическую эффективность создаваемых производств.

В докладе будут представлены примеры производств малотоннажных продуктов, которые были созданы или планируются к созданию на территории РФ.

Работа подготовлена по результатам проекта, выполненного при финансовой поддержке Минобрнауки России, уникальный идентификатор проекта RFMEFI60117X0014.

Литература

1. Об утверждении плана по развитию производства малотоннажной химии: [Электронный ресурс]. URL: <http://government.ru/docs/30694/>. (Дата обращения: 05.06.2018).
2. Д.Н. Клепиков, Н.В. Выголов, Л.В. Ильиных // Вестник химической промышленности. 2016. 05 (№92). С. 18.
3. Распоряжение Правительства РФ от 15 декабря 2017 года №2834-р

3-(ПИПЕРИДИНОМЕТОКСИМЕТИЛ)НОРБОРН-5-ЕН В КАЧЕСТВЕ АНТИМИКРОБНОГО СОЕДИНЕНИЯ

Мамедбейли Э.Г.¹, Гаджиева Г.Э.¹, Исмаилова С.В.¹, Ибрагимли С.И.², Джафаров
И.А.³, Джафарова Н.А.⁴

3-(PIPERIDINOMETHEXIMETHYL)NORBORN-5-EN AS ANTIMICROBIAL COMPOUNDS

¹Институт нефтехимических процессов НАН Азербайджана, г. Баку

E-mail: gulsum.mete@mail.ru

²Гянджинский государственный университет, г. Гянджа

³Азербайджанский государственный педагогический университет, г. Баку

⁴Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности, г. Баку

Известно, что реакция Манниха является одним из удобных, простых и экологически чистых методов получения биологически активных оснований Манниха, находящих применение в различных сферах медицины в качестве фармакологических препаратов. В связи с этим получение новых оснований Манниха и поиск областей их применения является актуальной задачей современного органического синтеза в тандеме с фармакологией.

В представленной работе нами был осуществлен синтез 3-(пиперидинометоксиметил)норборн-5-ена на основе трехкомпонентной реакции Манниха с участием норборненилметанола (предварительно синтезированного реакцией диенового синтеза циклопентадиена с аллиловым спиртом), формальдегида и пиперидина. Изучена биологическая активность синтезированного соединения в отношении различных микроорганизмов, таких как золотистый стафилококк (грамм-положительные бактерии), кишечная палочка, *Klebsiella pneumoniae* (грамм-отрицательные бактерии), а также дрожжеподобные грибы рода Кандида. Исследования проводились методом серийных разведений. Время экспозиции составило 5–60 минут.

Результаты осуществленных исследований показывают, что синтезированный аддукт эффективно подавляет рост вышеуказанных микроорганизмов в течение небольшого времени по сравнению с известными и широко используемыми в медицинской практике контрольными препаратами (этанол, риванол, фурацилин и др.). Для наглядной иллюстрации биоактивности синтезированного соединения приводится график зависимости времени экспозиции от концентрации исследуемого вещества (кривая 1) в сравнении с контрольным препаратом (кривая 2) в отношении кишечной палочки (рис. 1). Как видно из графика, синтезированное соединение проявляет более ярко выраженную активность в отношении кишечной палочки, чем контрольный препарат.

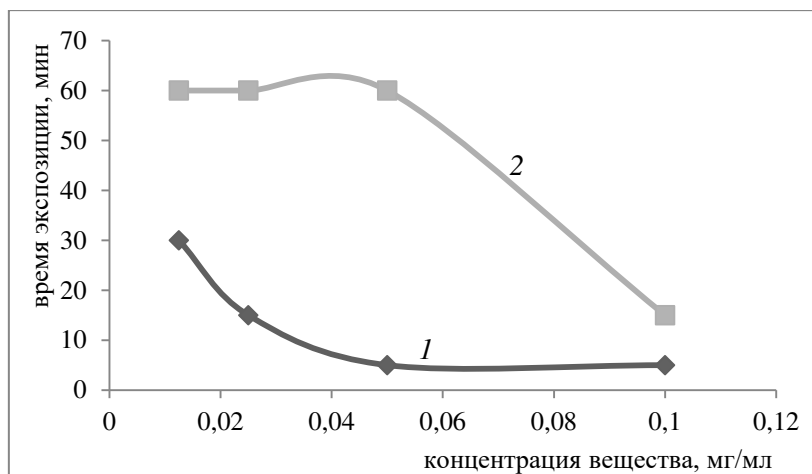


Рис. 1. График зависимости времени экспозиции от концентрации соединения.

Также по отношению некоторых выше указанных бактерий и грибов были определены минимальная ингибирующая концентрация (МИК) и минимальная бактерицидная концентрация (МБК). В качестве питательной среды для бактерий использовали мясо-пептидный бульон, а для грибов – сладкий бульон. Был применен метод разведений, время инкубации составило одни сутки. МИК и МБК для золотистого стафилококка составили по 0.0025%; для кишечной палочки МИК – 0.005%, МБК – 0.00125%; для грибов рода Кандида каждая по 0.0025%.

Как следствие полученных результатов, синтезированный 3-(пиперидинометоксиметил)норборн-5-ен возможно использовать в качестве антимикробной присадки в маслах и топливах, а также в медицине как антимикробный препарат.

**СЕЛЕКТИВНОЕ ГИДРИРОВАНИЕ АЦЕТИЛЕНА НА ПАЛЛАДИЙ-
МАРГАНЦЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ****Мельников Д.П., Савельева Е.В., Стыценко В.Д.****SELECTIVE HYDROGENATION OF ACETYLENE OVER PALLADIUM-
MANGANESE CATALYSTS***Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина,
Москва**E-mail: melnikov.dp@mail.ru*

Этилен является одним из основных мономеров нефтехимии. В этан-этиленовых фракциях, получаемых пиролизом углеводородного сырья, содержится 0,5-2,0% об. ацетилена, который является ядом для катализаторов полимеризации и поэтому удаляется путем селективного гидрирования. В настоящее время в промышленности наиболее распространены катализаторы Pd-Ag/Al₂O₃ [1].

Разработаны Pd-Mn/Al₂O₃ катализаторы селективного гидрирования ацетилена. Формирование биметаллических катализаторов путем разложения комплексов марганца исследовано методом масс-спектрометрии. Полученные катализаторы изучены методами физической адсорбции азота, хемосорбции водорода, этилена и ацетилена, термопрограммированной десорбции H₂, растровой и просвечивающей электронной микроскопии. Найдено, что размер Pd-Mn частиц составляет 10-15 нм. Хемосорбция H₂ на 1 г катализатора составляет 0.0582 см³/г и площадь Pd 0,246 м²/г. Установлено, что при обработке Pd-Mn катализаторов водородом при 300-350 °С прочно адсорбированная форма H₂ практически отсутствует, что обеспечивает повышенную селективность катализатора при гидрировании.

Гидрирование ацетилена в смеси с этиленом исследовали при атмосферном давлении и температуре 30-50 °С в проточной установке с хроматографическим и масс-спектрометрическим анализом реакционной смеси. Обнаружена постоянная селективность по этилену до 70% конверсии C₂H₂, что указывает на параллельную схему образования этилена и этана из частично гидрированной формы ацетилена. Охарактеризованы кинетические параметры гидрирования: порядок по ацетилену близок к 0 и энергия активации 53 кДж/моль. Показано, что активность Pd-Mn катализаторов ~ на 50% выше, чем Pd-Ag, а их селективность – приблизительно 75% при конверсии 95%.

Литература

1. Ertl G., Knözinger H., Schüth F., Weitkamp J.// Handbook of Heterogeneous Catalysis. V. 5. VCH. Weinheim. Germany. 1997.

ОКИСЛЕНИЕ Н-ГЕПТАНА НА СФЕРИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРАХ**СОСТАВА: $\text{TiO}_2\text{-SO}_2\text{-NiO}$, $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$, $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$** **Рогачева А.О.¹, Бричков А.С.¹, Ларина Т.В.², Паукштис Е.А.^{1,2}, Козик В.В.¹****OXIDATION OF N-HEPTANE ON SPHERICAL CATALYSTS OF THE****COMPOSITION: $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-NiO}$, $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$, $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$** ¹ *Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск**E-mail: Roga4eva1015@yandex.ru*² *Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск*

Как известно, запасы природного и нефтяного газов огромны. В этой связи процессы переработки этих газов имеет актуальное значение с целью получения ценных химических продуктов. Одним из перспективных направлений переработки углеводородного сырья является его каталитическое окисление [1, 2]. Это приводит к снижению количества сжигаемых углеводородных газов в факельных установках и соответственно уменьшению количества вредных выбросов в окружающую атмосферу. С целью увеличения активности конверсии углеводородов немаловажной задачей является усовершенствование катализаторов. Одним из направлений для решения этой проблемы является использование катализаторов различных форм. Переход от цилиндрических форм к сферическим позволяет улучшить технологические параметры реакторов [3], увеличить степень использования поверхности катализатора и, тем самым, уменьшить удельное количество катализатора.

В представленной работе были изучены физико-химические свойства сферических материалов: $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-NiO}$, $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$ и $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ и оценена их каталитическая активность в модельной реакции окисления н-гептана.

Методика приготовления состояла из нескольких стадий. Первая заключалась в подготовке сферической подложки, путем сорбции полимерным материалом ионов Ni^{2+} , Co^{2+} и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ из водных растворов. Второй этап заключался в приготовлении агрегативно устойчивого золя на основе тетрабутоксититана, тетраэтоксисилана, дистиллированной воды и соляной кислоты и его нанесения на подложку. Сорбент находился в золе в течение 12 ч. После чего сферический материал сушили при 80 °С в течение 60 мин и ступенчато прокачивали при 100 °С, 150 °С и 250 °С в течение 30 минут при каждой температуре и далее при 500 °С в течение 60 минут.

Электронное состояние d-элементов, входящих в состав сферических материалов, исследовали методом электронной спектроскопии диффузионного отражения (ЭСДО). Спектры ЭСДО всех образцов регистрировали на спектрофотометре UV-2501 PC фирмы «Shimadzu» с приставкой диффузного отражения ISR-240 A относительно BaSO_4 в диапазоне длин волн 190-900 нм (11 000-54 000 cm^{-1}). Конечные

спектры ЭСДО представляли в координатах: функция Кубелки-Мунка – волновое число. Морфологию поверхности сферических образцов анализировали на микроскопе Carl Zeiss NVision 40 при ускоряющих напряжениях 1 – 30 кВ с использованием детекторов вторичных и обратно-рассеянных электронов. Каталитическую активность образцов $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-NiO}$, $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$ и $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ измеряли в модельной реакции дожига углеводородов (окисление н-гептана). Для проведения реакции использовали каталитическую установку проточного типа с использованием кварцевого трубчатого реактора с внутренним диаметром 4 мм. Состав исходной реакционной смеси $\text{C}_7\%:\text{O}_2\%=1:25$, скорость подачи сырья 4,5 л/час, размер сфер 0,2-0,5 мм, навеска катализатора составляла 0,2 г. Качественный и количественный анализ исходной смеси и продуктов окисления н-гептана проводили на ИК-фурье-спектрометре фирмы «Shimadzu» FTIR-8300.

Результаты микроскопии (рис. 1) показали, что полученные материалы имеют слоистую структуру, внутренняя часть сферического образца заполнена оксидом d-металла, а внешний каркас представлен оксидным слоем TiO_2 .



Рис. 1. Микрофотография для образца $\text{TiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$

На спектрах ЭСДО (рис. 2) видно, что для всех образцов в области выше $27\,000\text{ см}^{-1}$ наблюдается поглощение и можно выделить край фундаментального поглощения ($28\,000\text{-}32\,000\text{ см}^{-1}$), соответствующий ширине запрещенной зоны TiO_2 . На спектре ЭСДО для образца $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-NiO}$ (рис. 2а) наблюдается полоса поглощения около $14\,000\text{ см}^{-1}$, что соответствует катионам Ni^{2+} в октаэдрической кислородной координации, стабилизированным в виде NiO . Полоса поглощения около $15\,000\text{ см}^{-1}$ для образца $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ (рис. 2б) соответствует катионам Co^{2+} в тетраэдрической кислородной координации и, соответствует, вероятно, фазе Co_3O_4 . Для образца $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ (рис. 2в) наблюдается полоса поглощения около $16\,400\text{ см}^{-1}$, относящаяся к

катионам Cr^{3+} в октаэдрической кислородной координации и соответствует, вероятно, фазе Cr_2O_3 .

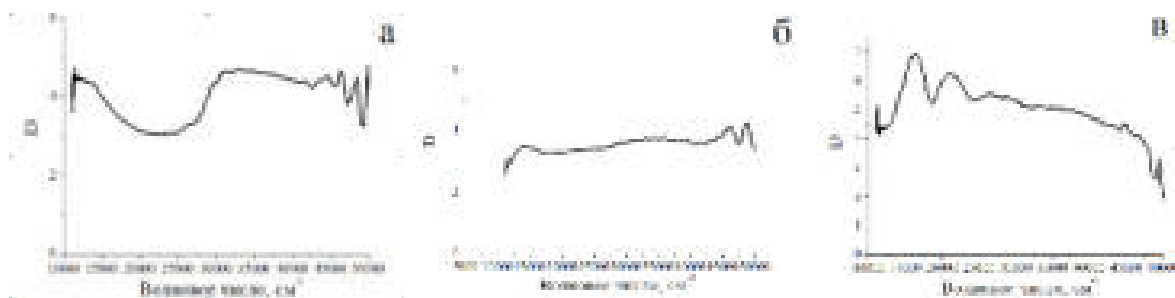
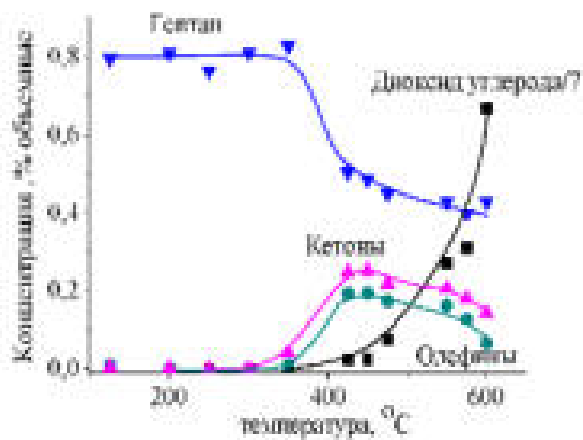


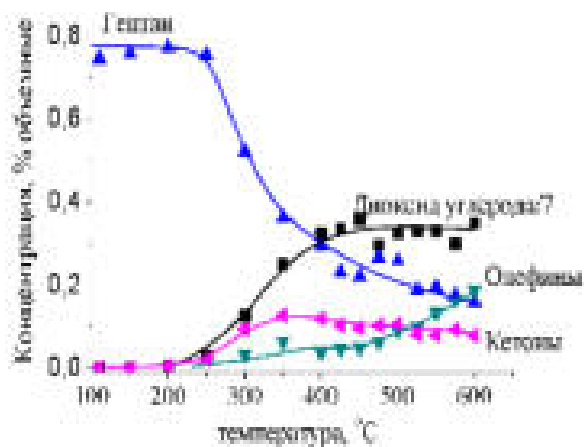
Рис. 3. Спектры ЭСДО для образцов:

а – $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-NiO}$, б – $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$, в – $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$

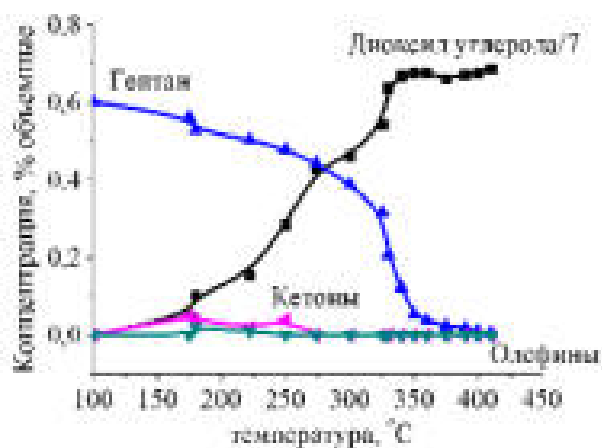
Результаты каталитических испытаний показали, что окисление н-гептана на образце $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-NiO}$ (рис. 3) начинается при $300\text{ }^\circ\text{C}$. При этом наблюдаются продукты парциального окисления: кетоны и α -олефины – до температуры $450\text{ }^\circ\text{C}$. При дальнейшем повышении температуры наблюдается глубокое окисление н-гептана. Конверсия н-гептана на $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-NiO}$ не превышает 50% .



(а)



(б)



(в)

Рис. 3. Зависимость концентрации гептана и продуктов окисления от температуры на образцах: а – $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-NiO}$, б – $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$, в – $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$

На образце $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$ окисление н-гептана начинается при температуре 250 °С. В области высоких температур 500-600 °С образуются продукты глубокого окисления н-гептана (CO_2) и продукты его крекинга (α -олефины). Конверсия н-гептана на $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$ составляет 80% при температуре 600°С (рис. 2).

Окисление н-гептана на образце $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ начинается при 145 °С. Селективность $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ к продуктам глубокого окисления – 100 %. Конверсия н-гептана достигает 100 % при температуре 400 °С (рис. 3).

Полученные образцы $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-NiO}$, $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$ в форме сфер обладают каталитической активностью в реакции глубокого и парциального окисления н-гептана и могут быть использованы для переработки углеводородного сырья. Образец $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ проявляет активность только в реакции глубокого окисления н-гептана.

Работа выполнена в рамках государственного задания №10.2281.2017/ПЧ.

Литература

1. Н.Я. Усачев, В.В. Харламов, Е.П. Беланова, Т.С. Старостина, И.М. Круковский. Рос. хим. ж. 2008. Том LII. № 4. С. 22-31.
2. С.И. Галанов, О.И. Сидорова, Е.А. Литвак, К.А. Косырева. Известия Томского политехнического университета. 2012. Том 320. № 3. С. 124-128.
3. В.Л. Гартман, А.В. Обысов, А.В. Дульнеев, С.В. Афанасьев. Катализ промышленности. 2012. № 3. С. 57-61.

**ПРОЦЕСС МЕТАТЕЗИСНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
ДИЦИКЛОПЕНТАДИЕНА В ПРИСУТСТВИИ ДВУХКОМПОНЕНТНОЙ
КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ВОЛЬФРАМА
Новикова А.С., Софронова О.В., Софронова И.А., Шарифуллин И.Г.
ACTIVITY OF MOLYBDENUM DISULFIDE NANOPARTICLES IN SLURRY
PHASE HYDROCRACKING**

*ПАО «Нижнекамскнефтехим», г. Нижнекамск,
E-mail: SofronovaOV@nknh.ru*

Особые возможности в области нефтехимического синтеза новых перспективных материалов открывает метатезисная полимеризация циклоолефинов [1, 2]. Одним из таких материалов является полимер дициклопентадиена (поли-ДЦПД) – термореактивный полимер с уникальными потребительскими свойствами, который достаточно хорошо зарекомендовал себя во многих отраслях народной промышленности. В том числе основным сегментом потребления полиДЦПД является отрасль автомобилестроения. Для получения деталей из полиДЦПД применяется метод РИМ-литья (реакционно-инжекционное формование) в закрытую форму, разработанный в конце 80-х годов прошлого столетия фирмами “Hercules Inc” и “BF Goodrich” и заключающийся в смешении равных частей компонента А, состоящего из системы мономер – активатор и компонента Б, состоящего из системы мономер – катализатор.

Вместе с тем, в России производство полиДЦПД, уже имеющего широкое применение в автомобилестроении, на сегодняшний день базируется исключительно на импортируемом сырье (Metton inc., USA и Telene S.A.S., France) [3]. В связи с этим с целью импортозамещения сырья в производстве деталей автомобиля актуальным является создание процесса получения компонентов А и Б для синтеза полиДЦПД, пригодных для метатезисной полимеризации, на базе собственного сырья ПАО «Нижнекамскнефтехим».

Для получения полидициклопентадиена применяли дициклопентадиен, выделенный на установке переработки фракции С5 – пиролиза производства ПАО «Нижнекамскнефтехим». Синтез каталитического комплекса для компонента Б проводили по разработанной в Научно-технологическом центре ПАО «Нижнекамскнефтехим» методике [4]. При его получении были выдержаны следующие мольные соотношения: Алкилфенол /Стабилизатор/Гексахлоридвольфрама=2/3/1. Готовый каталитический комплекс добавляли в определенном количестве в ДЦПД для получения компонента Б. Компонент А, содержащий активатор – триизобутилалюминий, при проведении настоящих исследований имел стабильный состав, подобранный таким образом, чтобы при смешении компонентов А и Б мольное

соотношение $A1 : W$ было равно 3,5. Исходя из допустимого времени проведения полимеризации при получении полиДЦПД методом реакционно-инжекционного формования, были выбраны мольные соотношения ДЦПД:W, равные 1500 и 3000.

В результате испытаний каталитической системы компонентов А и Б на установке формования получены детали из полиДЦПД. Проанализированы физико-механические свойства полиДЦПД в соответствии с ASTM D638, ASTM D 256. Сделан вывод о требуемой чистоте мономера, пригодного для реакции метатезисной полимеризации с раскрытием цикла ДЦПД. Установлено, что увеличение концентрации основного вещества в исходном мономере до 98 % мас. снижает расход катализатора на основе гексахлорида вольфрама на 75 %.

Литература

1. Маковецкий К.Л.//Итоги науки и техники. Химия и технология высокомолекулярных соединений, 1977, Т.9., С. 129.
2. Скрипачев А.В., Кораблев А.И., Ефимов В.А., Туров Б.С., Тюрина И.Д.//Химия и химическая технология, 2003, Том 46, Вып. 46, С. 17-21.
3. Электронный ресурс: [hp://www.napinfo.ru/reports/rynok-plastikov-v-rossii-v-2014-chast-](http://www.napinfo.ru/reports/rynok-plastikov-v-rossii-v-2014-chast-)
4. Шарифуллин И.Г., Ахметов И.Г., Кубанов К.М., Софронова О.В., Новикова А.С. //Пластические массы, 2016, №7-8, С. 19-23

**СИНТЕЗ п-КСИЛОЛА АЛКИЛИРОВАНИЕМ ТОЛУОЛА МЕТАНОЛОМ НА
СИЛИКОАЛЮМОФОСФАТЕ SAPO-11**

**Аглиуллин М.Р.¹, Хайруллина З.Р.², Файзуллин А.В.¹, Петров А.И.²,
Бадретдинова А.А.²**

**p-XYLENE SYNTHESIS BY TOLUENE ALKYLATION WITH METHANOL
OVER SAPO-11 SILICOALUMINOPHOSPHATE**

¹*Институт нефтехимии и катализа РАН, г. Уфа*

²*Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа*

E-mail: Maratradikovich@mail.ru

п-Ксилол традиционно получают риформингом бензина. Чтобы увеличить выход п-ксилола, проводят изомеризацию о- и м-ксилола. По мере того как полиэфир — основной конечный продукт переработки п-ксилола — вытеснял другие материалы в производстве волокон, пленок и пищевых контейнеров, объемы выпуска п-ксилола стали быстро расти. Поэтому появились технологии его производства из альтернативных видов сырья, например, диспропорционирование толуола на цеолитных катализаторах. Перспективным способом получения п-ксилола является и алкилирование толуола метанолом в присутствии цеолитных катализаторов [1]. Наиболее селективными в упомянутой выше реакции являются среднепористые силикоалюмофосфатные молекулярные сита SAPO-11 с одномерной канальной структурой и более слабыми кислотными центрами, чем в алюмосиликатах. Однако, вопросы, связанные с влиянием кислотности SAPO-11 на его активность и селективность в метилировании толуола, требуют дальнейшего изучения [2].

В данном сообщении приводятся результаты изучения процесса алкилирования толуола на образцах силикоалюмофосфата SAPO-11, которые были приготовлены гидротермальным синтезом по методике, описанной в [3], и отличались концентрацией кислотных центров.

Полученные материалы охарактеризованы с помощью рентгенофазового анализа, ВМУ ЯМР спектроскопии на ядрах ²⁷Al, ³¹P, ²⁹Si и термопрограммируемой десорбции аммиака. Каталитические эксперименты проводились в проточном изотермическом реакторе при 400°C, соотношении толуола к метанолу - 2:1 и объемной скорости подачи сырья 3 ч⁻¹.

Показано, что, варьируя кислотность образцов силикоалюмофосфата SAPO-11, можно при полной конверсии толуола достигнуть селективности образования п-ксилола более 60%.

Литература

1. Prakash A. M. et al. Microporous materials. 1996. Vol. 6. Pp. 89-97.
2. Zhu Z. et al. Microporous and mesoporous materials. 2006. Vol. 88. Pp. 16-21.
3. S.T. Wilson, B.M. Lok and E.M. Flanigen, US Patent 4310, 440 (1982).

СЫРЬЕ ДЛЯ НЕФТЯНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ НА БАЗЕ
ГИДРОКСИ-1,3-ДИОКСАЦИКЛОАЛКАНОВ

Михайлова Н.Н.¹, Злотский С.С.¹, Богомазова А.А.²

RAW MATERIAL FOR THE OIL INDUSTRY ON THE BASIS OF
HYDROXY-1,3-DIOXACYCLOALKANES

¹ФГБОУ ВО Уфимский государственный нефтяной технический университет,
e-mail.ru: ximik2008@mail.ru

²ФГБОУ ВО Башкирский государственный университет, Стерлитамакский филиал,

Извлечение остаточной нефти и интенсификация нефтедобычи являются центральными вопросами нефтепромысловой химии. Мы получили и исследовали высокоэффективные растворители способные разрушать гипсо-углеводородные отложения и стимулировать нефтеотдачу.

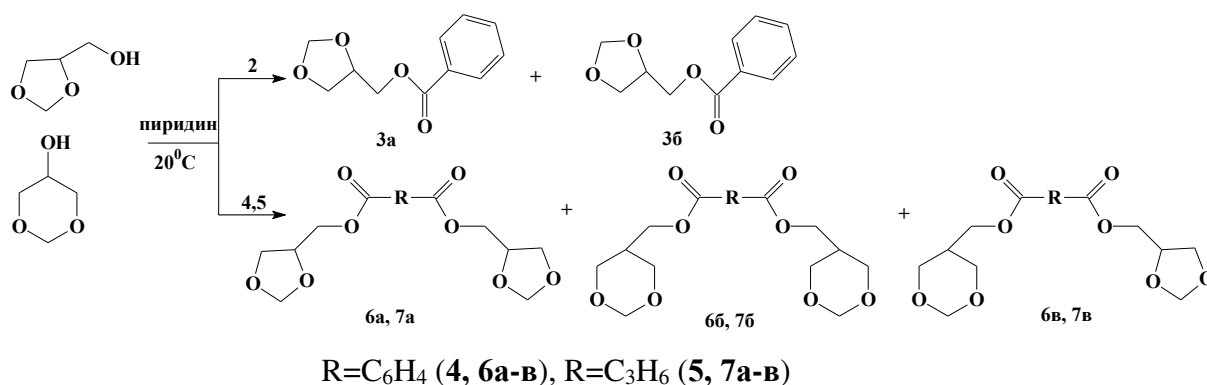
К таким растворителям относятся сложные и простые эфиры диоксановых спиртов. Последние являются побочными продуктами производства изопрена и до настоящего времени не находят квалифицированного применения [1].

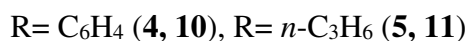
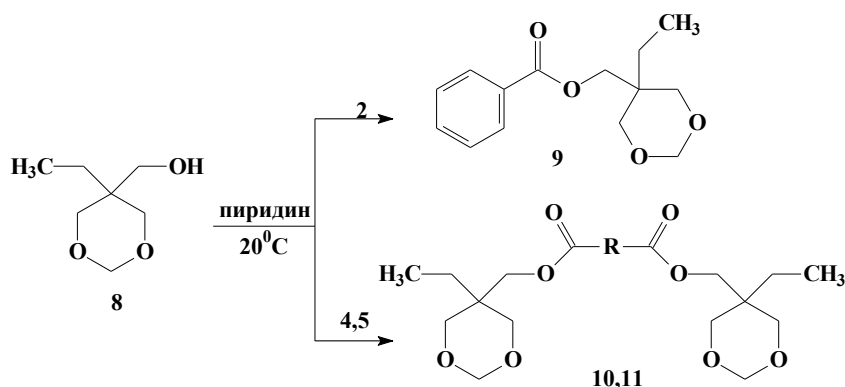
Мы изучили их этерификацию на примере модельных 5-гидроксо-1,3-диоксанов и 4-гидроксометил-1,3-диоксоланов (смесь изомеров) [2].

Смесь гетероциклических спиртов **1a,б** реагирует с хлорангидридом бензойной кислоты **2** с образованием эквимольной смеси соответствующих бензоатов **3a,б**. Взаимодействие изомерной смеси **1a,б** с хлорангидридами дикарбоновых кислот (терефталевой **4** и глутаровой **5**) приводит к сложной смеси соответствующих диэфиров **6a-в** и **7a-в** (схема 1).

В результате *O*-ацилирования 5-этил-5-гидроксометил-1,3-диоксана **8** хлорангидридами **2, 4-5** получены моно- и диэфиры **9-11** (схема 2).

Схема 1





В результате реакций с высоким выходом были получены соответствующие ацетаты, бензоаты, малонаты и др. Также целевые сложные эфиры количественно образовывались при переэтерификации этиловых эфиров соответствующих кислот диоксановыми спиртами.

В ходе проведения опытов установлено, что микроволновое излучение ускоряет этерификацию и переэтерификацию, а выход целевых эфиров гетероциклических спиртов достигает 85-90%.

В докладе приводятся данные о поверхностно-активных свойствах полученных соединений и их способности вытеснять углеводороды из обводненных нефтяных коллекторов.

Литература

1. Богомазова А.А., Михайлова Н.Н., Злотский С.С. Современная химия циклических ацеталей. получение. Реакции. Свойства // LAP LAMBERT Academic Publishing, 2012, 87с.

2. Гиниятуллина Э.Х., Злотский С.С. Синтез и трансформации циклических ацеталей 1,1,1-трис(оксиметил)пропана // Вестник БГУ. – Уфа, 2010. – Т.15. – №3. – С.578-580.

**ГАЗОФАЗНАЯ ИЗОМЕРИЗАЦИЯ ЦИКЛОГЕКСАНОНОКСИМА В
КАПРОЛАКТАМ НА СИЛИКОАЛЮМОФОСФАТЕ SAPO-11
Аглиуллин М.Р.¹, Хайруллина З.Р.², Файзуллин А.В.¹, Петров А.И.²,
Бадретдинова А.А.²**

**GAS PHASE ISOMERIZATION OF CYCLOHEXANONE OXIME INTO
CAPROLACTAM OVER SAPO-11 SILICOALUMINOPHOSPHATE**

¹*Институт нефтехимии и катализа РАН, г. Уфа*

²*Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа*

E-mail: Maratradikovich@mail.ru

В настоящее время капролактамы являются ключевым мономером для производства полиамида-6, мировой выпуск которого составляет около 5 млн. тонн/год. Последней стадией в производстве указанного мономера является жидкофазная изомеризация циклогексаноноксима в капролактамы (перегруппировка Бекмана) с использованием в качестве катализатора высококонцентрированной серной кислоты [1]. Недостатки указанного катализатора хорошо известны, поэтому был реализован газофазный процесс мощностью 60 тыс. тонн/год на основе высокомодульного цеолита ZSM-5 (Si/Al > 10000), который при полной конверсии оксима позволяет достичь селективности по капролактаму около 85% [2]. Однако, проблема создания каталитических систем, обеспечивающих селективность по целевому продукту более 90%, остается по-прежнему актуальной.

В данном сообщении приводятся результаты изучения процесса газофазной изомеризации циклогексаноноксима в капролактамы на образцах силикоалюмофосфата SAPO-11, которые были приготовлены гидротермальным синтезом по методике, описанной в [3], и отличались концентрацией кислотных центров.

Полученные материалы охарактеризованы с помощью рентгенофазового анализа, ВМУ ЯМР спектроскопии на ядрах ²⁷Al, ³¹P, ²⁹Si и термопрограммируемой десорбции аммиака. Каталитические эксперименты проводились в проточном изотермическом реакторе при 350°C и с объемной скорости подачи сырья 6 ч⁻¹.

Показано, что селективность по капролактаму сильно зависит от кислотности образцов и убывает с ее ростом. Определены условия, в которых при полной конверсии циклогексаноноксима она составляет более 95%.

Литература

1. Wypych G. Handbook of polymers. – Elsevier, 2016.
2. Ichihashi H. et al. Catalysis Surveys from Asia. 2003. Vol. 7. Pp. 261-270.
3. S.T. Wilson, B.M. Lok and E.M. Flanigen, US Patent 4310, 440 (1982).

**РАЗРАБОТКА ПОЛИМЕРНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ПОЛИ-4-
МЕТИЛПЕНТЕНА-1 ДЛЯ 3D ПЕЧАТИ МЕМБРАН**

**Бахтин Д.С., Игнатенко В.Я., Костюк А.В., Анохина Т.С., Ильин С.О.,
Антонов С.В., Волков А.В.**

**DEVELOPMENT OF POLY-4-METHYLPENTHENE-1 BASED POLYMER
MATERIAL FOR 3D PRINTING OF MEMBRANES**

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

E-mail: db2@ips.ac.ru

Мембранные методы разделения жидких сред обладают существенными достоинствами, в первую очередь более высокой энергоэффективностью, по сравнению с традиционными подходами, как, например, дистилляция, за счет отсутствия фазовых переходов при разделении, меньших массогабаритных характеристик, простоты оборудования и масштабирования производства. В то же самое время, несмотря на значительный общемировой прорыв в области создания новых высокопроизводительных и селективных мембранных материалов и мембран, эффективность их применения при разделении реальных жидких смесей по-прежнему существенно ограничена в первую очередь из-за возникающих естественным образом эффектов концентрационной поляризации и засорения поверхности мембран. Это связано с тем, что при использовании высокопроизводительных мембран скорость диффузии удаляемого компонента (например, воды) из объема разделяемой смеси к поверхности мембраны становится сравнимой или даже ниже, чем скорость его проникновения через мембрану, приводя к существенному концентрированию растворенного компонента, отсекаемого мембраной (целевой компонент – например, ценный белок или органические загрязнители) у её поверхности и образованию отложений на мембране. Для минимизации данных негативных эффектов в мембранных модулях, в частности, используются турбулизаторы (обычно, в виде полимерной сетки), улучшающие перемешивание разделяемой смеси у поверхности мембраны. На ряду с этим, в местах контакта таких турбулизаторов с поверхностью мембраны могут образовываться локальные застойные зоны, приводя к снижению активной площади мембраны, образованию отложений на мембране и появлению дефектов в селективной слое.

Используемые в настоящее время мембраны обладают асимметрией пористой структуры только в поперечном сечении (1D асимметрия: узкие поры в селективном слое и крупные поры в армирующем слое). В то же самое время, прохождение разделяемой смеси вдоль модуля обычно сопровождается значительным изменением ее состава и

физико-химических свойств. Поэтому требования, предъявляемые к транспортным и разделительным характеристикам мембраны, для обеспечения оптимальных параметров разделения (в частности, оптимальной скорости отбора проникающего компонента) могут быть различны для исходного состава разделяемой смеси (на входе) и состава смеси на выходе из модуля. Таким образом, проблема снижения негативного эффекта концентрационной поляризации при разделении реальных смесей может быть решена не только за счет применения турбулизаторов, но и за счет разработки мембран с варьируемыми оптимальным образом по длине и ширине транспортными характеристиками, позволяющими перераспределять и контролировать скорость отбора потока по длине мембранного модуля. Получение такой мембраны возможно путём создания анизотропной по площади пористой структуры с помощью 3D печати.

По сравнению с традиционными технологиями переработки полимерных материалов, главным преимуществом технологии 3D печати является возможность создания объектов со сложной структурой и функциональностью в одну стадию. В настоящее время 3D печать уже используется в аэрокосмической промышленности [1], автомобиле- и судостроении [2], строительстве [3], пищевой промышленности [4], биомедицине [5,6] и других областях. Несмотря на существующие ограничения технологии 3D печати с точки зрения точности пространственного разрешения, в последние годы в мире активно исследуется применение данного метода для получения мембран и элементов мембранных модулей [7-11]. Так, например, методом 3D печати был создан компактный мембранный контактор газ-жидкость на основе материала полидиметилсилоксан для процессов оксигенации, пароразделения и наночистоты, демонстрирующий более высокие значения тепло- и массообмена по сравнению с традиционными плоскими или полуволоконными мембранами [9]. Для увеличения коэффициентов массопереноса и снижения эффекта концентрационной поляризации и засорения мембран в модуле, предложено использование 3D печати для создания турбулизаторов сложной геометрии [7,12]. В то же самое время, несмотря на существующий широкий ассортимент материалов, пригодных для использования в 3D печати, сегодня применение данного подхода по-прежнему ограничено узким выбором материалов, подходящих для использования при создании мембран. Другим ограничением по использованию 3D печати является пространственное ограничение, которое не позволяет непосредственно осуществлять печать пористых материалов с малым размером пор. В этой связи, в рамках представленной работы, решаются задачи по расширению круга полимерных материалов, пригодных для 3D печати мембран, а

также разработке комбинированного метода создания мембран, включающего направленное зонирование будущей пористой структуры мембраны методом 3D печати с последующим формированием пористой структуры за счет экстракции растворителем низкомолекулярного компонента.

Для производства мембран методом 3D печати была выбрана смесь следующих материалов: поли-4-метилпентен-1 (ПМП) и полиизобутилен Orpanol B15 (ПИБ). Согласно данным лазерной интерферометрии, полимеры практически не растворимы друг в друге: на интерферограмме (рис. 1) видна четкая фазовая граница между полимерами, около которой нет искривления интерференционных полос, что могло бы указывать на взаимную диффузию полимеров.

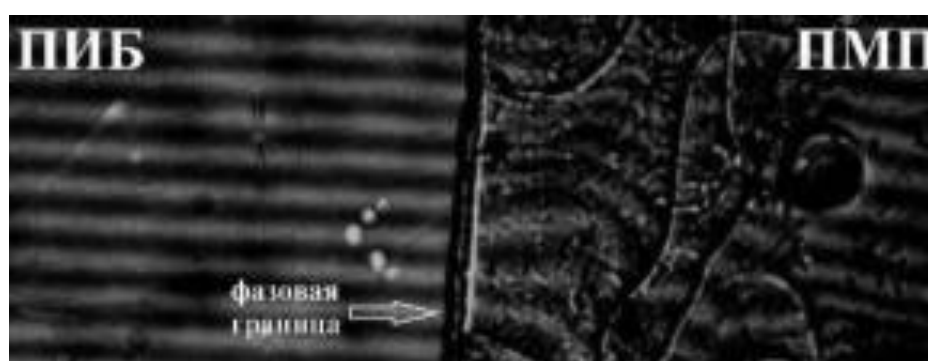


Рис. 1. Интерферограмма диффузионной зоны на межфазной границе ПИБ/ПМП при 195 °C

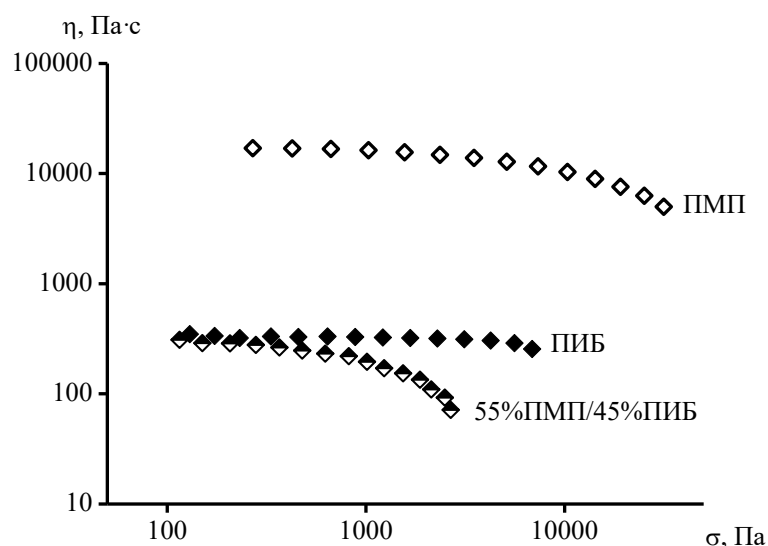


Рис. 2. Зависимости вязкости от напряжения сдвига при 240 °C

Введение ПИБ в ПМП приводило к снижению вязкости ПМП до уровня, характерного ПИБ (рис. 2). Поскольку полимеры являются несовместимыми и их

содержание в смеси соизмеримо, очевидно, что низкая вязкость обусловлена межслоевым скольжением. В свою очередь, низкая вязкость композиций обеспечивала легкость получения пленок.

С целью создания пористой структуры, образцы плёнок, приготовленные из смеси указанных выше материалов в различных концентрациях, были экстрагированы в гептане для удаления ПИБ. С помощью сканирующей электронной микроскопии, были исследованы структурные свойства получаемых материалов. На рис. 3 приведены микрофотографии поперечных сколов и поверхностей плёнок, изготовленных из смеси ПМП и ПИБ, до и после экстрагирования в гептане.

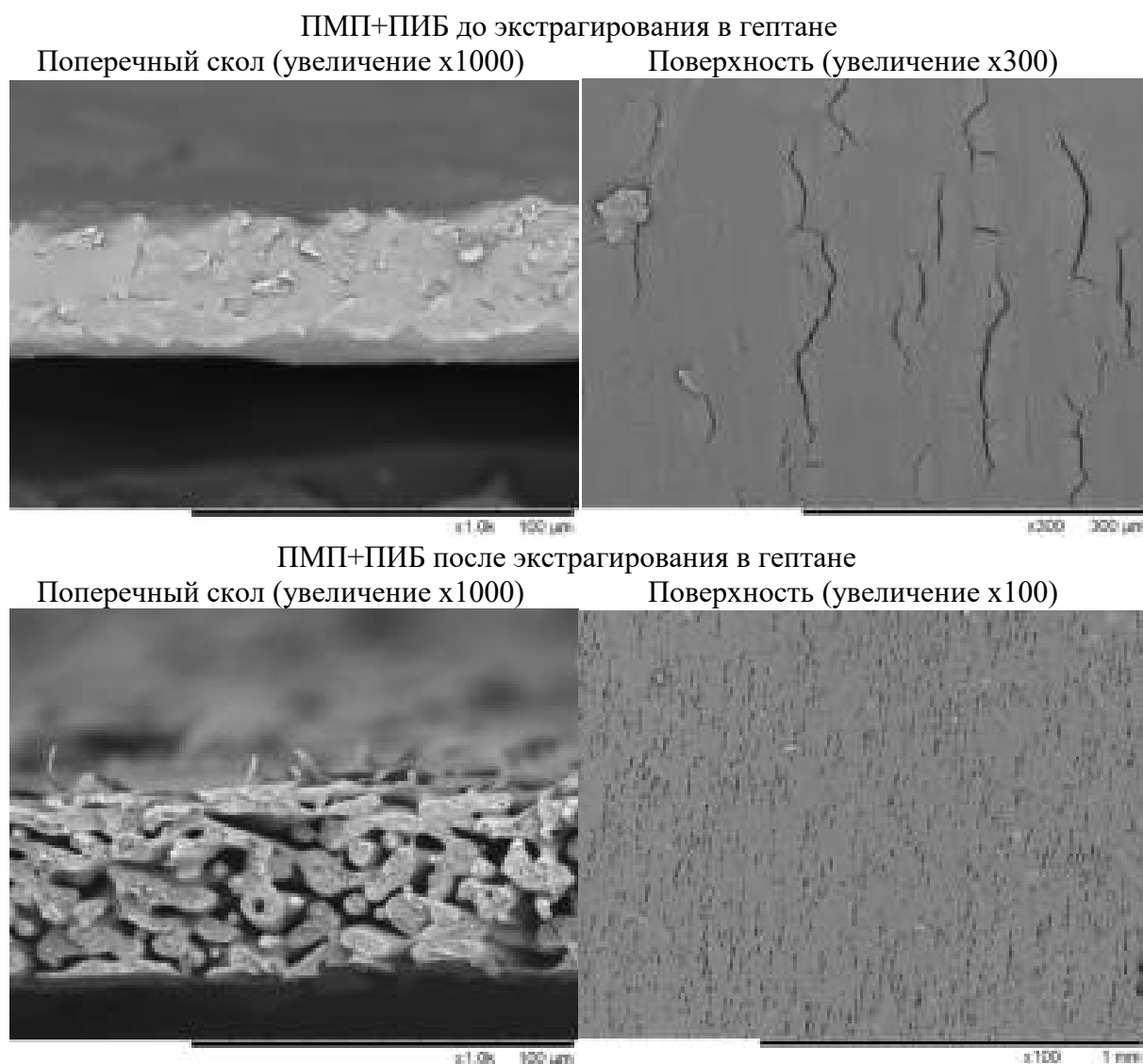


Рис. 3. СЭМ – микрофотографии плёнок, изготовленных из смеси ПМП и ПИБ.

После вымывания ПИБ из смеси, образуется пористая мембрана из ПМП с морфологией гироидного типа. Размер пор составляет порядка единиц микрона, что

делает её перспективной для микрофльтрации загрязненных сред, в том числе в условиях повышенных температур.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ МД-6642.2018.8.

Литература

1. Khoo Z.X., Teoh J.E.M., Liu Y. et al. Virtual and Physical Prototyping. 2015. Vol. 10. P. 103-122.
2. Lu Z.L., Zhang A.F., Tong Z.Q. et al. Materials and Manufacturing Processes. 2011. Vol. 26. P. 879-885.
3. Ding L., Wei R., Che, H. Procedia Engineering. 2014. Vol. 85. P. 123-131.
4. An J., Teoh J.E.M., Suntornnond R. et al. Engineering. 2015. Vol. 1. P. 261-268.
5. Jardini A.L., Larosa M.A., de Carvalho Zavaglia C.A. et al. Virtual and physical prototyping. 2014. Vol. 9. P. 115-125.
6. Faulkner-Jones A., Fyfe C., Cornelissen D.J. et al. Biofabrication. 2015. Vol. 7, P. 044102.
7. Fritzmann C., Hausmann M., Wiese M. Journal of membrane science. 2013. Vol. 446. P. 189-200.
8. Femmer T., Kuehne A.J., Wessling M. Lab on a Chip. 2014. Vol. 14. P. 2610-2613.
9. Femmer T., Kuehne A.J., Torres-Rendon J., et al. Journal of Membrane Science. 2015. Vol. 478. P. 12-18.
10. Femmer T., Carstensen F., Wessling M. Biotechnology and bioengineering. 2015. Vol. 112. P. 331-338.
11. Lee J.Y., Tan W.S., An J. et al. Journal of Membrane Science. 2016. Vol. 499. P. 480-490.
12. Liu J., Iranshahi A., Lou Y. et al. Journal of membrane science. 2013. Vol. 442. P. 140-148.

СЕКЦИЯ III.
ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ
ПЕРЕРАБОТКИ ПРИРОДНОГО
ГАЗА И УГЛЯ

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ВОДЯНОГО ПАРА НА ПРОЦЕСС МАТРИЧНОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА В СИНТЕЗ-ГАЗ

Озерский А.В.^{1,2}, Никитин А.В.^{1,2}, Седов И.В.^{1,3}, Тимофеев К.А.², Комаров И.К.^{1,3},
Зимин Я.С.^{1,3}, Фёдоров Д.П.^{2,3}, Арутюнов В.С.^{1,2,3}

VAPOUR INFLUENCE ON THE PROCESS OF MATRIX CONVERSION OF METHANE TO SYNGAS

¹ *Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка*

² *Институт химической физики им. Семёнова РАН, Москва*

³ *Факультет фундаментальной физико-химической инженерии Московского
государственного университета им. М.В. Ломоносова, Москва*

E-mail: alex.ozersky.1992@gmail.com.

Одним из перспективных способов получения синтез-газа может оказаться матричная конверсия природного газа. Парциальное окисление метана при матричной конверсии протекает в газовой фазе вблизи внутренней поверхности матрицы, изготовленной из проницаемого для газа и термостойкого материала. Поверхность матрицы стабилизирует фронт пламени над ней. Поэтому, в условиях матричной конверсии, возможно горение богатых топливом смесей, конверсия которых невозможна при обычных условиях.

Ранее были проведены успешные испытания матричной конверсии метана, которые показали высокую эффективность конверторов данного типа [1-3]. При использовании в качестве окислителя кислорода воздуха, получаемый синтез-газ был сильно разбавлен азотом, что затрудняет его использование в дальнейших каталитических процессах. Использование кислорода при матричной конверсии метана позволяет за счет снижения содержания в синтез-газе балластного азота увеличить эффективность процесса. Использование технического кислорода показало, что методом матричной конверсии метана можно получать высокий выход синтез-газа с низким содержанием азота [2,3]. Однако температурный режим конверсии оказался крайне чувствителен к изменению входных параметров. Несмотря на то, что ресурсные испытания показали в целом хорошую временную стабильность показателей процесса, матричное горение сопровождалось локальными перегревами матрицы и проскоками пламени в камеру смешения. При этом максимальное соотношение H_2/CO не превышало 1.7, конверсия метана не превышала 75 % и наблюдалось значительное образование сажи.

Известно, что присутствие водяного пара в процессах горения может оказывать влияние на температурный режим, кинетику термических и окислительных стадий, процессы диффузии [4], а также на эффективность теплового и ИК-излучения [5].

Поэтому целью данной работы было исследование влияния водяного пара на возможности стабилизации теплового режима, показатели и кинетические закономерности матричной конверсии.

Эксперименты проводили при атмосферном давлении, расходе метана от 3 до 4.5 м³/ч и коэффициенте избытка окислителя $\alpha = 0.34 - 0.38$. В качестве окислителя использовался технический кислород. В исходной смеси соотношение водяной пар/метан изменялось от 0 до 2.2. Для обеспечения стабильного режима конверсии необходимо, чтобы температура рабочей поверхности матрицы находилась в диапазоне от 1000 до 1100 °С. Так как при более высоких температурах происходит проскок пламени в камеру смешения, при более низких температурах происходит затухание процесса.

Проведенные эксперименты показали, что в присутствии водяного пара наблюдался стабильный температурный режим внутри матричного блока, локальных перегревов и проскока пламени в зону смешения не было (рис. 1). Однако температура рабочей поверхности матрицы в камере сгорания снижалась при увеличении количества подаваемого пара в камеру смешения конвектора, и при начальном соотношении водяной пар/метан более 1,75 горение прекращалось.

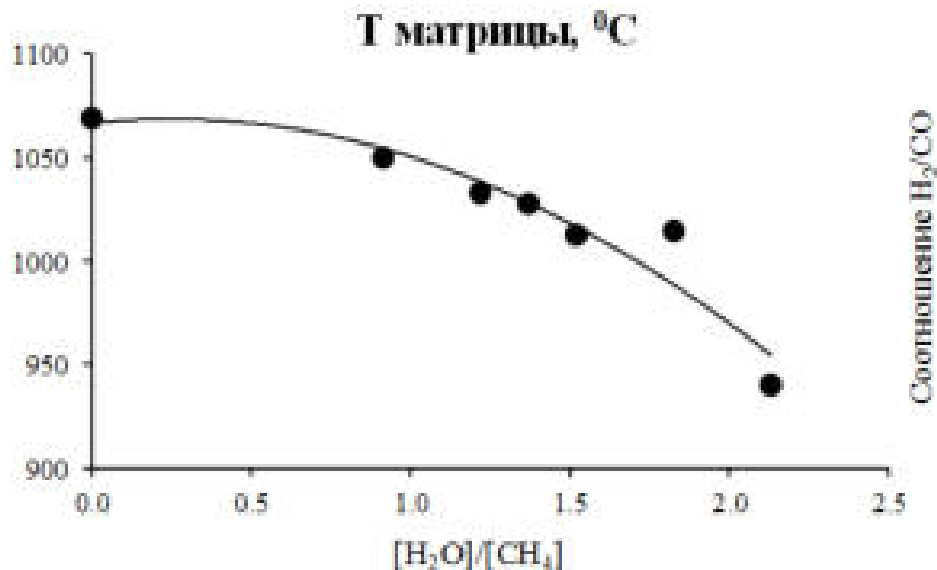


Рис. 1. Зависимость температуры на рабочей стороне матрицы от количества, подаваемого водяного пара. Расход метана 3.4 м³/час, $\alpha=0.36$.

При увеличении количества воды в системе до соотношения метан/пар = 1.5, конверсия метана и концентрация водорода практически не изменялись, при этом наблюдалось небольшое увеличение соотношения H₂/CO, вероятнее всего из-за

снижения концентрации монооксида углерода (рис. 2). Дальнейшее разбавление водяным паром исходной метаноокислородной смеси, из-за снижения температуры конверсии и времени пребывания реакционной смеси в матричном блоке конвертора, приводило к снижению выхода водорода и степени превращения метана.

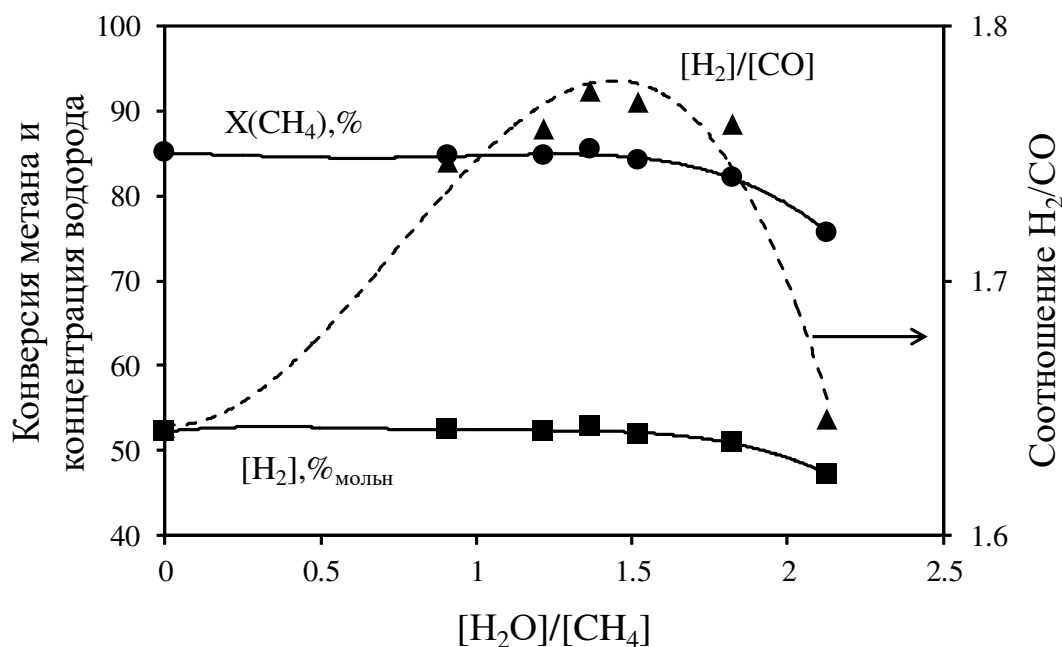


Рис. 2. Зависимость конверсии метана (—●—), концентрации водорода (—■—) и значения соотношения H₂/CO (—▲—) от количества подаваемого в реактор водяного пара. Расход метана 3.4 м³/час; α = 0.36.

Стоит отметить, что при добавлении водяного пара в два раза уменьшается выход ацетилена, который может являться предшественником сажи, а также каталитическим ядом при дальнейших каталитических синтезах целевых продуктов, его концентрация снижается с 2.3 до 1.2 %_{молярн}.

Стабилизация температурного режима матричной конверсии позволила варьировать параметры проведения процесса в широком диапазоне значений. На рис. 4 представлена зависимость основных показателей процесса – конверсии метана, концентрации водорода и значения соотношения H₂/CO от начального соотношения метаноокислородной метан/кислород в исходной-смеси (α).

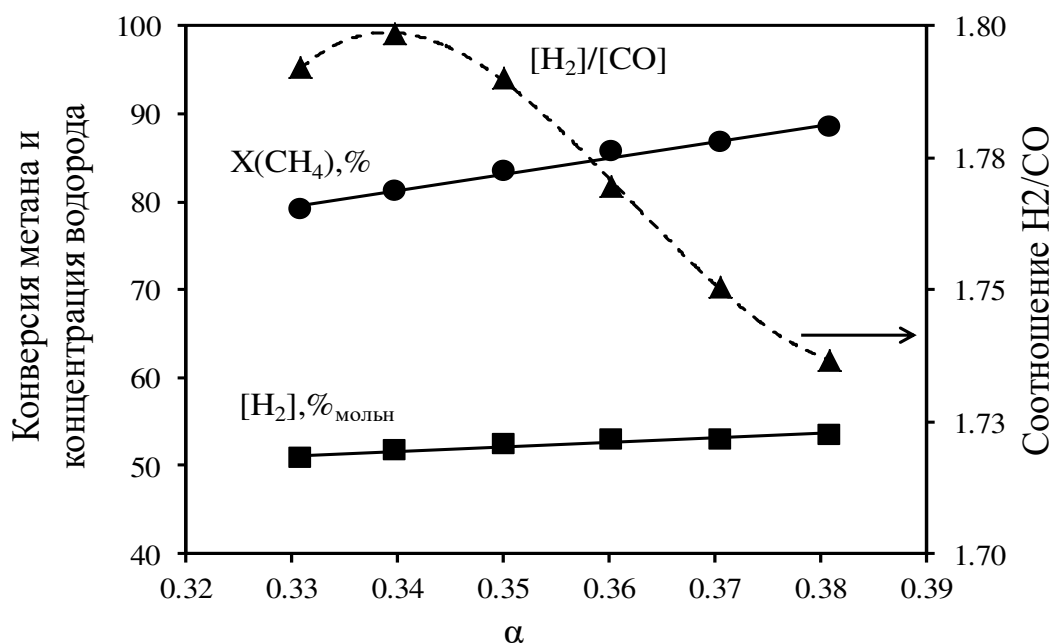


Рис. 3. Зависимость конверсии метана (—●—), концентрации водорода (—■—) и значения соотношения H_2/CO (—▲—) от α . Расход метана $3.4 \text{ м}^3/\text{час}$; $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{CH}_4]=0.8$.

Видно, что при постоянном расходе метана его конверсия линейно растет по мере увеличения концентрации окислителя в исходной смеси и достигает значения 90 % при $\alpha=0.38$. Повышение концентрации кислорода приводило к увеличению интенсивности тепловыделения в ходе конверсии и, как следствие, к повышению температуры процесса. Несмотря на небольшое увеличение концентрации водорода в синтез-газе, вероятнее всего из-за увеличения конверсии метана зависимость соотношения H_2/CO от α имеет четко выраженный максимум при $\alpha=0.34$.

Таким образом, максимально достигнутые на сегодняшний день показатели процесса: содержание H_2 в сухом синтез-газе до 56 % мольн, CO – 32 % мольн (соотношение $\text{H}_2/\text{CO}=1.8$). Суммарное содержание углеводородов C_{2+} до 2 % мольн, CO_2 до 7 % мольн, конверсия CH_4 до 85 %. Также стоит отметить, что добавка водяного пара позволяет увеличить удельную производительность конвертера по синтез-газу на 30 % за счет стабилизации температуры внутри матричного блока.

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013-2020 гг. (шифр темы 0089-2014-0032)

Литература

1. Arutyunov V.S., Savchenko V.I., Sedov I.V., Shmelev V.M., Nikitin A.V., Fokin I.G., Eksanov S.A., Shapovalova O.V., Timofeev K.A. // Russian Journal of Applied Chemistry, 2016, Vol. 89, № 11, pp. 1816–1824.
2. Nikitin A.V., Savchenko V.I., Sedov I.V., Timofeev K.A., Shmelev V.M., Arutyunov V.S. Matrix Conversion of Methane into Syngas with Low Content of Nitrogen // Combustion and Explosion, 2017 vol. 10, № 1, pp. 18 – 23.
3. Arutyunov V.S., Shmelev V.M., Savchenko V.I., Sedov I.V., Nikitin A.V., Shapovalova O.V., Strekova L. N. Matrix conversion of natural and associated petroleum gases to syngas – new developments and possibilities // 7th European Conference for Aeronautics and Space Sciences (EUCASS), 3-6 July, 2017, Milan, Italy DOI: 10.13009/EUCASS2017-45.
4. Wang L., Liu Z., Chen S., Zheng C., Li J. Physical and chemical effects of CO₂ and H₂O additives on counter flow diffusion flame burning methane // Energy Fuels, 2013, vol. 27, pp.7602–7611.
5. Liu F., Consalvi J.-L., Fuentes A. Effects of water vapor addition to the air stream on soot formation and flame properties in a laminar coflow ethylene/air diffusion flame // Combustion and Flame, 2014, vol. 161, pp. 1724 – 1734 .

**ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРИРОДЫ НАНЕСЕННОГО МЕТАЛЛА И ЕГО
СОДЕРЖАНИЯ НА НЕОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ МЕТАНА
Голинский Д.В., Виниченко Н.В., Затолокина Е.В., Кроль О.В., Белый А.С.
THE STUDY OF THE INFLUENCE OF THE NATURE OF THE SUPPORTED
METAL AND ITS CONTENT IN NON-OXIDATIVE CONVERSION OF METHANE**

Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск

E-mail: goldim@ihcp.ru

Метан (CH_4) – основной компонент газообразных/твердых ископаемых топливных ресурсов: природного и попутного нефтяного газов, газа угольных пластов, сланцевого газа, гидратов метана. В настоящее время природный газ, содержание метана в котором может достигать 98 %, в основном используется в качестве топлива и не более 10% как сырьё для нефтехимии. Такое ограниченное использование газа связано со сложностью активации метана - самой простой и наиболее стабильной молекулы среди углеводородов.

Неокислительное превращение CH_4 изучается с 90-х годов 20 века. К основным продуктам, получаемым из метана в бескислородных условиях, относятся ароматические углеводороды (одностадийное превращение) и парафиновые углеводороды $\text{C}_2\text{-C}_5$ (двухстадийная конверсия метана) [1-3]. Как правило, ароматические углеводороды из метана получают на цеолитных катализаторах, а парафиновые на металлоксидных. К настоящему времени вопросы, связанные с неокислительной конверсией метана довольно хорошо изучены для относительно большого набора катализаторов и условий проведения процесса.

В данной работе изучено направление превращения метана, связанное с его совместной конверсией с более высокомолекулярными углеводородами [4-5]. Исследовано влияние природы нанесенного металла и его концентрации на закономерности хемосорбции метана и каталитическую активность хемосорбированных углеводородных фрагментов в реакции совместного превращения с н-пентаном. При этом количество углеводородных фрагментов, участвующих в образовании аренов с н-пентаном изучено методом масс-спектрометрии изотопных отношений с использованием $^{13}\text{CH}_4$.

Исследованы катализаторы приготовленные на основе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($S_{\text{уд.}} = 250,4 \text{ м}^2/\text{г}$, $V_{\text{пор}} = 0,51 \text{ см}^3/\text{г}$, $d_{\text{ср.}} = 81 \text{ \AA}$). Металлы наносились пропиткой из растворов предшественников HReO_4 , H_2IrCl_6 , H_2PdCl_4 , H_2PtCl_6 . Высушенные ($T = 393 \text{ К}$) образцы прокачивали в токе воздуха при $T = 773 \text{ К}$, а затем восстанавливали в атмосфере водорода

(H₂). Изучение хемосорбции метана проводилось в диапазоне температур 293-823 К в реакторе идеального смешения.

На основании данных полученных методом просвечивающей электронной микроскопии было установлено, что на поверхности Al₂O₃ нанесенные металлы в катализаторах присутствуют в виде высокодисперсных однородных частиц с диаметром 1,0-1,2 нм.

Показано влияние природы нанесенного металла на температуру начала хемосорбции метана, которая изменяется от 723 до 773 К, а также количество хемосорбированного метана с ростом температуры до 823 К (0,6-1,3 моль/моль металла). Протекание поверхностной реакции сопровождается выделением водорода в реакционный объем, количество которого увеличивается с ростом температуры от 0,1 моль/моль Me (T=723 К) до 2,0 моль/моль Me (T=823 К). На основании полученных зависимостей о количестве хемосорбированного метана и выделившегося водорода рассчитано среднее отношение H/C образующихся C_nH_x-частиц на поверхности катализаторов Me/Al₂O₃. Так при температуре 823 К отношение H/C составляет около 1,2-1,3 ат./ат., что указывает на довольно глубокую степень дегидрирования метана при данной температуре. Однако исследование реакционной способности хемосорбированных углеводородных фрагментов, образованных из метана, при температуре 823 К с н-пентаном показало, что наибольшую активность в образовании ароматических углеводородов проявляет образец Pt/Al₂O₃, для которого выход аренов составляет 14,3 %масс. против 3,4 %масс. для наименее активного в реакции ароматизации катализатора Ir/Al₂O₃. Использование метода масс-спектрометрии изотопных отношений позволило установить общую степень обогащения ароматических углеводородов, которая составляет 41,8 %. Исходя из анализа данных по количеству хемосорбированного метана при 823 К на катализаторе Pt/Al₂O₃ (1,2 моль/моль Pt) рассчитано, что в образовании ароматических углеводородов участвует 4,7 % хемосорбированных ¹³C_nH_x.

Также в работе установлено влияние содержания и зарядового состояния платины, кислотности носителя на особенности хемосорбции метана и его совместного превращения с н-пентаном.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФАНО России в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований государственных академий наук

на 2013-2020 годы по направлению V.46, проект № V.46.2.4, этап 1 (Номер госрегистрации в системе ЕГИСУ НИОКТР АААА-А17-117021450095-1)

Литература

1. Wang L., Tao L., Xie M., Xu G. *Catalysis Letters*. 1993. Vol. 21. P. 35
2. Belgued M, Paréja P., Amariglio A. *Nature*, 1991, Vol. 352. P. 789
3. Koerts T., Deelen M.J.A., van Santen R.A. *J. Catal.* 1992. Vol. 138. P. 101.
4. Голинский Д.В., Виниченко Н.В., Пашков В.В., Удрас И.Е., Кроль О.В., Талзи В.П., Белый А.С. *Кинетика и катализ*. 2016. Том 46. № 5. С. 508.
5. Голинский Д.В., Виниченко Н.В., Затолокина Е.В., Пашков В.В., Паукштис Е.А., Гуляева Т.И., Павлюченко О.В., Кроль О.В., Белый А.С. *Российский химический журнал*. 2018. Том LXII. № 1-2. С.55.

**СРАВНЕНИЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ МЕТОДОВ
ПОЛУЧЕНИЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ ЖИДКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ
ИЗ ПРИРОДНОГО ГАЗА**

Ермолаев И.С.^{1,2}, Ермолаев В.С.^{1,2}, Мордкович В.З.^{1,2}

**COMPARISON OF THE ENERGY EFFICIENCY OF METHODS
FOR THE PRODUCTION OF SYNTHETIC LIQUID HYDROCARBONS
FROM NATURAL GAS**

¹ *ФГБНУ ТИСНУМ, Троицк*

² *ООО ИНФРА технологии, Москва*

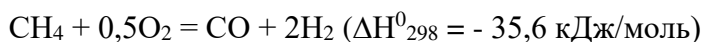
E-mail: ermolaevis@tisnum.ru

В данной работе был проведен эксергетический анализ технологии получения синтетических жидких углеводородов (СЖУ) из природного газа. Была рассмотрена 2-х стадийная технология, в которой СЖУ напрямую получают на стадии синтеза Фишера-Тропша (ФТ) из синтез-газа (смеси H₂ и CO), без стадии гидрооблагораживания продукта. В работе сравнивали варианты технологии, в которых получение синтез-газа проводили методом паровой конверсии (SMR, SDR) и методом парциального окисления (POX). Анализ проводился при фиксированной производительности по СЖУ равной 400 кг/ч.

Уравнение реакции паровой конверсии:



Уравнение реакции парциального окисления:



Было рассмотрено влияние основных параметров конверсии метана, таких как температура, давление, соотношение пар/газ, а также количество CO₂ и O₂ на энерготехнологию получения СЖУ. В части блока синтеза ФТ в работе рассмотрено влияние соотношения H₂/CO в перерабатываемом синтез-газе на параметры синтеза и энерготехнологию в целом. Проанализированы варианты использования отходящих газов синтеза ФТ при возврате их обратно в реактор синтеза, в риформер, а также использование каскада реакторов синтеза.

В таблице 1 представлены основные параметры наиболее сбалансированных вариантов схем с паровой и кислородной конверсией метана, в которых отходящие газы синтеза используются только в качестве топлива. Как видно, кислородные способы конверсии в данном случае менее эффективны и более энергозатратны. В них выделяется большое количество тепла, которое, впрочем, может использоваться для выработки электроэнергии. Таким образом, что схема с паровым риформером показывает большую эффективность, чем с кислородным на 13,37%.

Таблица 1. Основные параметры сбалансированных схем.

| Схема | Паровая SDR | Кислородная SMR |
|--|-------------|-----------------|
| Эффективность схем: | | |
| Углеродная эффективность, % | 47,7 | 34,33 |
| Эксергетический КПД | 0,397 | 0,3 |
| Основные эксергетические потоки, кВт: | | |
| ПГ на технологию | 13000 | 17212 |
| Отходящий газ | 8680 | 8104 |
| СЖУ | 5154 | 5154 |
| Пароводяной цикл, кВт: | | |
| Суммарное потребление пара | 1950 | 400 |
| Суммарное производство пара | 3667 | 6047 |
| Электроэнергия, кВт: | | |
| Потребление с компрессором ПГ | 618 | 1186 |
| Потребление без компрессора ПГ | 380 | 876 |
| Производство | 567 | 1983 |

В кислородных схемах в отличие от паровых наблюдается более высокая степень конверсии метана, которая позволяет получать больше синтез-газа с единицы ПГ, при этом в данных схемах потребление воды гораздо меньше чем в паровых, вследствие чего CO_2 образуется в меньших количествах. Однако в паровых схемах, образовавшийся в результате паровой конверсии CO_2 полностью возвращается обратно в процесс, плюс к этому часть углерода в виде CO_2 возвращается из дымовых газов, полученных в результате сгорания отходящих газов синтеза ФТ. В схеме же POX весь CO_2 выбрасывается в атмосферу. Таким образом, более высокая эффективность паровой схемы достигается за счет меньших потерь углерода в виде CO_2 . В случае SDR потери углерода составят 3,06 кг CO_2 /кг СЖУ, а в случае POX – 5,19 кг CO_2 /кг СЖУ.

Полученные результаты могут быть использованы для дальнейшего совершенствования эффективности рассматриваемых технологий. В частности, эффективность технологии с использованием парциального окисления POX может быть

значительно увеличена за счет рециркуляции отходящих газов синтеза ФТ. Эффективность данной схемы составит 68,53 % при потерях углерода – 1,02 кг CO₂/кг СЖУ. В случае паровой конверсии метана использование отходящих газов ограничено необходимостью подвода тепла для проведения стадии конверсии. В данном случае эффективность может быть повышена до 55,46 % и только с использованием противоточной конструкции риформера.

Литература

1. Вакк Э.Г., Шуклин Г.В., Лейтес И.Л. Получение технологического газа для производства аммиака, метанола, водорода и высших углеводов. Учебное пособие. –М., 2011. -480 с.
2. Steynberg A., Dry M.E. Fisher–Tropsch Technology. Elsevier Science & Technology, 2004, 722 p.
3. Лейтес И.Л., Сосна М.Х., Семенов В.П. Теория и практика химической энерготехнологии. М.: Химия, 1988. 280 с.
4. Справочник азотчика: Физико-химические свойства газов и жидкостей. Производство технологических газов. Очистка технологических газов. Синтез аммиака. – 2-е изд., перераб., М.: Химия, 1986 г. – 512 с.
5. Арутюнов В.С. Окислительная конверсия природного газа. М.: Изд-во Красанд, 2011. – 590 с.

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЦЕННЫХ НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ ИЗ КОМПОНЕНТОВ НЕФТЕЗАВОДСКИХ ГАЗОВ**Никитин А.В.^{1,2}, Седов И.В.¹, Озерский А.В.^{1,2}, Афаунов А.А.², Артамонова Н.Е.², Арутюнов В.С.^{1,2}****A METHOD OF PRODUCING VALUABLE PETROLEUM PRODUCTS FROM COMPONENTS OF REFINERY GASES**¹*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка**E-mail: nik@icp.ac.ru*²*Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова РАН, Москва*

Отечественная нефтехимическая промышленность в настоящее время характеризуется низкой глубиной переработки нефти (менее 80 %) и малой эффективностью технологий по вовлечению в переработку нетрадиционных источников углеводородного сырья, таких как нефтезаводские газы, в востребованные химические продукты с высокой добавленной стоимостью. Ресурсы нефтезаводских газов огромны: в нашей стране их потоки с установок крекинга превышают 1,5 – 2 млн.т/г, с установок атмосферно-вакуумной перегонки нефти – около 1,5 – 2 млн. т/г, с процессов гидрокрекинга – еще дополнительно 2 – 3 млн. т/г.

Нефтезаводские газы представляют собой сложные смеси соединений (водород, метан, непредельные углеводороды C₂ – C₄, оксиды углерода, кислород, азот и т.д.), которые в большом количестве образуются при переработке нефтяного сырья на нефтеперерабатывающих заводах (НПЗ). Чтобы разделить такие смеси на отдельные компоненты требуются очень сложное и дорогостоящее оборудование и высокие энергозатраты, поэтому часто разделение проводят не полностью. Алкилированием выделяемых из нефтезаводских газов пропилена и изобутиленов на НПЗ получают компоненты бензинов, а оставшийся этилен и насыщенные C₂ углеводороды в лучшем случае неэффективно сжигаются для получения электроэнергии или тепла.

Ввиду того, что реакционные активности входящих в состав нефтезаводских газов насыщенных углеводородов сильно различаются и их состав непостоянен, переработка таких газов без разделения является весьма сложной задачей. Каталитические процессы плохо справляются с такими задачами, как активация С-Н связей в молекулах углеводородов, но с другой стороны именно они могут эффективно оптимизировать выход ценных конечных кислородсодержащих нефтехимических продуктов.

Одним из перспективных направлений для создания инновационных газохимических технологий могут стать новые процессы на основе селективного окислительного крекинга (оксикрекинга) компонентов нефтезаводского газа с образованием этилена, СО и водорода с их последующим вовлечением в реакции

каталитического гидроформилирования или карбонилирования с получением ценных нефтехимических продуктов (рис.1) [1-3].

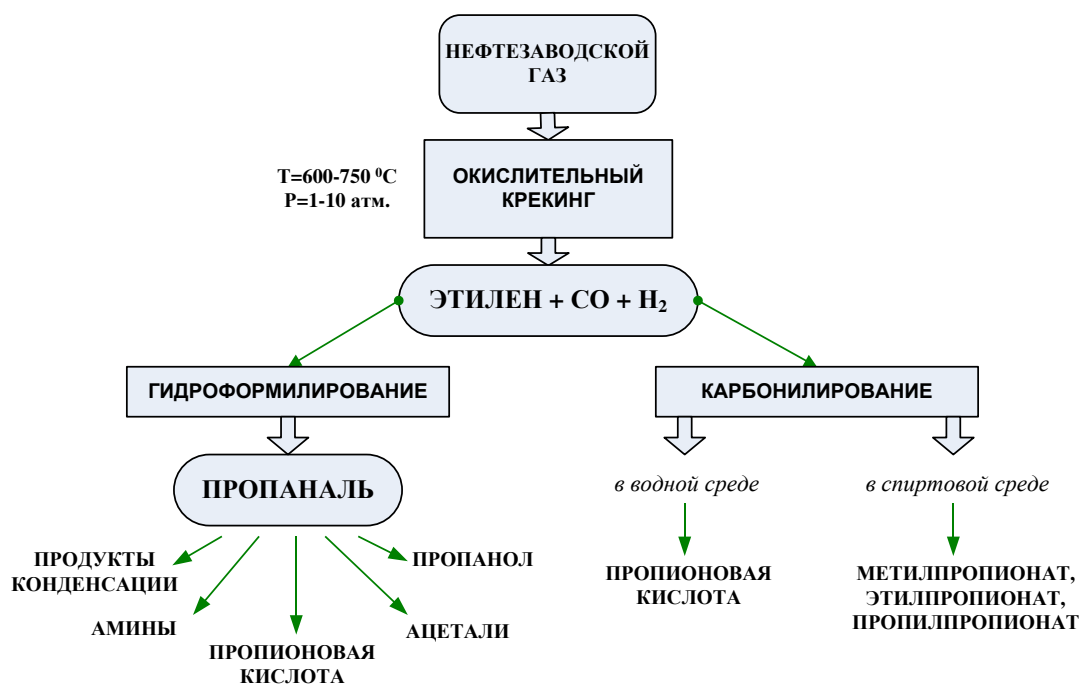


Рис. 1. Способы переработки нефтезаводского газа в кислородсодержащие продукты

Оксикрекинг легких алканов протекает в газовой фазе, без использования катализатора при давлении 1-10 атм. и позволяет получать газовые смеси, содержащие этилен, СО и водород в регулируемых соотношениях. Нами была показана принципиальная возможность получения этилена и СО в соотношениях, пригодных для их дальнейших совместных каталитических превращений [4]. Это открывает большие перспективы их совместного использования для производства ценных нефтехимических продуктов, в том числе и без стадии предварительного выделения C_2H_4 , СО и H_2 из смеси реакционных продуктов.

Последующими стадиями в рамках предлагаемого способа, представленного на рисунке 1, являются реакции каталитического гидроформилирования или карбонилирования [5, 6], позволяющие получать нефтехимические продукты с высокой добавленной стоимостью, включая альдегиды, диэтилкетон, поликетоны и т.п. [7, 8]. Данные продукты могут быть выделены в качестве целевых или направлены на последующую конденсацию путем взаимодействия с кислотным катализатором и последующее гидрирование с получением высших спиртов – высокоцетановых компонентов моторных топлив.

Стоит отметить, что в результате такого процесса, помимо продуктов карбонилирования, можно получить также и очищенный от тяжелых компонентов сухой топливный газ с более высоким метановым индексом [9].

На сегодняшний день коллективом проекта осуществлены исследования возможных схемных решений процесса получения жидких нефтехимических продуктов из олефинов, водорода и СО, проводятся исследования по подбору параметров (состав, соотношение компонентов) каталитических систем для процесса получения пропаналя, пропиловых спиртов, пропионовой кислоты из компонентов продуктовой смеси полученной методом окислительного крекинга компонентов нефтезаводских газов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (Соглашение о предоставлении субсидии № 14.607.21.0171, идентификатор RFMEFI60717X0171).

Литература

1. Савченко В.И., Макарян И.А., Фокин И.Г., Магомедов Р.Н., Липилин М.Г., Арутюнов В.С. Малотоннажные GTL-процессы на базе прямого парциального окисления углеводородных газов без стадии получения синтез-газа. Нефтепереработка и нефтехимия. 2013. № 8. С. 21–26.
2. Arutyunov V.S., Savchenko V.I., Sedov I.V., Fokin I.G., Nikitin A.V., Strekova L.N. New concept for small-scale GTL. Chemical Engineering Journal 282 (2015) 206–212.
3. V. Arutyunov, N. Pogosyan, M. Pogosyan, L. Tavadyan, O. Shapovalova, L. Strekova. Production of olefins by the conjugated oxidation of light hydrocarbons. Chemical Engineering Journal 329 (2017) 231–237. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2017.05.109>
4. R.N. Magomedov, A.V. Nikitin, V.I. Savchenko, V.S. Arutyunov. Kinetics and Catalysis, 55, 556 (2014) [Кинетика и катализ, 55, 584 (2014)].
5. B. Cornils, W. A. Herrmann. Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds 2002, Wiley-VCH, Weinheim, 1494 p, ISBN: 978-3-527-30434-9
6. G. Cavinato, L. Taviolo. Molecules 19, 15116 (2014).
7. Патент РФ 2551678 (2015).
8. Int. Appl 2014000451 (2014)].
9. V.I.Savchenko, V.S.Arutyunov, I.G.Fokin, A.V.Nikitin, I.V.Sedov, I.A.Makaryan. J. Nat. Gas Sci. Eng. 31, 9 (2016) [doi:10.1016/j.jngse.2016.03.004](http://dx.doi.org/10.1016/j.jngse.2016.03.004)

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ДЕГИДРОАРОМАТИЗАЦИИ МЕТАНА НА
ЦЕОЛИТАХ ТИПА ZSM-5, МОДИФИЦИРОВАННЫХ Mo И Re**

Степанов А.А., Коробицына Л.Л., Восмериков А.В.

**INVESTIGATION OF THE PROCESS OF DEHYDROAROMATIZATION OF
METHANE ON ZEOLITES OF TYPE ZSM-5 MODIFIED WITH Mo AND Re**

Институт химии нефти СО РАН, Томск

E-mail: stepanov153@yandex.ru

Мировые запасы природного углеводородного газа, основным компонентом которого является метан, огромны. В этой связи разработка промышленных процессов получения из него ценных химических продуктов имеет актуальное значение. Наиболее перспективным считается процесс неокислительной конверсии метана в ароматические углеводороды на цеолитсодержащих катализаторах, модифицированных различными переходными металлами, которые по своей активности в данном процессе располагаются в следующем ряду: Mo>W>Fe>V>Cr [1]. Основной проблемой практического применения этих катализаторов является быстрая их дезактивация в ходе реакции. Для увеличения времени стабильной работы катализаторов проводят их дополнительное модифицирование вторыми элементами.

В настоящей работе приведены результаты исследования неокислительной конверсии метана в ароматические углеводороды на катализаторах Mo/ZSM-5, Re/ZSM-5 и Re-Mo/ZSM-5, в которых наноразмерные порошки (НПП) Mo и Re использовались в качестве промотирующих добавок.

Катализаторы Mo/ZSM-5 и Re/ZSM-5 готовили методом твердофазного синтеза путем механического смешения H-формы цеолита ZSM-5 (мольное отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=40$) и нанопорошков Mo и Re в шаровой вибромельнице КМ-1 в течение 2 ч. Полученную смесь прокаливали при температуре 540 °С в течение 4 ч. Содержание молибдена в цеолите составляло 4,0 % мас., а рения – 5,0 % мас. Катализатор Re-Mo/ZSM-5 готовили добавлением НПП Re к катализатору 4,0 % Mo/ZSM-5 с дальнейшим перемешиванием полученной смеси в вибромельнице в течение 2 ч. Содержание Re в катализаторе 4,0 % Mo/ZSM-5 изменяли от 0,1 до 2,0 % мас.

Кислотные характеристики полученных образцов исследовали методом термопрограммированной десорбции аммиака. Рентгеноструктурный анализ проводили на дифрактометре DISCOVER D8, используя монохромное $\text{CuK}\alpha$ -излучение и Lynx-Eye-детектор. Удельную поверхность катализаторов измеряли методом низкотемпературной адсорбции азота на анализаторе «СОРБОМЕТР-М». Расчет удельной поверхности катализаторов проводили по методу БЭТ.

Процесс неокислительной конверсии метана проводили на лабораторной установке проточного типа при атмосферном давлении и температуре 750 °С, объемная скорость подачи газообразного сырья составляла 1000 ч⁻¹. Продукты реакции анализировали методом газовой хроматографии.

На рис. 1 представлены рентгенограммы цеолита HZSM-5, нанопорошка Re и образцов катализатора 5,0 % Re/ZSM-5 до и после проведения процесса неокислительной конверсии метана. Видно, что для обоих образцов катализатора 5,0 % Re/ZSM-5 наблюдаются пики, характерные для металлического Re, при этом присутствие фаз оксидов рения в катализаторе не наблюдается.

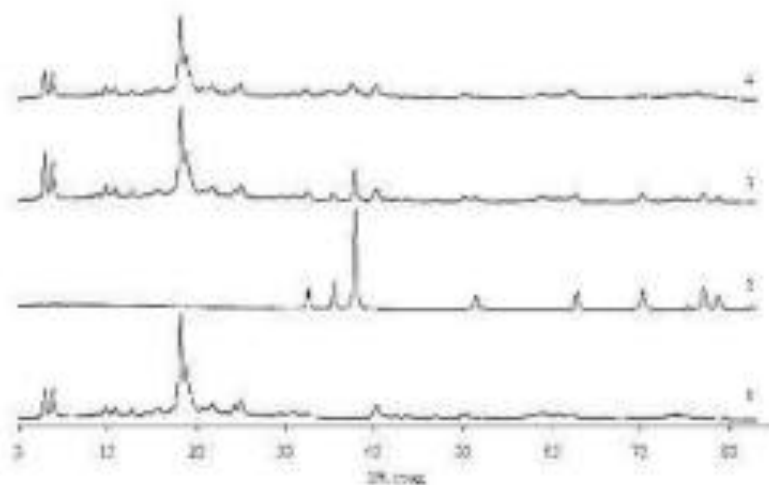


Рис. 1. Рентгенограммы образцов: 1 – HZSM-5; 2 – НПР Re; 3 – 5,0 % Re/ZSM-5 (до реакции); 4 – 5,0 % Re/ZSM-5 (после реакции)

Результаты измерения удельной поверхности исследуемых катализаторов показали, что все они обладают высокой удельной поверхностью (табл. 1). Увеличение концентрации Re в катализаторе Re-4,0 % Mo/ZSM-5 от 0,5 до 2,0 % приводит к повышению удельной поверхности от 330 до 358 м²/г.

Результаты исследования кислотных свойств катализаторов представлены в табл. 1. Видно, что наибольшей концентрацией сильных кислотных центров характеризуется цеолит HZSM-5. Добавка к нему нанопорошка Mo приводит к снижению силы и концентрации его кислотных центров: суммарное количество кислотных центров уменьшается с 996 до 928 мкмоль/г, а концентрация сильных кислотных центров – с 286 до 234 мкмоль/г. Наблюдаемые изменения кислотных свойств катализатора Mo/ZSM-5 связаны с тем, что при его прокаливании на воздухе при 540 °С

происходит миграция Mo в каналы цеолита, где он взаимодействует с кислотными центрами.

Таблица 1. Кислотные характеристики и удельная поверхность катализаторов

| Катализатор | Температура, °C | | Концентрация, мкмоль/г | | | S _{уд.} , м ² /г |
|-------------------------|-----------------|-----------------|------------------------|-----------------|----------------|--------------------------------------|
| | T _I | T _{II} | C _I | C _{II} | C _Σ | |
| HZSM-5 | 201 | 435 | 710 | 286 | 996 | 377 |
| 4,0 % Mo/ZSM-5 | 200 | 415 | 694 | 234 | 928 | 315 |
| 5,0 % Re/ZSM-5 | 190 | 420 | 602 | 287 | 889 | 395 |
| 0,5 % Re-4,0 % Mo/ZSM-5 | 190 | 395 | 671 | 214 | 885 | 330 |
| 1,0 % Re-4,0 % Mo/ZSM-5 | 185 | 390 | 658 | 193 | 851 | 337 |
| 2,0 % Re-4,0 % Mo/ZSM-5 | 180 | 385 | 637 | 170 | 807 | 358 |

Примечание: T_I, T_{II} – температуры максимумов низко- и высокотемпературных пиков на термодесорбционных кривых; C_I, C_{II} и C_Σ – концентрации слабых и сильных кислотных центров и их сумма соответственно.

Для катализатора 5,0 % Re/ZSM-5 наблюдается снижение концентрации низкотемпературных кислотных центров, расположенных, преимущественно, на внешней поверхности цеолита, тогда как содержание высокотемпературных кислотных центров, расположенных в каналах цеолита, не изменяется. Это связано с тем, что при высоких температурах прокаливания катализатора наблюдается агрегация наночастиц рения в крупные образования, которые блокируют каналы цеолита. При этом миграция рения в каналы цеолита и его взаимодействие с сильными кислотными центрами не происходит. Добавление рения к катализатору 4,0 % Mo/ZSM-5 приводит к снижению концентрации его кислотных центров. С увеличением содержания Re в катализаторе от 0,5 до 2,0 % концентрация сильных кислотных центров уменьшается от 214 до 170 мкмоль/г, при этом концентрация слабых кислотных центров также заметно снижается. Наблюдаемое изменение кислотности катализатора связано с блокировкой активных центров рением как в каналах цеолита, так и на его поверхности в процессе приготовления катализатора.

На рис. 2а представлены данные по активности катализаторов 4,0 % Mo/ZSM-5; 5,0 % Re/ZSM-5 и Re-4,0 % Mo/ZSM-5 в процессе неокислительной конверсии метана в ароматические углеводороды. Видно, что активность катализатора 5,0 % Re/ZSM-5 значительно ниже активности образца 4,0 % Mo/ZSM-5. Максимальная конверсия

метана на них за 20 мин реакции составляет 4,0 % и 13,5 %, соответственно. С увеличением продолжительности процесса наблюдается снижение конверсии метана на обоих катализаторах.

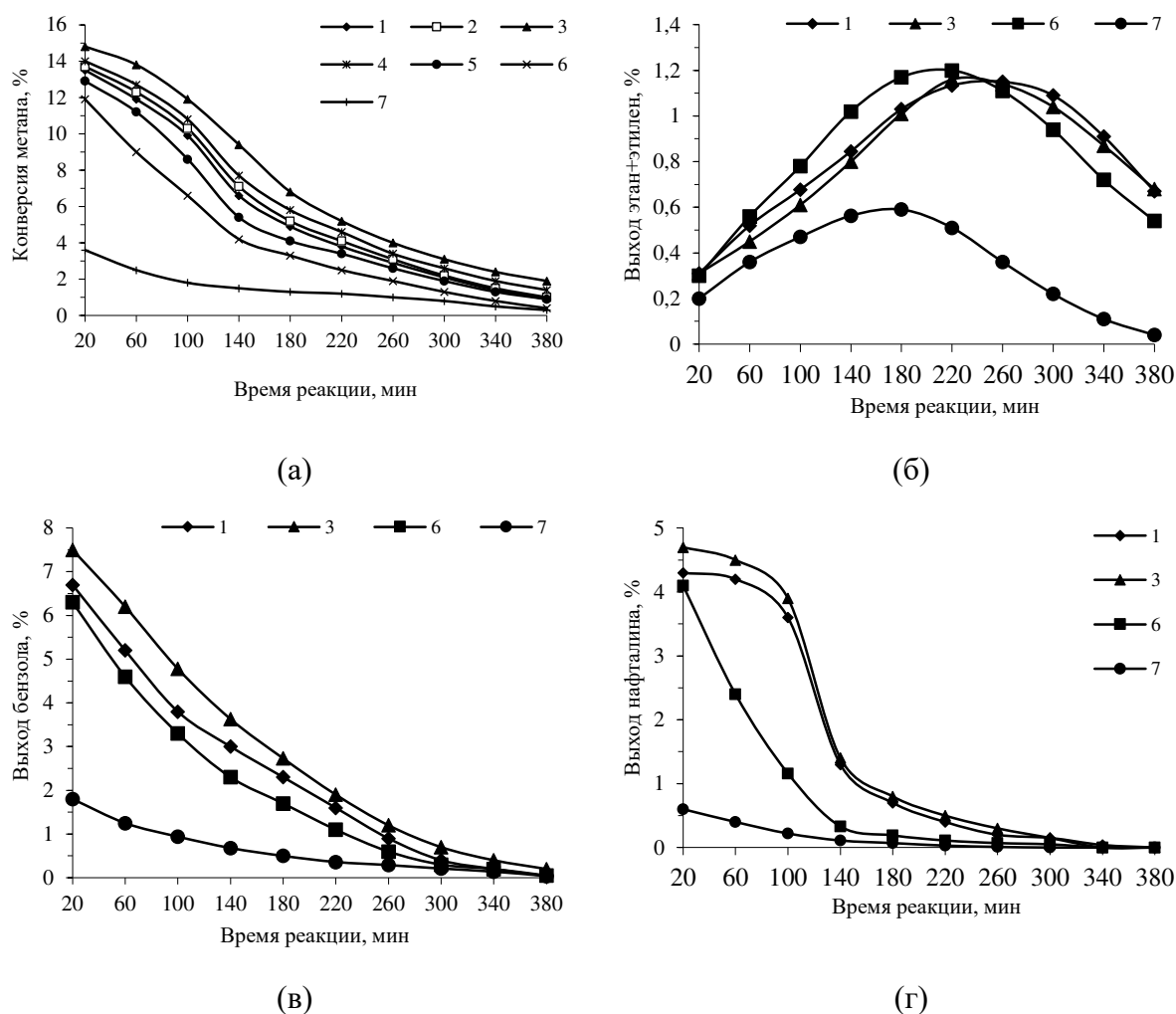


Рис. 2. Изменение конверсии метана (а), суммарного выхода этана и этилена (б), выхода бензола (в) и нафталина (г) от продолжительности реакции на катализаторах Re-4,0 % Mo/ZSM-5 с содержанием Re (% мас.): 1 – 0; 2 – 0,1; 3 – 0,5; 4 – 0,7; 5 – 1; 6 – 2,0, и на катализаторе 5,0 % Re/ZSM-5 (7)

С увеличением содержания НПИ Re в катализаторе 4,0 % Mo/ZSM-5 от 0,1 % до 0,7 % наблюдается повышение его активности в процессе превращения метана. Так, конверсия метана за 20 мин реакции на катализаторе 0,5 % Re-4,0 % MoZSM-5 достигает 14,8 % по сравнению с образцом 4,0 % MoZSM-5, на котором она составляла 13,5 %. Дальнейшее увеличение концентрации Re в катализаторе 4,0 % Mo/ZSM-5 приводит к снижению его активности в конверсии метана. Степень превращения метана на образце 2,0 % Re-4,0 % Mo/ZSM-5 за первые 20 мин реакции составляет 11,9 %. Для всех

исследуемых Re-Mo/ZSM-5 катализаторов наблюдается снижение конверсии метана с ростом продолжительности процесса.

Анализ состава образующихся газообразных продуктов превращения метана, полученных на Re-Mo-содержащих цеолитах, показал, что в ходе реакции суммарный выход этана и этилена постепенно повышается, а затем после 180-260 мин процесса начинает снижаться в результате зауглероживания активных центров катализаторов (рис. 2б). Максимальное количество этана и этилена образуется на катализаторе 2,0 % Re-4,0 % Mo/ZSM-5 и составляет 1,2 %. После 220 мин реакции суммарный выход этана и этилена резко снижается, а уже после 300 мин работы этого катализатора он становится ниже, чем на других образцах. Наименьшее количество этана и этилена образуется на катализаторе 5,0 % Re/ZSM-5, которое не превышает 0,6 %.

Анализ жидких продуктов превращения метана показал, что в их составе содержатся, преимущественно, бензол и нафталин (рис. 2в, г). Наибольшее количество бензола (7,5 %) образуется на катализаторе 0,5 % Re-4,0 % Mo/ZSM-5 в первые 20 мин реакции (рис. 2в). На образце 1,0 % Re-4,0 % Mo/ZSM-5 наблюдается снижение выхода бензола по сравнению с катализатором 4,0 % Mo/ZSM-5. Наименьшее количество бензола (1,8 %) за 20 мин реакции образуется на катализаторе 5,0 % Re/ZSM-5. В ходе протекания процесса дегидроароматизации метана выход бензола снижается на всех катализаторах.

Добавка 0,5 % рения к катализатору 4,0 % Mo/ZSM-5 приводит к увеличению выхода нафталина на 0,4 %, а после 100 мин реакции происходит резкое снижение выхода нафталина на обоих катализаторах (рис. 2г). На других образцах образуется существенно меньше нафталина как вначале процесса, так и в ходе его протекания.

Таким образом, модифицирование катализатора Mo/ZSM-5 рением повышает его активность и продолжительность времени стабильной работы в процессе превращения метана в ароматические соединения. Наибольшей активностью и стабильностью характеризуется катализатор 0,5 % Re-4,0 % Mo/ZSM-5. Увеличение активности катализатора обусловлено уникальными свойствами рения, выполняющего как гидрирующую, так и дегидрирующую функцию.

Работа выполнена в рамках проекта № V.46.2.1 Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук.

Литература

1. Xu Y., Lin L. Applied Catalysis A: General. 1999. Vol. 188. P. 53.

**СИНТЕЗ ДИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА ИЗ СИНТЕЗ-ГАЗА НА
КАТАЛИЗАТОРАХ С ЦЕОЛИТАМИ ZSM-5**
Маршев И.И., Белостоцкий И.А., Волнина Э.А., Кипнис М.А.
**SYNTHESIS OF DIMETHYL ETHER FROM SYNTHESIS GAS ON CATALYSTS
WITH ZEOLITES ZSM-5**

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

E-mail: belostotsky@ips.ac.ru

Одно из направлений переработки углеродсодержащего сырья – окислительная конверсия до синтез-газа, представляющего собой смесь оксидов углерода и водорода. Такой синтез-газ может быть конвертирован до оксигенатов (метанола или диметилового эфира) и далее до углеводородов.

Соответственно, исследования по конверсии синтез-газа до ДМЭ (прямой синтез ДМЭ) актуальны и интенсивно ведутся в настоящее время [1, 2].

При синтезе ДМЭ из синтез-газа протекают три реакции: непосредственно синтез метанола гидрированием CO_2



дегидратация образующегося метанола до ДМЭ



и сопутствующая реакция конверсии CO водой – реакция водяного газа



На основе коммерческого метанольного катализатора Мегамакс 507 синтезирован ряд бифункциональных катализаторов синтеза диметилового эфира (ДМЭ) из синтез-газа. В качестве дегидратирующего компонента использовали коммерческие цеолиты ZSM-5 в H-форме с силикатным модулем (отношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) равным 23, 80, 307 и гамма-оксид алюминия. В таблице 1 приведены характеристики использованных цеолитов и оксида алюминия.

Таблица 1. Характеристики цеолитов типа HZSM-5 и оксида алюминия.

| Образец | $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ | Суд., $\text{м}^2/\text{г}$ | * V_m , $\text{см}^3/\text{г}$ | * V_p , $\text{см}^3/\text{г}$ | К-во дес. NH_3 , $\text{мкмоль}/\text{г}$ | **п.п.п. до 1000°C , % вес. |
|------------|--------------------------------------|--------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|---|---|
| CBV-2314 | 23 | 335 | 0,116 | 0,18 | 1542 | 14,5 |
| CBV-8014 | 80 | 419 | 0,12 | 0,23 | 560 | 13,9 |
| CBV-30014G | 307 | 366 | 0,033 | 0,18 | 116 | 11,5 |
| Оксид Al | 0 | 160 | 0,00087 | 0,54 | 283 | 12,5 |

* V_m , V_p – объём микропор, объём пор диаметром менее 40 нм, соответственно.

**Данные для бифункциональных катализаторов, синтезированных на основе Мегамакса 507 и дегидратирующего компонента с соотношением 1:1.

Эксперименты проведены на каталитической установке, схема которой представлена на рис. 1.

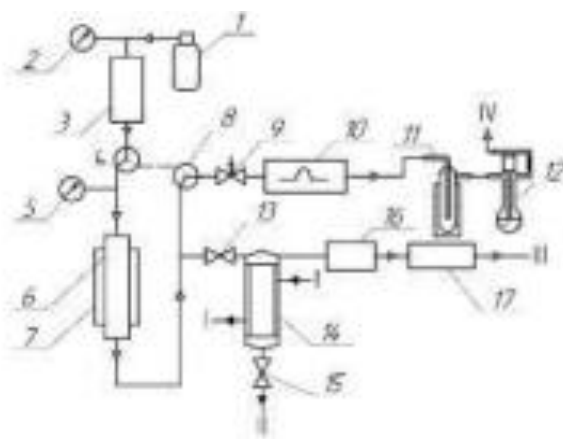


Рис. 1 Схема установки для исследования прямого синтеза ДМЭ

1 – баллон с синтез-газом; 2, 5 – датчики давления; 3 – регулятор расхода; 4, 8 – трехходовые краны; 6 – реактор; 7 – печь; 9 – вентиль тонкой регулировки; 10 – хроматограф; 11 – ловушка со льдом; 12 – реометр; 13, 15 – запорные вентили; 14 – холодильник-сепаратор; 16 – регулятор давления; 17 – измеритель расхода. Потоки: I – проточная вода; II – конденсат; III, IV – конвертированный газ

Активацию катализатора проводили непосредственно в реакторе в смеси 2-3 об. % H_2/N_2 с расходом 2-3 нл/час, поднимая температуру до $220^\circ C$ и контролируя хроматографически поглощение H_2 и выделение H_2O (рис. 2).

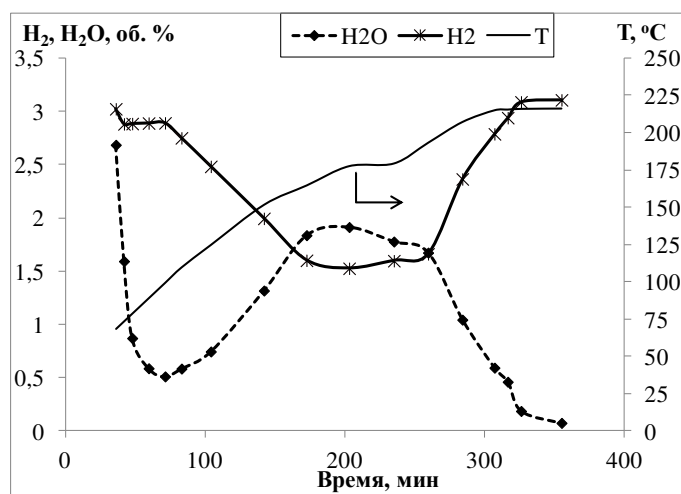


Рис. 2. Активация катализатора CBV-8014/ Al_2O_3

Прекращение поглощения H_2 и, соответственно, выделения воды свидетельствует о полном восстановлении оксида меди, присутствующего в катализаторе.

Активность катализаторов в синтезе ДМЭ изучена при давлении 3 МПа, в диапазоне температур 200-260°C, при нагрузках до 30000 л*(кг кат*час)⁻¹ по синтез-газу, состава, об. %: СО – 21, СО₂ – 6, Н₂ – 67, N₂ – ост.

Как видно из рис. 3, конверсия метанола в ДМЭ с ростом нагрузки падает, но темп падения различен для разных вариантов дегидратирующего компонента. Так, цеолиты с модулями 23 и 80 ведут себя идентично: экспериментальные значения располагаются на одной прямой.

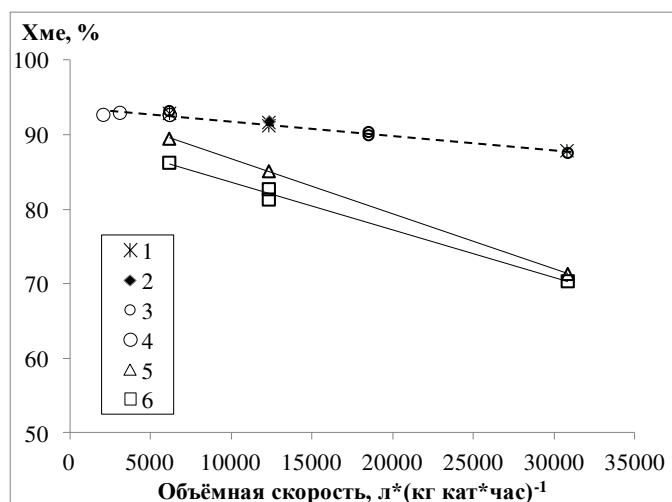


Рис. 3. Влияние объёмной скорости и типа дегидратирующего компонента на конверсию метанола в ДМЭ. Дегидратирующий компонент: цеолит модуль 23 (1, 2), цеолит модуль 80 (3, 4), цеолит модуль 300 (5), Al₂O₃ (6); навеска: 0,8 г (1, 3, 5, 6), 1,2 г (2), 2,4 г (4). Цифры в скобках соответствуют нумерации данных на рисунке.

Цеолиты, особенно с модулем 23, 80 активнее оксида алюминия в дегидратации метанола до ДМЭ, но при этом при 260°C отмечено образование следовых количеств углеводородов. Снижение конверсии метанола при увеличении объёмной скорости связано, по-видимому, с соответствующим снижением парциального давления образующегося метанола. Интерес представляет цеолит с модулем 307, на котором образование углеводородов практически отсутствует, а активность в дегидратации метанола несколько выше, чем у оксида алюминия.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №17-73-30046) на базе ИИХС РАН.

Литература

- 1.Saravanan K., Nam H., Tsubaki N., Bae J.W. // Appl. Catal. B: Env. 2017. V. 217. P. 494.
- 2.Azizi Z., Rezaeimanesh M., Tohidian T., Rahimpour M.R. // Chem. Engin. Process. 2014. V. 82 P. 150.

**ВЫСОКОПРОНИЦАЕМАЯ КОМПОЗИЦИОННАЯ МЕМБРАНА НА
ОСНОВЕ ПОЛИДЕЦИЛМЕТИЛСИЛОКСАНА С ПОВЫШЕННОЙ
СЕЛЕКТИВНОСТЬЮ ПО УГЛЕВОДОРОДАМ C₃₊
Грушевенко Е.А., Князева А.А., Борисов И.Л., Волков А.В.
COMPOSITE MEMBRANE BASED ON POLYDECYLMETHYLSILOXANE FOR
C₃₊ HYDROCARBON SEPARATION**

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

E-mail: evgrushevenko@ips.ac.ru

В связи с увеличением потребления природного газа, увеличится добыча не только традиционного природного газа, но также сланцевого и многокомпонентного «жирного» природного газа, содержащего значительное количество углеводородов C₃₊[1]. Для выделения углеводородов C₃₊ в промышленности преимущественно используют такие разделительные процессы как: низкотемпературная конденсация, низкотемпературная ректификация, абсорбция и адсорбция [2]. Мембранное газоразделение сегодня рассматривается в качестве альтернативного, перспективного подхода по разделению смеси углеводородов, поскольку обладает такими важными преимуществами перед перечисленными выше процессами, как компактность, модульность, пониженные операционные затраты и возможность достижения необходимых степеней очистки газового потока за счет изменения конфигурации мембранных модулей [2].

В связи с тем, что в России не производятся промышленные мембраны, позволяющие решать такие задачи, целью данной работы являлось получение высокопроницаемых композиционных мембран, селективных по углеводородам C₃₊ на пористой полимерной подложке Российского производства.

Выбор материала селективного слоя ключевым образом определяет разделительные свойства композиционной мембраны. В мировой практике для выделения углеводородов C₃₊ используют мембраны на основе полидиметилсилоксана (ПДМС) и полиоктилметилсилоксана (ПОМС). Данные полимеры получили такое широкое распространение благодаря таким его свойствам как стойкость к углеводородам и другим органическим растворителям при эксплуатации и стабильность транспортных характеристик во времени [3]. Мембраны на основе ПДМС обладают высокой газопроницаемостью за счет высокой подвижности полимерной цепи. В то же время для мембраны на основе полиоктилметилсилоксана характеризуются большими по сравнению с ПДМС значениями селективности разделения [4]. Это объясняется тем, что с увеличением длины углеводородного бокового заместителя возрастает сродство мембранного материала к углеводородам и, как результат, росту сорбционной

составляющей селективности разделения [5]. По этой причине, в данной работе, была поставлена задача - получить и исследовать методом газопроницаемости композиционные мембраны на основе полидецилметилсилоксана (ПДецМС), которые, предположительно будут обладать большей селективностью, по сравнению с мембранами на основе ПОМС

Мы предложили простой одностадийный синтез мембранных материалов на основе замещенных полиметилсилоксанов, который заключается в одновременном проведении реакции введения бокового заместителя и сшивки макроцепей в присутствии одного и того же Pt-содержащего катализатора, по реакции гидросилилирования в присутствии катализатора Карстеда [6]. Общая методика синтеза мембранного материала приведена в работе [6]. Полученную в ходе синтеза реакцию смесь наносили на пористую подложку, в качестве которой использовали микрофильтрационную мембрану МФФК-1 (ЗАО НТЦ «Владипор») с пористым слоем из фторопласта Ф-41, нанесенным на нетканую подложку из лавсана. Подложку предварительно импрегнировали дистиллированной водой с целью предотвращения затекания полимера в поры подложки. Нанесение селективного слоя проводили методом погружения посредством касания формовочного раствора рабочей стороной мембраны МФФК-1 на установке получения мембран Cheminstruments EC-200.

В качестве объекта сравнения была получена и исследована мембрана на основе полиоктилметилсилоксана (ПОМС).

Полученные композиционные мембраны были охарактеризованы методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на сканирующем электронном микроскопе ТМ-3000 (Hitachi, Japan).

Измерение газопроницаемости мембран по индивидуальным газам (CH_4 и $\text{n-C}_4\text{H}_{10}$) монометрическим методом при давлении над мембраной 1,5 атм и температуре 25°C. Проницаемость P/l мембраны определяли по формуле (1):

$$P/l = \frac{\Delta P \cdot V_N}{P_{feed} \cdot S \cdot t} \quad (1)$$

где ΔP – разница величины давления под мембранной до и после эксперимента, V_N – объем газа при н.у. прошедший через мембрану площадью S за время t . Рабочая площадь мембраны в ячейке составляла 13.8 см². Идеальная селективность (α_i) по паре газов X и Y разделения мембран рассчитывалась по формуле (2):

$$\alpha(X/Y) = \frac{P_x}{P_y} \quad (2)$$

На рис. 1 приведены микрофотографии полученных композиционных мембран.

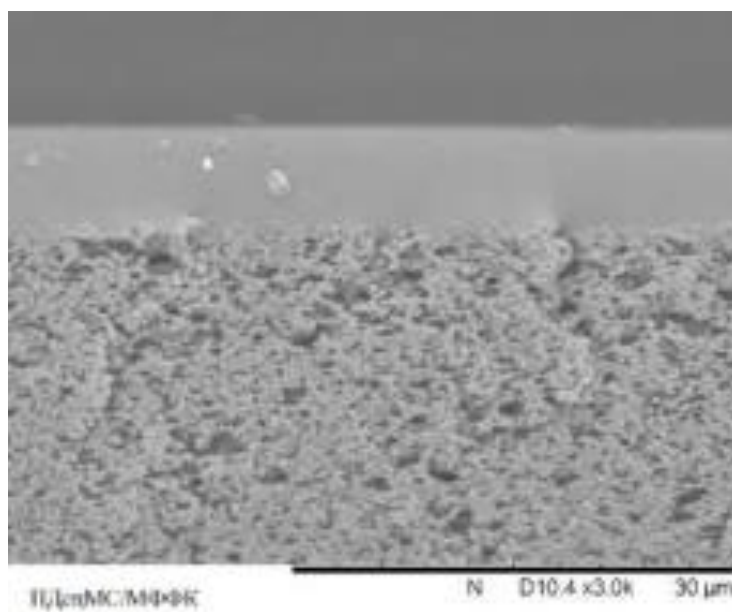


Рис. 1. Микрофотографии композиционных мембран ПДецМС/МФФК.

Как можно видеть на микрофотографиях мембран (Рис.1), что полимер практически не проникает в поры подложки, а толщина селективного слоя для мембраны ПДецМС составила 7,2 мкм. Мембрана ПОМС/МФФК имела сопоставимую толщину, т.к. поскольку методика приготовления мембран была одинакова.

Результаты измерения газопроницаемости мембран по индивидуальным газам представлены в табл. 1.

Таблица 1. Газопроницаемость мембран ПОМС/МФФК и ПДецМС/МФФК ($p_{\text{feed}}=1.5\text{атм}$, $t=25^\circ\text{C}$).

| Мембрана | P, мн.у. ³ /м ² ·атм·час | | α_i (n-C ₄ H ₁₀ /CH ₄) |
|---------------|--|----------------------------------|---|
| | CH ₄ | n-C ₄ H ₁₀ | |
| ПОМС/МФФК | 0.26 | 6.5 | 25 |
| ПДецМС/МФФК | 0.27 | 7.4 | 27 |
| ПОМС* 75 мкм | 0.01 | 0.27 | 25 |
| ПДецМС 75 мкм | 0.01 | 0.23 | 27 |

*Данные по газопроницаемости данного материала представлены в работе [6].

Из таблицы 1 можно отметить, что полученные мембраны являются не дефектными, а их разделительные характеристики хорошо соотносятся с разделительными характеристиками самих материалов селективного слоя: для толстых пленок ПОМС толщиной 4,5 мкм идеальная селективность разделения $n\text{-C}_4\text{H}_{10}/\text{CH}_4$ – 25, для толстых пленок ПДецМС толщиной 2 мкм идеальная селективность разделения $n\text{-C}_4\text{H}_{10}/\text{CH}_4$ – 27. Мембрана ПОМС/МФФК, полученная в ходе работы, по своим транспортным и разделительным характеристикам превышает промышленные композиционные мембраны на ультрафильтрационной пористой подложке с селективным слоем на основе полиоктилметилсилоксана, известным из литературе с учетом условий проведения измерений (при 20°C и $p \rightarrow 0$ $P(\text{CH}_4) = 0.2$ мн.у.³/м²·атм·час, $P(n\text{-C}_4\text{H}_{10}) = 3.1$ мн.у.³/м²·атм·час) [7].

Таким образом, в ходе работы была впервые предложена методика получения композиционных мембран на отечественных микрофильтрационных подложках МФФК с селективным слоем на основе полидецилметилсилоксана и получены мембраны сравнения с селективным слоем на основе полиоктилметилсилоксана. Определены транспортные свойства полученных композиционных мембран. Показано, что мембраны с селективным слоем на основе ПДецМС обладают большей, чем мембраны с селективным слоем на основе ПОМС (аналог материала селективного слоя промышленной мембраны) идеальной селективностью разделения по газам n -бутан/метан и большей проницаемостью по сравнению с промышленными композиционными мембранами на основе ПОМС.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №16-08-00830_а. Авторы выражают благодарность Бахтину Д.С. за предоставленные микрофотографии мембран и Центру Коллективного Пользования «Новые нефтехимические процессы, полимерные композиты и адгезивы» за предоставленное для проведение исследования оборудование.

Литература

1. Григорьев Л.М., Митрова Т.А. Макаров А.А. Прогноз развития энергетики мира и России до 2040 г. Москва, ИНЭИ РАН, 2014. 175 с.
2. Ravanchi M. T., Kaghazchi T., Kargari A. Application of membrane separation processes in petrochemical industry: a review. Desalination. 2009. V. 235. №. 1. P. 199.

3. Bernardo P., Drioli E., Golemme G. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2009. V. 48. №. 10. P. 4638.
4. Schultz J., Peinemann K.-V. *Journal of Membrane Science*. 1996. V. 110. P. 37.
5. S.A. Stern, V.M. Shah, B.J. Hardy. *Journal of Polymer Science. Part B*. 1987. V.25. P. 1263.
6. Грушевенко Е.А., Борисов И.Л., Бахтин Д.С. и др. Мембраны и мембранные технологии. 2017. Т. 7. №2. С. 117.
7. Mushardt H., Muller M., Shishatskiy S. et al. *Membranes*. 2016. V. 6. P. 16.

ЗАДЕРЖКИ САМОВОСПЛАМЕНЕНИЯ МЕТАН-ВОЗДУШНЫХ СМЕСЕЙ С ДОБАВКАМИ АЛКАНОВ C₂-C₅

Арутюнов А.В.^{1,2}, Никитин А.В.¹, Меркулова М.В.³, Царенко А.А.³, Трошин К.Я.¹,
Арутюнов В.С.¹

SELF-IGNITION DELAY IN METHANE-AIR MIXTURES WITH ADMIXTURE OF C₂-C₅ ALKANES

¹Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва

²Факультет ВМК МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва

³Московский физико-технический институт, Долгопрудный

E-mail: aarutyunovv@gmail.com

Введение

Одной из важнейших и сложнейших экономических и экологических проблем нефтяного комплекса остается проблема утилизации попутного нефтяного газа (ПНГ). Несмотря на все предпринимаемые усилия и законодательные меры, доля факельного сжигания ПНГ в России последние десять лет не снижается, оставаясь на уровне 25÷28% [1]. Значительную часть ПНГ можно было бы использовать в качестве топлива для удовлетворения собственных потребностей в энергии и тепле самих добывающих предприятий и ближайших к ним регионов. Однако в отличие от товарного природного газа попутный газ не имеет какого-либо определенного состава. Присутствие в ПНГ широкого набора углеводородов C₂÷C₅⁺, реакционная способность которых отличается на порядки, затрудняет его эффективное использование в энергоустановках. Примесь тяжелых компонентов C₅⁺ с низкими октановыми (метановыми) числами делает ПНГ склонным к детонации и не позволяет достигать номинальной мощности двигателей. Использование таких смесей приводит к повышенному смоло- и сажеобразованию в двигателе, т.е. к снижению его ресурса. Поэтому необходима очистка ПНГ от тяжелых компонентов [2]. Однако независимо от применяемых технологий удаления или конверсии примеси тяжелых алканов следует четко представлять предельно допустимое содержание этих компонентов, еще не приводящее к существенному снижению детонационной стойкости газомоторного топлива, и, соответственно, необходимую глубину очистки, определяющую экономику процесса. К сожалению, такие данные в литературе практически отсутствуют.

Целью работы было определение влияния небольших добавок алканов C₂÷C₅ на задержку самовоспламенения сложных углеводородных смесей, имитирующих реальные природные и попутные газы. Работа продолжает исследование [3], в котором изучалось самовоспламенение бинарных смесей метана с алканами C₃-C₅. В данной

работе, помимо более детального исследования бинарных смесей были исследованы тройные и более сложные смеси.

Результаты и обсуждение

Как и в [3], задержку самовоспламенения определяли в замкнутом объеме в статической установке перепускного типа, подробно описанной в [4]. В работе использовали заранее перемешанные смеси, выдержанные в смесителе объемом 5 л не менее 48 часов. Задержку определяли в области относительно низких температур $T = 523 \pm 1000$ К при начальном давлении $P_0 = 1$ атм и коэффициенте избытка топлива $\varphi = 1,0$.

В работе был получен ряд новых интересных зависимостей. Прежде всего, это касается температурной зависимости задержки воспламенения в ряду C_1 - C_5 углеводородов. Вопреки ожиданиям, энергия активации задержки воспламенения индивидуальных углеводородов в этом ряду меняется немонотонно, демонстрируя явный экстремум для этана (рис. 1). Хотя по существующим представлениям более естественно было бы ожидать, что окисление этана будет протекать легче, чем метана.

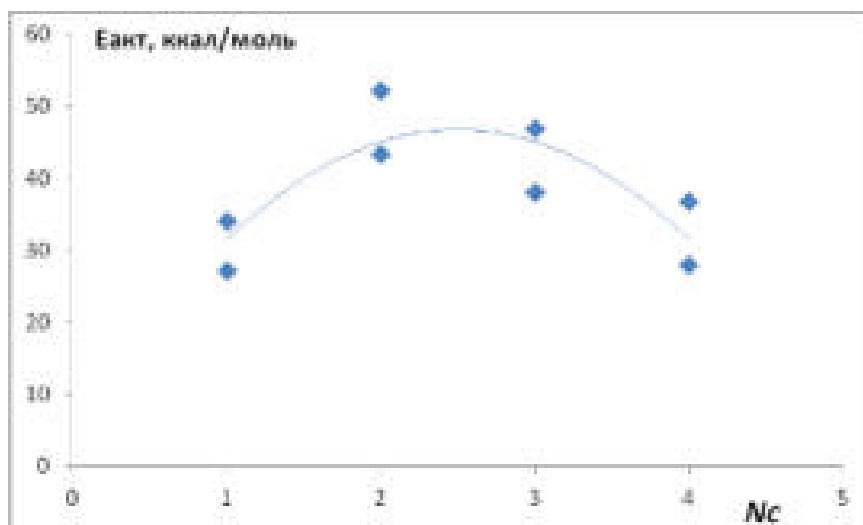


Рис. 1. Зависимость энергии активации задержки воспламенения индивидуальных углеводородов C_1 - C_5 от числа углеродных атомов N_c в молекуле углеводорода.

Даже для пропана энергия активации задержки воспламенения выше энергии активации задержки воспламенения метана. И только энергия активации задержки воспламенения бутана примерно сравнивается с энергией активации задержки

воспламенения метана. О такой экстремальной зависимости энергии активации задержки воспламенения легких алканов в литературе до сих пор не сообщалось.

Зависимость задержки самовоспламенения всех бинарных метан-углеводород-воздушных смесей от концентрации углеводородной добавки имеет практически идентичный вид (рис. 2) с небольшими индивидуальными различиями. Добавки всех C_2 - C_5 углеводородов на уровне 1% в два-три раза снижают задержку воспламенения метана. А их добавки на уровне 10% делают задержку воспламенения смеси практически неотличимой от задержки воспламенения добавляемого углеводорода.

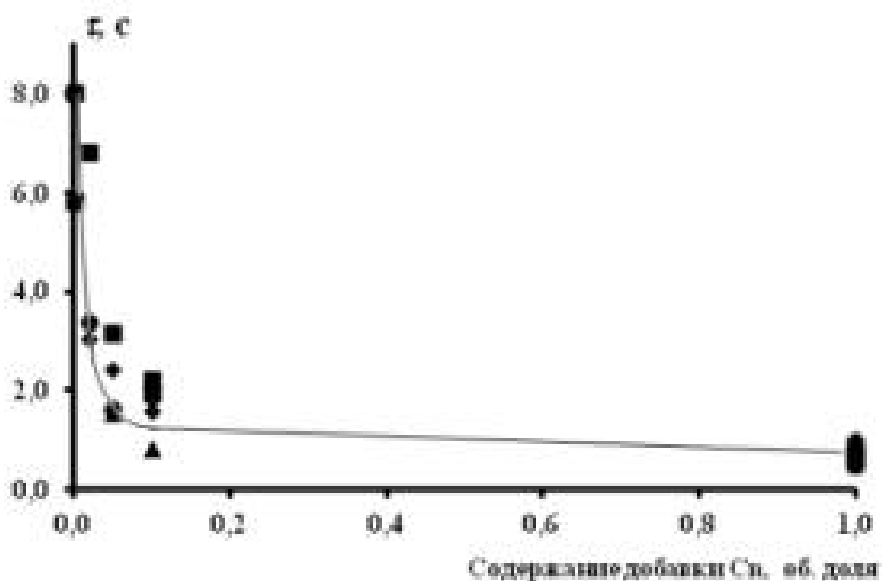


Рис. 2. Зависимость задержки самовоспламенения бинарных метан-углеводородных смесей от объемной доли добавленного углеводорода. Добавляемый углеводород: (♦) - этан, (■) – пропан, (●) – бутан, (▲) – пентан. $T = 900$ К. $P = 1$ атм.

Однако в этом ряду наблюдаются интересные индивидуальные отличия. Вопреки естественным ожиданиям и определенному выше порядку изменения энергии активации задержки воспламенения C_2 - C_5 углеводородов (рис. 1), наибольшее снижение задержки вызывает добавка этана. Снижение задержки при добавлении такого же количества пропана и бутана немного ниже. И только добавление пентана позволяет получить задержку воспламенения немного ниже, чем при добавлении этана (рис. 3). Такое поведение характерно для всего диапазона концентраций добавляемых углеводородов от 1 до 10%. Полученная немонотонная зависимость влияния добавок C_2 - C_5 углеводородов на задержку воспламенения бинарных метан-углеводород-воздушных смесей от числа атомов углерода в молекуле добавляемого углеводорода достаточно неожиданна, ранее не наблюдалась, и требует серьезного теоретического анализа.

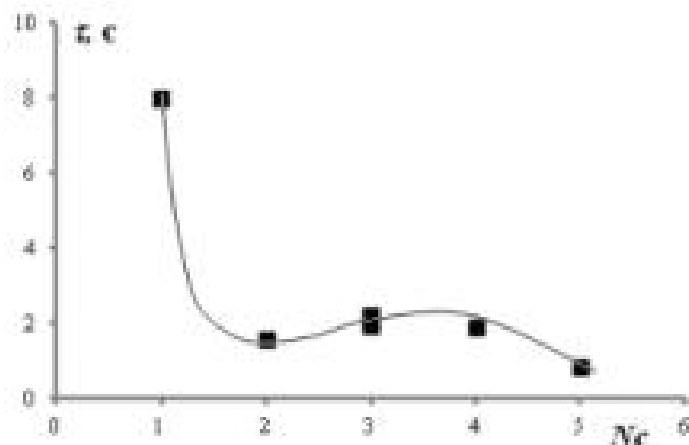


Рис. 3. Зависимость задержки воспламенения бинарных метан-углеводородных смесей при объемной доле добавленного углеводорода C_n равной 0,1 от числа углеродных атомов N_c в молекуле углеводорода.

Тем не менее, как следует из данных на рис. 3, в первом приближении влияние добавок всех легких алканов C_2 - C_5 на величину задержки самовоспламенения метан-воздушных смесей достаточно близко, что позволяет рассчитывать на возможность их описания если не одинаковыми, то достаточно близкими зависимостями.

В работе были также проведены исследования задержки самовоспламенения тройных метан-этан-пропановых, метан-этан-бутановых и метан-этан-пентановых смесей. На рис. 4 представлена зависимость задержки самовоспламенения таких тройных смесей от концентрации в них этана.

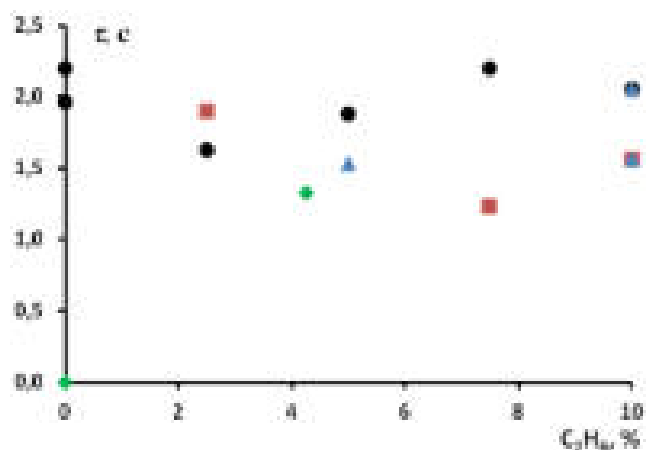


Рис. 4. Зависимость задержки самовоспламенения тройных метан-этан-пропановых (●), метан-этан-бутановых (■), и метан-этан-пентановых (▲) смесей от концентрации в них этана. $[CH_4] = 90\%$, $[C_2H_6] + [C_nH_{2n+2}] = 10\%$. $T = 900$ К. $P = 1$ атм.

Как видно из полученных данных, задержки воспламенения всех исследованных смесей, содержащих добавки 10% более тяжелых алканов к метану, достаточно близки.

Различие полученных значений не превышает точность их определения. Также не было выявлено какой-либо регулярной зависимости энергии активации задержки самовоспламенения таких смесей от соотношения этана и добавляемого еще одного алкана.

Выводы

На основании полученных данных по задержкам самовоспламенения тройных смесей углеводородов можно сделать вывод, что в первом приближении действие добавок всех углеводородов C_2-C_5 к метану очень близко, причем в любых сочетаниях. Это позволяет надеяться на возможность получения общей формулы для расчета задержки самовоспламенения и определения детонационной стойкости таких сложных смесей, содержащих до 10-15% углеводородов C_2-C_5 в метане. В свою очередь, это даст возможность оценивать необходимую глубину очистки ПНГ от тяжелых алканов для снижения дерейтинга газопоршневых энергоустановок при использовании в них в качестве топлива попутного нефтяного газа.

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных исследований ИХФ РАН № 47.16. Номер темы ФАНО 0082-2014-0004. Номер государственной регистрации ЦИТИС: ААА-А17-117040610283-3.

Литература

1. Соловьянов А. А. Нефтегазохимия. 2015. № 1. С. 12–16.
2. Арутюнов В. С., Синев М. Ю., Шмелев В. М., Кирюшин А. А. Газохимия. 2010. № 1 (11). С. 16–20.
3. Трошин К.Я., Никитин А.В., Борисов А.А., Арутюнов В.С. Физика горения и взрыва. 2016. Т.52. №4. С. 15-23.
4. Borisov A. A., Knorre V. G., Kudryashova E. L., Skachkov G. I., Troshin K. Ya. Chem. Phys. Rep. 1998. V. 17, N 7. P. 1323–1331.

**АНАЛИЗ ЛИТЕРАТУРНЫХ МОДЕЛЕЙ ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА В
ОБЛАСТИ УМЕРЕННЫХ ТЕМПЕРАТУР**

Дмитрук А.С.^{1,2}, Никитин А.В.², Озерский А.В.², Арутюнов А.В.², Арутюнов В.С.^{1,2}

**ANALYSIS OF LITERATURE MODELS OF OXIDATION OF METHANE AT
INTERMEDIATE TEMPERATURES**

¹ *Факультет фундаментальной физико-химической инженерии МГУ имени М.В.
Ломоносова, Москва*

E-mail: anitadmitruk@gmail.com

² *Институт химической физики имени Н.Н. Семенова РАН, Москва*

В мире наблюдается неуклонное снижение ресурсов ископаемых жидких углеводородов [1], в то время как запасы различных газообразных углеводородов минимум на два порядка превышают запасы жидких [2], что делает газообразные углеводороды очень перспективным источником энергии и углеводородного сырья для производства транспортных топлив и нефтехимических продуктов для мировой экономики. Однако, известные в настоящее время газохимические технологии, позволяющие превращать природный газ в синтетические жидкие углеводороды, реализованные как крупнотоннажные технологические процессы, имеют слишком низкую экономическую эффективность. Поэтому важной задачей становится разработка принципиально новых газохимических технологий для превращения газофазных углеводородов в жидкие топлива и химические продукты. В качестве одного из таких перспективных направлений рассматривается парциальное окисление метана в метанол (ПОММ). Оно позволяет получать метанол прямым одностадийным окислением метана [3], и создавать на этой базе эффективные процессы превращения природного газа в жидкие продукты [4].

Перспективы промышленной реализации процесса ПОММ делают необходимым не только тщательное экспериментальное исследование его режимов и зависимости выхода продуктов от основных параметров [5], но и всестороннее кинетическое моделирование этого сложного разветвлено-цепного процесса. Среди целей такого моделирования - поиск возможностей и условий повышения выхода целевых продуктов и обеспечение устойчивости этого сложного процесса с большим числом нелинейных стадий при возможных флуктуациях его параметров [6].

В литературе представлено достаточно много детальных кинетических схем, которые с той или иной степенью полноты и достоверности могут претендовать на описание процесса окисления метана в области температур ниже 1000 К и учитывают образование метанола и/или других оксигенатов [7-22]. Однако большинство из них не включают достаточно полный блок элементарных стадий, ответственных за получение

и расходование метанола, поскольку изначально предназначено для исследования процессов горения метана при более высоких температурах. Также, при выборе или разработке специализированной модели ПОММ помимо температурного диапазона необходимо учитывать специфику этого процесса – высокие (выше 20 атм) давления и низкую (менее 10 %) концентрацию кислорода.

В данной работе было проведено численное моделирование процесса ПОММ с использованием 6-х кинетических механизмов парциального окисления метана: Веденеев [7], Ranzi [22], NUI Galway [18], Battin-Leclerc [20], Rasmussen [10] и Lodeng [9], в условиях, соответствующих экспериментам в проточном реакторе в работе [23].

На рисунке 1 приведен рассчитанный по отобранным моделям разогрев реагирующей смеси по длине реактора без учета теплотерь в стенку. Наблюдаемые различия в температуре связаны с заметным различием в расчетном составе конечных продуктов и, как следствие, различием в расчетном тепловом эффекте реакции. Гораздо более существенны различия в полученных значениях периода индукции. По этому параметру модели Rasmussen (5) и Lodeng (6) практически выпадают из общего тренда, что указывает на их серьезные изъяны.

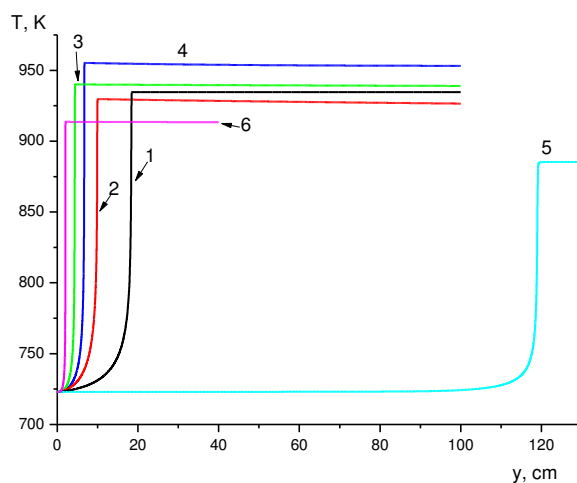


Рис. 1. Расчет распределения температуры по длине реактора при использовании кинетических моделей Веденеева (1), Ranzi (2), NUI Galway (3), Battin-Leclerc (4), Rasmussen (5) и Lodeng (6). Метано-воздушная смесь с начальным отношением $[O_2]_0/[CH_4]_0=0.05$, $p=80$ атм и начальной температурой 723 К.

Следующая группа сопоставительных расчетов, представленных на рисунке 2, описывает распределение концентрации метанола по длине реактора. Все механизмы

показывают выход концентрации метанола на максимальное значение, после которого наблюдается спад.

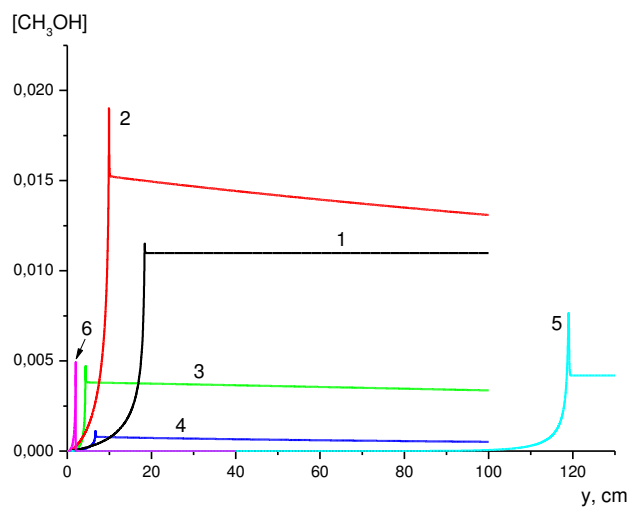


Рис. 2. Расчет распределения концентрации метанола (мольные доли) по длине реактора при использовании кинетических моделей Веденеева (1), Ranzi (2), NUI Galway (3), Battin-Leclerc (4), Rasmussen (5) и Lodeng (6). Метано-воздушная смесь с начальным отношением $[O_2]_0/[CH_4]_0=0,05$, $p=80$ атм и начальной температурой 723 К.

Расчет распределения концентрации формальдегида по длине реактора (рисунок 3) также показал существенные различия моделей. Наиболее адекватные экспериментальным значениям результаты опять показали механизмы Веденеева (1) и Ranzi (2). Но если концентрация метанола по механизму Ranzi (2) была заметно выше, чем по механизму Веденеева (1), то для формальдегида это соотношение противоположное.

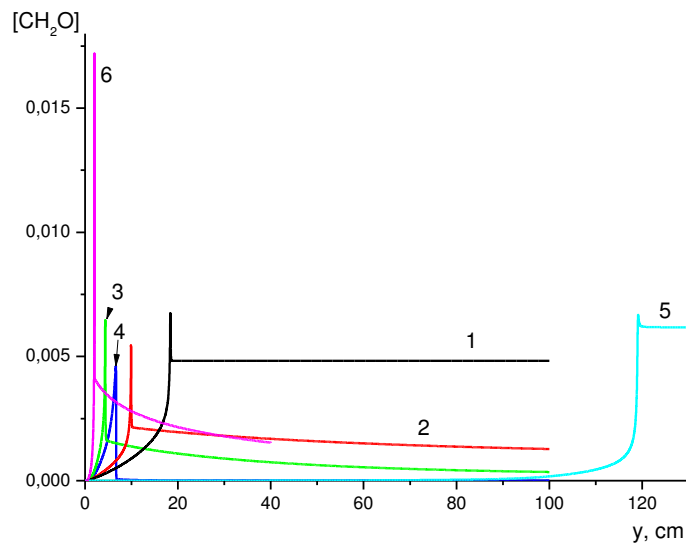


Рис. 3. Расчетное распределение концентрации формальдегида по длине реактора (мольные доли) при использовании кинетических моделей Веденева (1), Ranzi (2), NUI Galway (3), Battin-Leclerc (4), Rasmussen (5) и Lodeng (6). Метано-воздушная смесь с начальным отношением $[O_2]_0/[CH_4]_0=0.05$, $p=80$ атм и начальной температурой 723 К.

Проведенный анализ применимости имеющихся литературных моделей окисления метана в области умеренных температур для описания парциального окисления метана в метанол показал, что практически все они малопригодны для этой цели. Только две модели Веденева (1) и Ranzi (2) дают результаты, достаточно близкие экспериментальным данным. Но в существенных деталях результаты этих работ также расходятся между собой. Все это указывает на необходимость разработки более реалистической и адекватной модели процесса ПОММ. Видимо, модели Веденева (1) и Ranzi (2) могут быть взяты за основу такой модели, как впрочем, и фрагменты других рассмотренных моделей. Но необходим тщательный анализ маршрутов образования основных продуктов и чувствительности процесса к ключевым элементарным стадиям, а также тщательный выбор кинетических параметров этих ключевых стадий.

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных исследований ИХФ РАН № 47.16. Номер темы ФАНО 0082-2014-0004. Номер государственной регистрации ЦИТИС: ААА-А17-117040610283-3.

Литература

1. BP Statistical Review of World Energy, 2015

<http://www.bp.com/en/global/corporate/energy-economics/statistical-review-of-world-energy.html>)

2. Арутюнов В.С., Лисичкин Г.В. Энергетические ресурсы XXI столетия: проблемы и прогнозы. Могут ли возобновляемые источники энергии заменить ископаемое топливо? Успехи химии. 2017. Т.86. №8. С. 777-804.
3. Арутюнов В.С., Крылов О.В. Органическая химия: Окислительные превращения метана. 2-е изд., испр. и доп. М.: Юрайт. 2017. -371 с.
4. Савченко В.И., Макарян И.А., Фокин И.Г., Седов И.В., Магомедов Р.Н., Липилин М.Г., Арутюнов В.С. Малотоннажные GTL-процессы на базе прямого парциального окисления углеводородных газов без стадии получения синтез-газа. Нефтепереработка и нефтехимия, 2013. №8. С.21-26.
5. Arutyunov V.S., Basevich V.Ya., Vedenev V.I. Modern State of Direct High Pressure Partial Oxidation of Natural Gas to Methanol. // Ind.Eng.Chem.Res. 1995. Vol. 34. №12. P. 4238-4243.
6. Арутюнов А.В., Беляев А.А., Лидский Б.В., Никитин А.В., Посвянский В.С., Арутюнов В.С. Термокинетические колебания при парциальном окислении метана. Химическая физика, 2017, Т.36, №6, С. 3-11.
7. Веденеев В.И., Гольденберг М.Я., Горбань Н.И., Тейтельбойм М.А. Количественная модель окисления метана при высоких давлениях. I. Описание модели. Кинетика и катализ. 1988. Т.29. №1. С.7-14.
8. Арутюнов В.С., Басевич В.Я., Веденеев В.И., Романович Л.Б. Кинетическое моделирование прямого газофазного окисления метана в метанол при высоком давлении. // Кинетика и катализ. 1996. Т. 37. С. 20-28.
9. Lødeng R, Lindvag O.A., Søraker P., Roterund P.T., Onsager O.T. Experimental and modeling study of the selective homogeneous gas phase oxidation of methane to methanol. Ind. Eng. Chem. Res. 1995. V.34. P.1044-1069.
10. Rasmussen C.L., Jacobsen J.G., Glarborg P. Experimental measurements and kinetic modeling of CH₄/O₂ and CH₄/C₂H₆/O₂ conversion at high pressure. Int. J. Chem. Kinet. 2008. V.40. P.778-807.
11. Mechanical and Aerospace Engineering (Combustion Research), University of California at San Diego: Chemical-Kinetic Mechanisms for Combustion Applications, San Diego Mechanism, version 2014-02-17 <http://combustion.ucsd.edu>
12. Coppens F.H.V., DeRuycck J., Konnov A.A. Combust. Flame, 2007, 149, 409–417.

13. Marinov, N.M, A Detailed Chemical Kinetic Model for High Temperature Ethanol Oxidation. *Int. J. Chem. Kinet.* 31:183-220 (1999).
14. Huang, J. and Bushe, W. K., Experimental and kinetic study of autoignition in methane/ethane/air and methane/propane/air mixtures under engine relevant conditions, *Combust. Flame* 144 (2006) 74-88.
15. GRI-Mech Version 3.0 7/30/99 (http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/)
16. Coda Zabetta, E., Hupa, M., A Detailed Kinetic Mechanism with Methanol for Simulating Biomass Combustion and N-Pollutants. *Combustion and Flame*, Volume 152, Issues 1-2, january 2008, Pages 14-27.
17. Petersen E.L., Kalitan D.M., Simmons S., Bourque G., Curran H.J., Simmie J.M. Methane/Propane Oxidation at High Pressures: Experimental and Detailed Chemical Kinetic Modelling, *Modelling, Proceedings of the Combustion Institute*, 31: 447--454, 2007.
18. <http://c3.nuigalway.ie/naturalgas3.html>
19. Burke U., Metcalfe W.K., Burke S.M., Heufer K.A., Dagaut P., Curran H.J. A Detailed Chemical Kinetic Modeling, Ignition Delay time and Jet-Stirred Reactor Study of Methanol. *Combustion and Flame*. 2016. V.165. P.125–136.
20. Husson B., Ferrari M., Herbinet O., Ahmed S.S., Niass T., Glaude P.A., Battin-Leclerc F. Mechanism for the oxidation of ethylbenzene. 2011. https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00772058/file/Supplemental_data_2.txt
21. Lindstedt R.P., Meyer M.P., A dimensionally reduced reaction mechanism for methanol oxidation. *Proc. Combust. Inst.*, Volume 29, Issue 1, pp. 1395-1402, 2002.
22. Ranzi E., Frassoldati A., Grana R., Cuoci A., Faravelli T., Kelley A.P., Law C.K. Hierarchical and comparative kinetic modeling of laminar flame speeds of hydrocarbon and oxygenated fuels. *Progress in Energy and Combustion Science*, 38 (4), pp. 468-501 (2012).
23. Арутюнов В.С., Рудаков В.М., Савченко В.И., Шеверденкин Е.В., Шеверденкина О.Г., Желтяков А.Ю. Кинетика парциального окисления алканов при высоких давлениях. Окисление метана в реакторах с поверхностью из нержавеющей стали и кварца. *Теоретические основы химической технологии*. 2002. Т.36. №5. С.518-523.

ОБРАЗОВАНИЕ САЖИ В ПРОЦЕССЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ПАРЦИАЛЬНОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА В ПРИСУТСТВИИ ПАРОВ ВОДЫ

Лугвищук Д. С.¹, Митберг Э. Б.^{1,2}, Мордкович В. З.^{1,2}

¹ФГБНУ “Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов”, г. Троицк

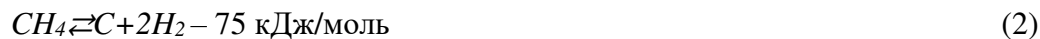
²ООО “ИНФРА технологии”, г. Москва

E-mail: lugvishchuk.d@tisnum.ru

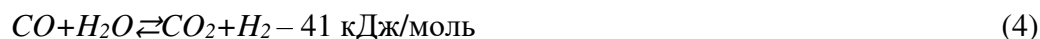
На испытательной установке некаталитического высокотемпературного парциального окисления (РОХ) метана производительностью 8 н.м³/час изучено влияние сатурации метана парами воды на сажеобразование при различной степени насыщения. Получены зависимости состава синтез-газа от соотношения H₂O/CH₄, а также качественная и количественная зависимости образования сажевых агломератов от степени насыщения парами воды чистого метана и природного газа. Структурные особенности образовавшейся сажи исследованы методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, а также рентгенофазового анализа.

Одна из наиболее острых проблем в технологии некаталитического высокотемпературного парциального окисления природного газа до синтез-газа – это сажеобразование.

К образованию сажи ведут побочные реакции в процессе турбулентного горения:



Как отмечено в работах [1-2], введение пара увеличивает выход синтез-газа, уменьшает сажеобразование и защищает катализатор. Водяной пар часто применяют в каталитических процессах получения синтез-газа в роли основного или вторичного окислителя. Добавление пара в процесс парциального окисления промотирует реакции парового риформинга и равновесия водяного газа (1.4), которые увеличивают концентрацию водорода в синтез-газе.



Систематические сведения о сажеобразовании в ходе высокотемпературного парциального окисления, влиянии водяного пара и влиянии присутствия старших гомологов метана в природном газе в литературе отсутствуют, что привело к постановке экспериментальных исследований в настоящей работе.

Целью настоящей работы являлось изучение сажеобразования в процессе высокотемпературного парциального окисления природного газа и чистого метана при сатурации сырья парами воды.

Для проведения экспериментов была собрана испытательная установка некаталитического высокотемпературного парциального окисления метана предназначенная для исследования, как конструкторских решений реактора парциального окисления, так и самого процесса парциального окисления.

Реактор парциального окисления состоит из трех последовательно соединенных между собой частей (рис 1):



Рис. 1. Реактор парциального окисления

Данные по составу продуктов для серии экспериментов и средние эквивалентные значения представлены в табл. 1. После каждого проведенного эксперимента проводили визуальный осмотр камеры горения и фиксировали состояние ее стенки.

В ходе экспериментов установлено, что при незначительном увеличении мольного соотношения H_2O/CH_4 с 0 до 0.07, при использовании природного газа, соотношение H_2/CO выросло с 1.60 до 1.65. В случае эксперимента с чистым метаном соотношение поднялось с 1.61 до 1.66 соответственно. Следует отметить незначительный рост концентраций CO_2 в обоих экспериментах, а также снижение концентрации CO . Данная закономерность вполне ожидаема в связи с протеканием реакции (4) и наблюдается во всех случаях, кроме экспериментов с максимальной сатурацией. При этом в данных экспериментах наблюдали крайне низкую конверсию углеводородного сырья, что говорит о подавлении парциального окисления присутствием слишком большой концентрации водяного пара. Соответственно, остаточное содержание кислорода в

экспериментах не превышало 1% об, за тем же исключением. Также можно наблюдать, что с увеличением соотношения H_2O/CH_4 , вследствие протекания реакции (4), увеличивается соотношение H_2/CO , но падает конверсия метана (табл. 1).

Таблица 1. Условия экспериментов и составы газовых продуктов конверсии

| № Эксперимента | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|----------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Углеводородное сырье | ПГ | ПГ | ПГ | ПГ | ЧМ | ЧМ | ЧМ | ЧМ |
| Температура сатурации, °С | - | 40 | 60 | 80 | - | 40 | 60 | 80 |
| Температура в камере горения, °С | 1430 | 1420 | 1380 | 1210 | 1420 | 1390 | 1380 | 1030 |
| Мольное соотношение H_2O/CH_4 | 0.00 | 0.07 | 0.22 | 0.79 | 0.00 | 0.07 | 0.22 | 0.79 |
| H_2 | 56.9 9 | 56.5 4 | 54.8 3 | 7,06 | 55.8 4 | 55.1 5 | 57.3 9 | 11.0 7 |
| O_2 | 0.07 | 0.12 | 0.07 | 33.7 6 | 0.35 | 0.81 | 0.05 | 30.4 1 |
| CO_2 | 3.73 | 4.24 | 5.6 | 1.06 | 3.78 | 4.08 | 5.23 | 0.13 |
| N_2 | 0.57 | 0.77 | 0.66 | 0.38 | 1.55 | 3.33 | 0.02 | 0.03 |
| C_2H_4 | 0.09 | 0.14 | 0.2 | 0.02 | 0.12 | 0.09 | 0.13 | 0 |
| CH_4 | 2.22 | 2.71 | 4.56 | 56.2 7 | 2.67 | 2.41 | 3.11 | 58.3 6 |
| C_2H_6 | 0.82 | 1.28 | 1.78 | 1.10 | 0.99 | 0.82 | 1.23 | 0 |
| CO | 35.5 1 | 34.2 | 32.3 | 0.00 | 34.7 | 33.3 1 | 32.8 4 | 0 |
| C_3H_6 | 0 | 0 | 0 | 0.35 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Сумма | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Соотношение H_2/CO | 1.60 | 1.65 | 1.70 | 0.00 | 1.61 | 1.66 | 1.75 | 0.00 |

В работе изучено влияние паров воды на процесс высокотемпературного парциального окисления природного газа и чистого метана. Установлено, что увеличение соотношения H_2O/CH_4 приводит к повышению соотношения H_2/CO . Повышение количества водяного пара, вводимого в процесс парциального окисления, приводит к снижению конверсии углеводородного сырья. Примечательно, что в широком интервале соотношений H_2O/CH_4 количество, характер выпадения и структура сажи существенно не меняются, но при критическом соотношении $H_2O/CH_4 = 0.79$, наблюдается отсутствие сажи, что, вероятно, является следствием низкой конверсии метана в реакции парциального окисления.

Использование чистого метана в качестве углеводородного сырья вместо природного газа позволило исключить образование сажи в камере горения и локализовать ее осаждение на стенках в зоне перед холодильником закалики синтез-газа.

Сканирующая электронная микроскопия (Рис. 2б) показывает глобулярные структуры диаметром порядка 1 мкм, агломерированные в образования диаметром порядка 4 мкм. Глобулярная морфология подтверждает гипотезу о сажеобразовании и росте в газовой фазе, а не на поверхности стенки реактора [3]. Просвечивающая

электронная микроскопия (Рис. 2а) показывает ярко выраженную графитовую структуру внутри глобул, что характерно для частиц, образовавшихся и выросших при высоких температурах (аморфные частицы растут в зоне охлаждения, при температурах ниже 500⁰С [3]). Межслоевое расстояние в образовавшихся частицах сажи составляет 0.340 нм, что подтверждено и методом рентгеноструктурного анализа.

Исследования методами электронной микроскопии и рентгенофазового анализа позволили установить, что образующаяся сажа состоит из микрометрических глобулярных частиц с графитовой структурой, что характерно для частиц углерода, образовавшихся и выросших в газовой фазе при высокой температуре, а не на поверхности стенки реактора.

а:

б:

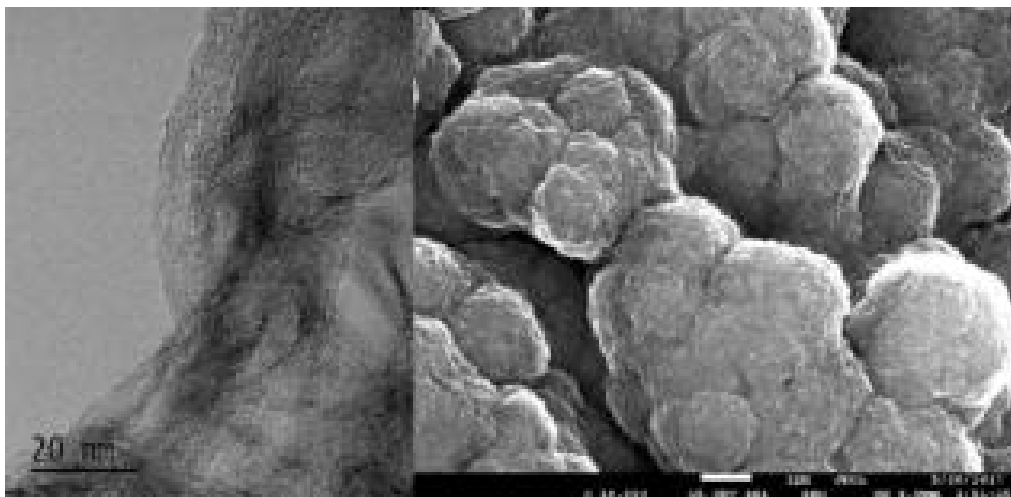


Рис. 2. Исследование образца сажи методами: а) ПЭМ; б) СЭМ

Результаты работы дают возможность для дальнейшего совершенствования данного процесса с достижением подавления сажеобразования за счет повышения температуры в камере или непосредственного впрыска окислителя.

Литература

1. Scenna R, Gupta A. K., Dry and wet partial oxidation in a distributed reactor // International Journal of Hydrogen Energy (2016), <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.11.012>.
2. Roth K, Wirtz S. Investigation of soot formation during partial oxidation of diesel fuel. // Chem Eng Technol 2007;30:782-9. <http://dx.doi.org/10.1002/ceat.200600399>.
3. Деревич И.В., Фокина А.Ю., Численное моделирование капельного охлаждения продуктов конверсии метана в синтез-газ // Инженерный журнал наука и инновации, 2013, №8(20), стр.1-29.

СО-КАТАЛИЗАТОРЫ ПРОЦЕССА ФИШЕРА-ТРОПША НАНЕСЕННЫЕ НА УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ ДОПИРОВАННЫЕ АЗОТОМ: ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ, ТИПА, ЛОКАЛИЗАЦИИ

Бурцев А.А., Черняк С.А., Иванов А.С., Маслаков К.И., Егорова Т.Б., Савилов С.В., Лунин В.В.

Co-BASED FISCHER-TROPSCH CATALYSTS SUPPORTED ON NITROGEN-DOPED CARBON NANOTUBES: EFFECT OF NITROGEN CONCENTRATION, TYPE AND LOCALIZATION.

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва
E-mail: burtsev.msu@gmail.ru*

Процесс Фишера-Тропша заключается в синтезе углеводородов из синтез-газа – смеси монооксида углерода и водорода [1]. Данный синтез катализируется металлами VIII группы, среди которых лишь Co, Fe одновременно обладают высокой активностью, не образуют карбонилы и сравнительно недорогие. В качестве носителей катализаторов используют оксиды алюминия, титана или кремния. Но использование таких подложек имеет ряд недостатков, таких как образование сложных оксидов и низкая теплопроводность. В качестве альтернативы предлагается использовать углеродные наноматериалы, которые инертны относительно металла и обладают высокой теплопроводностью, что уменьшает риск локальных перегревов и спекания частиц активной фазы. Среди них особое внимание привлекают углеродные нанотрубки, так как данный материал структурирован, обладает химической устойчивостью и жёсткостью, высокой удельной площадью поверхности, в то время как цена на него падает, а объёмы производства постоянно растут [2]. Вместе с тем, поверхность такого носителя нуждается в функционализации для стабилизации частиц металла. В настоящей работе исследуются азот-замещённые углеродные нанотрубки (N-УНТ). Азот способствует стабилизации металлических частиц за счёт обогащения поверхности электронами и образования структурных дефектов[3].

Многостенные N-УНТ синтезировали методом прямого каталитического пиролиза из газовой фазы CH_3CN , смеси $\text{CH}_3\text{CN}/\text{C}_6\text{H}_{14}$, а также методом пост-допирования окисленных УНТ аммиаком. Для дополнительной функционализации N-УНТ кислородными группами материал подвергали окислению в концентрированной HNO_3 при кипячении. Кобальтовые катализаторы с расчётным содержанием металла 10 масс.% синтезировали методом пропитки из раствора нитрата.

Каталитические испытания в процессе Фишера-Тропша, проводили на установке высокого давления, в условиях: $T = 200\text{-}220^\circ\text{C}$, $P = 20$ атм., скорости потоков газов $\text{H}_2:\text{CO}:\text{N}_2 = 20:10:4$ мл/мин. Полученные продукты реакции исследовали методом

ГЖХ. Наибольшей активностью среди всех испытанных образцов обладал катализатор, нанесенный на N-УНТ, окисленные азотной кислотой: 7,4 моль $\text{CO}/(\text{г}_{\text{Co}} \cdot \text{с}) \cdot 10^5$. Вместе с тем, селективность по фракции C_{5+} в этом случае оказалась наименьшей: 41%. При использовании в качестве носителя немодифицированных N-УНТ, наоборот, зафиксирована наименьшая активность (1,6 моль $\text{CO}/(\text{г}_{\text{Co}} \cdot \text{с}) \cdot 10^5$), но значение селективности по C_{5+} этого образца превысило все остальные катализаторы и составило 88%. Стоит также отметить, что во всех случаях получали широкий спектр углеводородов вплоть до C_{24} с преобладанием фракции $\text{C}_9\text{-C}_{17}$ (как показано на рисунке 1).

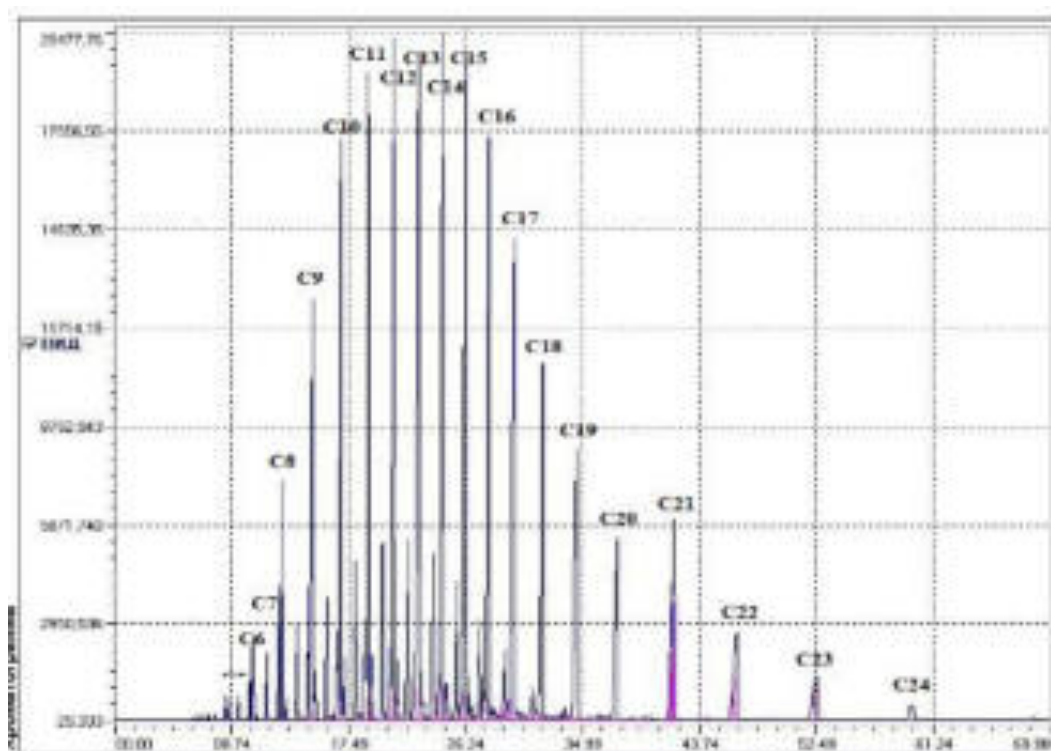


Рис. 1. Хроматограмма жидких углеводородов, полученных на катализаторе $10\text{Co}/\text{N-CNT}_{\text{ox}}$

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-00390.

Литература

1. Vannice M. A. The catalytic synthesis of hydrocarbons from H_2/CO mixtures over the group VIII metals: II. The kinetics of the methanation reaction over supported metals Journal of Catalysis. 1975. V. 37 № 3. P. 462-473.

2. Chernyak S.A., et al. Co catalysts supported on oxidized CNTs: Evolution of structure during preparation, reduction and catalytic test in Fischer-Tropsch synthesis. *Applied Catalysis A. General.* 2016. V. 523 P. 221-229.
3. Gong K., Du F., Xia Z., Durstock M., Dai L. Nitrogen-doped carbon nanotube arrays with high electrocatalytic activity for oxygen reduction *Science.* 2009. V. 323. P. 760-764.

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АКТИВНЫХ В СИНТЕЗЕ ФИШЕРА-ТРОПША ДИСПЕРСИЙ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОКСИДНЫМИ ДОБАВКАМИ

Дементьева О.С.¹, Салахов И.И.², Смирнов Д.И.², Шамсуллин А.И.³

CATALYTIC PROPERTIES OF ACTIVE IN FISCHER-TROPSCH SYNTHESIS DISPERSIONS MODIFIED BY OXIDE ADDITIVES

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

E-mail: dementyeva@ips.ac.ru

² *АО «ТАНЕКО», Альметьевск*

³ *ПАО «Татнефть», Альметьевск*

В настоящее время наиболее перспективной областью гетерогенного катализа является применение в качестве контактов наноразмерных металл-содержащих частиц, взвешенных в дисперсионной среде. Осуществление процесса в присутствии каталитической суспензии (в сларри-системе) наиболее целесообразно для реакций, протекающих с выделением тепла, поскольку при таком варианте осуществления процесса происходит равномерный и быстрый отвод тепла, что предотвращает локальные перегревы и продлевает срок службы катализатора [1, 2]. Основной проблемой данного подхода является формирование устойчивых дисперсных систем, не склонных к агломерации: как правило, катализаторы синтеза Фишера-Тропша необходимо модифицировать добавками оксидов металлов для повышения их селективности в отношении образования жидких углеводородов, что приводит к значительному укрупнению частиц дисперсной фазы [3-4].

В настоящей работе было изучено влияние введения добавок оксидов алюминия и кремния на размерный фактор каталитических дисперсий на основе железа и их каталитические свойства. Формирование образцов суспензий с оксидными добавками в количестве 0,025% масс. осуществляли методом термического разложения совместных растворов соответствующих соединений в дисперсионной при 280°C в токе инертного газа (Ar). В качестве прекурсоров железа и алюминия были использованы их нитраты. Для приготовления образцов с добавкой кремния предварительно был осуществлен синтез наноразмерных частиц SiO₂ по методу Штобера путем гидролиза тетроэтоксисилана Si(OC₂H₅)₄. В ходе синтеза путем варьирования основности раствора были получены взвешенные в водно-спиртовом растворе частицы SiO₂ различного диаметра. Для формирования суспензии нитрат железа вводили в расчетное количество раствора с частицами оксида кремния и затем термически разлагали введением в дисперсионную среду при 280°C в токе Ar.

Методом динамического рассеяния света было установлено, что добавка нитрата алюминия приводила к укрупнению частиц дисперсной фазы суспензий от 0,7 до 2,2 нм (таблица 1). Образцы, содержащие в своем составе SiO₂, характеризовались частицами 3,1 нм и 0,8 нм. По-видимому, размер частиц дисперсной фазы в данном случае определялся размером частиц прекурсора – частиц оксида кремния, полученного по методу Штобера.

Таблица 1. Размер частиц суспензий 1%Fe-0,02%K-0,025%SiO₂(Al₂O₃)

| Добавка | Среднечисловой эффективный диаметр частиц, нм | Среднечисловое распределение частиц по размерам, % |
|--------------------------------------|---|--|
| - | 0,7 | 100 |
| 0,025%Al ₂ O ₃ | 2,2 | 100 |
| 0,025%SiO ₂ | 3,1 | 100 |
| 0,025%SiO ₂ | 0,8 | 100 |

Проведенное исследование каталитических свойств сформированных суспензий показало, что введение окисей алюминия и кремния в состав системы приводило к незначительному снижению степени превращения исходного сырья, однако, при этом необходимо отметить снижение селективности по диоксиду углерода на 10-20%, наблюдавшееся в области температур 260-280°С и повышение селективности в отношении образования целевых продуктов синтеза.

Каталитическая система, промотированная кремнием, с размерами частиц дисперсной фазы около 1 нм проявляла значительно более низкую активность в сравнении с образцом, содержащим частицы дисперсной фазы диаметром 3 нм: степень превращения сырья уменьшалась на 50-70% во всем температурном диапазоне. Селективность в отношении образования продуктов сдвигалась в сторону газообразных углеводородов C₁-C₄ от 16 до 36% при конверсии монооксида углерода, равной 30%. По-видимому, уменьшение размера частиц дисперсии в данном случае способствовало подавлению реакции роста цепи.

Введение в состав катализатора окисей алюминия и кремния способствовало уменьшению количества насыщенных углеводородов линейного строения в составе жидких продуктов реакции за счет повышения доли разветвленных алканов (таблица 2).

Таблица 2. Состав жидких углеводородов, полученных в присутствии суспензий 1%Fe-0,02%K-0,025%SiO₂(Al₂O₃) при степени превращения сырья 60%

| Добавка | Групповой состав, % масс. | | | Фракционный состав, %масс. | | |
|--------------------------------------|---------------------------|------------|---------|---------------------------------|----------------------------------|------------------|
| | н.парафины | и-парафины | олефины | C ₅ -C ₁₀ | C ₁₁ -C ₁₈ | C ₁₉₊ |
| - | 19,2 | 42,8 | 38,1 | 56,1 | 37,0 | 6,9 |
| 0,025%Al ₂ O ₃ | 17,5 | 44,2 | 38,4 | 60,8 | 35,7 | 3,5 |
| 0,025%SiO ₂ | 16,0 | 45,5 | 38,5 | 60,5 | 34,8 | 4,7 |

Фракционный состав продуктов реакции в присутствии образцов, модифицированных Al₂O₃ и SiO₂, характеризовался большим содержанием углеводородов бензиновой фракции и практически двукратным снижением доли твердых парафинов.

В результате выполненной работы показана возможность формирования каталитических дисперсий для осуществления синтеза Фишера-Тропша с размером частиц дисперсной фазы, не превышающей 5 нм. Модификация систем добавками оксидов алюминия и кремния приводила к незначительному укрупнению частиц дисперсной фазы и изменению каталитических свойств систем, в частности, уменьшению селективности образования диоксида углерода и повышению выхода углеводородов бензиновой фракции.

Работа проведена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (Соглашение № 14.607.21.0168, уникальный идентификатор прикладных научных исследований RFMEFI60717X0168).

Литература

1. Хаджиев С.Н. Наногетерогенный катализ. 2016. Том 1. № 1. С. 3.
2. Chen W., Lin T., Dai Y., An Y., Yu F., Zhong L., Li Sh., Sun Y. Catalysis Today. 2018. Vol. 311. P. 8.
3. Xiao C.X., Cai Z.P., Wang T., Kou Y., Yan N. Angew. Chem. Int. Ed. 2008. Vol. 47. P. 746
4. Jorge A. Delgado et al. Nanomaterials. 2017. Vol. 7. № 3. P. 58.

**ДОБАВКИ К НАНОРМАЗМЕРНЫМ FE-СОДЕРЖАЩИХ СУСПЕНЗИЯМ
СИНТЕЗА ФИШЕРА-ТРОПША, ПОДАВЛЯЮЩИЕ ОБРАЗОВАНИЕ CO₂**
Норко С.И.¹, Дементьева О.С.², Куликова М.В.²
**CO₂ FORMATION SUPPRESSING ADDITIVES TO NANOSIZED FE-CONTAINING
CATALYST FOR FUSHER-TROPSH SYNTHESIS**

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

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

E-mail: dementyeva@ips.ac.ru

Процессы класса GTL, в частности, синтез Фишера-Тропша, позволяют получать бессернистые углеводородные продукты из малоценного газового сырья. Наиболее перспективная реализация этой технологии – катализ в трехфазной системе на микросферических катализаторах – имеет ряд недостатков: низкая степень превращения синтез-газа за проход, невысокая производительность катализатора и необратимая потеря части исходного углерода в виде диоксида [1,2]. Наноразмерность частиц каталитических систем существенно повышает их активность и производительность, при этом важным аспектом является изучение возможности изменения селективности превращения кислорода из монооксида углерода в другие кислородосодержащие соединения (воду и спирты). Такое изменение селективности, как правило, достигается за счет введения в состав каталитической системы промотирующих добавок, ингибирующих реакции Белла-Будуара и водяного газа [3,4].

В настоящей работе были изучены каталитические свойства железосодержащих наноразмерных суспензии с добавками магния и углерода, приготовленных методом капельного термоллиза. Термическое разложение прекурсоров металлов осуществляли в среде высокомолекулярных углеводородов фракции C₁₉-C₃₂ при 280°C в токе аргона, содержание железа во всех случаях составляло 1% масс. в расчете на Fe⁰, добавку модифицирующего агента рассчитывали в процентном отношении на железо.

Таблица 1. Размер частиц суспензий.

| Состав катализатора | Среднечисловой эффективный диаметр частиц, нм |
|---------------------|---|
| Fe | 0,7 |
| Fe + 15%Mg | 2,8 |
| Fe+35%C | 3,3 |
| Fe+15%Mg+35%C | 2,9 |
| Fe+7.5% C | 2,8 |
| Fe+15%Mg+7.5%C | 2,1 |

Установлено, что введение добавок во всех случаях приводило к увеличению диаметра частиц дисперсной фазы по сравнению с непромотированным катализатором

от 0,7 нм до 2,1-3,3 нм (таблица 1). Синтез Фишера-Тропша в присутствии сформированных контактов протекал с пониженной селективностью в отношении образования диоксида углерода в пользу образования воды в качестве кислородсодержащего продукта и оксигенатов, растворимых в водной фазе (преимущественно спирты C_1-C_4) (рис. 1).

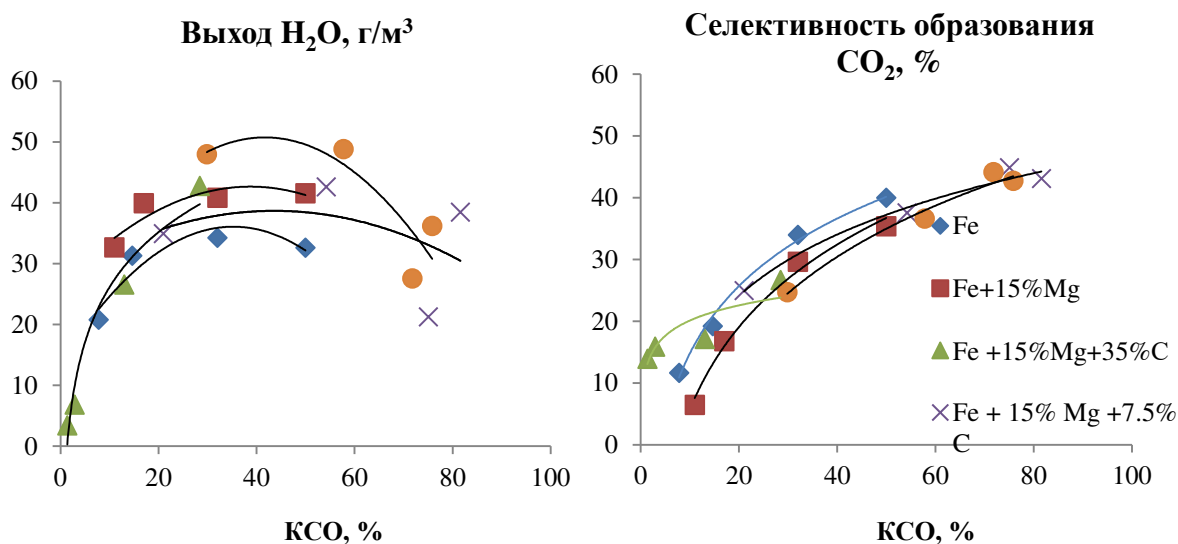


Рис. 1. Зависимость образования побочных кислородсодержащих продуктов от степени превращения монооксида углерода

При добавлении к железосодержащему катализатору магния в количестве 15% масс. степень превращения исходного сырья не изменялась по сравнению с немодифицированным образцом, достигая 50% при температуре осуществления процесса, равной 320°C, при этом наблюдали снижение выхода CO_2 от максимально теоретически возможного с 81% до 72%, уменьшение выхода метана и легких углеводородов фракции C_2-C_4 на 14-16% с одновременным увеличением выхода жидких продуктов C_{5+} от 33 до 46 г/м³. Введение в состав железосодержащей системы 35% масс. углерода приводило к повышению активности системы: значения конверсии монооксида углерода в изученном температурном диапазоне осуществления процесса возрастали на 30% при двукратном увеличении выхода целевых продуктов синтеза (жидких углеводородов) от 30 до 59 г/м³ и значительное уменьшение выхода CO_2 от теоретически возможного до 49%. Дальнейшее уменьшение содержания углеродной добавки приводило к повышению активности системы в отношении превращения сырьевого газа, однако показатели селективности образования диоксида углерода ухудшались. Модификация каталитической системы добавками магния и углерода приводила к

изменению фракционного и группового состава жидких углеводородов и оксигенатов. Содержание бензиновой фракции углеводородов при введении добавок во всех случаях возрастало от 40 до 52-59%, при этом доля ненасыщенных продуктов также увеличивалась с 25 до 25-34%. В присутствии магния или углерода в качестве индивидуальных модификаторов содержание спиртов C_{2+} в водной фазе составляло 16 – 18% масс., тогда как введение обоих промоторов в состав каталитической суспензии позволило увеличить концентрацию данных продуктов до 42% масс.

В ходе выполнения работы были изучены особенности превращения синтез-газа в кислородсодержащие продукты в присутствии железосодержащих суспендированных катализаторов в условиях сларри-системы. Установлено, что введение магния и/или углерода в качестве промотирующей добавки приводит к подавлению образования диоксида углерода в пользу воды и спиртов C_1-C_4 .

Исследование выполнено на базе ИНХС РАН за счет средств проекта Программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 33 «Углеродная энергетика: химические аспекты».

Литература

1. Хаджиев С.Н., Крылова А.Ю. Нефтехимия. 2011. Том 51. № 2. С. 84.
2. Cheng K., Ordonsky V. V. , Legras B., Virginia M. Applied Catalysis A: General. 2015. Vol. 502. P. 204.
3. Zhang J., Fang K., Zhang K., Li W., and Sun Y. Korean J. Chem. Eng. 2008. Vol. 26. P. 890.
4. Yang J., Sun Y., Tang Y., Liu Y. Journal of molecular catalysis A: Chemical. 2006. Vol. 245. P. 26.

**СИНТЕЗ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ
ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА**

Иванцов М.И., Чудакова М.В., Куликова М.В.

SYNTHESIS OF COMPOSITE MATERIALS BASED ON POLYVINYL ALCOHOL

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

E-mail: ivantsov@ips.ac.ru

Уменьшение запасов легкодобываемой нефти делает актуальным разработки методов получения органических веществ из различного углеродсодержащего сырья. Одним из таких процессов является синтез Фишера-Тропша (СФТ), который позволяет из синтез-газа в присутствии катализаторов получать углеводороды различного состава. Интенсивное развитие нанотехнологий способствовало появлению новых уникальных материалов – нанокомпозитов, способных проявлять высокую каталитическую активность. Ранее в ИНХС им. А.В. Топчиева РАН показано, что композитные материалы, на основе пиролизованных полимеров, проявляют каталитическую активность без предварительной активации[1].

В данной работе исследовано влияние температуры ИК-пиролиза на фазовый состав и структуру композитов на основе смеси нитрата кобальта и поливинилового спирта (ПВС).

Методом ИК-Фурье-спектроскопии, установлено, что при температуре 250° происходит формирование участков сопряженных связей в образующихся циклических кислородсодержащих структурах (полосы поглощения от системы сопряжения 1380см⁻¹-1572 см⁻¹) макромолекулы, увеличение температуры до 450°С приводит к глубокому разрушению первоначальной полимерной молекулы и формированию системы, в которой практически отсутствуют насыщенные группы (малая интенсивность полосы поглощения от -CH₂- групп 2840-2960 и 1460см⁻¹). Дальнейшее увеличение температуры до 650°С способствует практически полному разрушению связей С-Н и С=С и образованию связей С-О-С (широкая полоса 1000-1100см⁻¹).

Методами просвечивающей электронной микроскопии, рентгенофазового анализа и измерения магнитных характеристик установлено, что при 250°С формируется композит с парамагнитными наночастицами СоО размером 2-3 нм, тогда как увеличение температуры синтеза способствует протеканию процесса восстановления наночастиц продуктами разложения полимера и образованию ферромагнитной системы смеси оксидов и металлического кобальта размером 18-19 нм.

Полученные композиты испытали в синтезе Фишера-Тропша без стадии предварительного восстановления. Обнаружено, что независимо от температуры термоллиза на всех материалах достигается 100% конверсия монооксида углерода, однако наибольший выход углеводородов C₅₊ достигался на композите, синтезированном при 650°C.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН

Литература

1. Куликова М.В., Земцов Л.М., Сагитов С.А., Ефимов М.Н., Крылова А.Ю., Карпачева Г.П., Хаджиев С.Н. Химия твердого топлива. 2014. № 2. С. 32

**ФОРМИРОВАНИЕ СТАБИЛЬНЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ДИСПЕРСИЙ,
СОДЕРЖАЩИХ НАНОРАЗМЕРНЫЕ ЧАСТИЦЫ МЕТАЛЛОВ**
Чудакова М.В.¹, Куликова М.В.¹, Шамсуллин А.И.², Айнуллов Т.С.²
**FORMATION OF STABLE CATALYTIC DISPERSIONS CONTAINING
NANOSIZED METAL PARTICLES**

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

² *ПАО «Татнефть» им. В.Д. Шашина, Альметьевск*

E-mail: chudakova@ips.ac.ru

Синтез Фишера–Тропша широко применяется в переработке альтернативного сырья (угля, природного или попутного газа, торфа и т.д.) в синтетическую нефть и моторные топлива. Трехфазные системы газ-жидкость-твердое тело, реализуемые в сларри-реакторах, считаются в настоящее время наиболее перспективными для данного процесса. В связи с этим актуальной задачей является разработка способа формирования стабильных каталитических дисперсий, содержащих наноразмерные частицы активных металлов.

В данной работе различными способами была сформирована серия ультрадисперсных катализаторов непосредственно в дисперсионной среде (парафин П-2) сларри-реактора и изучено влияние условий синтеза дисперсий на размер частиц.

Установлено, что скорость введения раствора прекурсора активных металлов значительно влияет на распределение частиц по размерам: при быстром введении раствора образуются агломераты частиц со средним размером 400 нм, тогда как медленное введение приводит к образованию бимодальной системы с размером частиц 3-6 нм и 300-400 нм с преобладанием более мелких частиц. Ультразвуковая обработка полученных суспензий в течение 5-20 минут позволяет увеличить долю более мелких частиц, а также уменьшить средний размер частиц более крупной фракции до 100-200 нм.

Показано, что введение полимера в состав дисперсионной среды на стадии формирования суспензии позволяет получить систему с более узким распределением частиц по размеру. Кроме того, полимер, по-видимому, способствует образованию системы типа «ядро-оболочка», которая препятствует агрегации наноразмерных частиц.

Работа проведена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (Соглашение № 14.607.21.0168, уникальный идентификатор прикладных научных исследований RFMEFI60717X0168)

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ
ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ СИСТЕМ, АКТИВНЫХ В СИНТЕЗЕ
УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ СО И Н₂**

Пономарева А.К.¹, Дементьева О.С.², Куликова М.В.²

**REGULARITIES OF FORMATION OF NANO-SIZED IRON-CONTAINING
SYSTEMS ACTIVE IN HYDROCARBON SYNTHESIS FROM CO AND H₂.**

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

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

E-mail: dementyeva@ips.ac.ru

Процесс прямой конверсии монооксида углерода и водорода в углеводороды является способом получения широкого спектра углеводородов, позволяющим вовлекать в переработку малоценное углеродсодержащее сырье [1, 2]. Путем подбора катализатора для проведения синтеза и условий его осуществления можно регулировать селективность образования продуктов реакции и определенных фракций углеводородов. Суспендированные катализаторы, дисперсная фаза которых представлена наноразмерными металлсодержащими частицами, обладают большой активной поверхностью в сравнении с традиционными контактами, чем обеспечивается их высокая удельная активность [3,4].

В настоящей работе были изучены наноразмерные суспензии, сформированные методом капельного термолиза растворов солей железа и промотирующих добавок в смеси парафинов фракции C₁₉-C₃₂, и показано влияние температуры деструкции растворов прекурсоров металлов на физико-химические и каталитические свойства образцов. Все образцы катализаторов, полученные при варьировании температуры капельного термолиза в диапазоне от 200°C до 280°C, проявили активность в синтезе углеводородов из СО и Н₂, при этом изменение условий формирования суспензий оказывало значительное влияние на размерные и структурные свойства дисперсной фазы. Установлено, что снижение температуры деструкции прекурсоров в общем случае приводило к укрупнению размера взвешенных металлсодержащих частиц (таблица 1).

Таблица 1. Влияние температуры термолиза на размерные и каталитические свойства образцов суспензий

| Температура термолиза, °С | D, нм | Показатель роста углеводородной цепи α при конверсии сырья ≈ 60% |
|------------------------------|-------|---|
| 200 | 2,1 | 0,67 |
| 220 | 1,1 | 0,84 |
| 250 | 0,8 | 0,89 |
| 280 | 0,7 | 0,89 |

Изучение свойств образцов суспензий методом термопрограммированной десорбции СО (ТПД СО) позволило установить корреляцию между диаметром частиц дисперсной фазы и адсорбционной силой активных центров катализаторов. Сравнение полученных результатов с литературными данными [5] позволило установить качественное изменение свойств активной фазы. Так, для образцов, сформированных при пониженных температурах капельного термолиза и характеризующихся более крупными частицами дисперсной фазы, на спектрах ТПД СО регистрировали пики в области высокотемпературной десорбции СО. При этом молекулярно-массовое распределение продуктов реакции характеризовалось высоким значением показателя роста углеводородной цепи α : 0,89 против 0,67, полученного на образце, спектр которого представлен только пиком слабосвязанного СО.

Понижение температуры капельного термолиза, сопровождающееся увеличением размера взвешенных частиц дисперсной фазы суспензии, приводило к уменьшению активности каталитических центров и, как следствие, снижению степени превращения СО. Однако, такие системы при конверсии исходного сырья 20-50% характеризовались высоким значением селективности по жидким углеводородам, достигавшим 65% на превращенный углерод, что является хорошим промышленным показателем. Стоит также отметить снижение производительности по метану и легким углеводородам C₂-C₄ на 25% при равных степенях превращения синтез-газа, регистрируемое при уменьшении температуры формирования контактов от 280 до 200-220°C.

Таким образом, в ходе выполнения работы была показана возможность управления селективностью процесса образования жидких углеводородов по методу Фишера-Тропша посредством варьирования температуры формирования контактов и изменения адсорбционной способности активных центров катализаторов.

Исследование выполнено на базе ИИХС РАН за счет гранта Российского научного фонда (проект №17-73-30046).

Литература

1. Сливинский Е.В., Клигер Г.А., Кузьмин А.Е., Абрамова А.В., Куликова Е.А. Рос. хим. ж. 2003. Том XLVII. №6. С. 29.
2. Хаджиев С.Н., Крылова А.Ю. Нефтехимия. 2011. Том 51. № 2. С. 84.
3. Елисеев О.Л. Рос. хим. ж. 2008. Том LII. №6. С. 62.
4. Крылова А.Ю. Химия твердого топлива. 2014. №1. С. 23
5. Zhang C. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 2010. Vol. 328. P. 35.

**РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО АНАЛИЗА
ПРОДУКТОВ ПРЯМОГО СИНТЕЗА ДИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА
Самохин П.В., Белостоцкий И.А., Маршев И.И., Кипнис М.А.
CHROMATOGRAPHIC ANALYSIS OF THE PRODUCTS OF DIRECT SYNTHESIS
OF DIMETHYL ETHER**

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

Прямой синтез диметилового эфира (ДМЭ) из синтез-газа предполагает оценку состава и расхода конвертированного газа непосредственно на выходе из реактора. Определенные проблемы представляет анализ содержащихся в газе легко конденсирующихся компонентов (вода, метанол) и компонентов, способных растворяться под давлением в конденсате в заметных количествах (ДМЭ, CO₂).

Нами разработана методика газохроматографического определения продуктов синтеза ДМЭ из синтез-газа, основанная на прямом анализе горячего газа на выходе из реактора. Анализ реализован с помощью специально собранного хроматографа на базе «Хроматэк-Кристалл 5000». Хроматограф включает в себя 3 детектора по теплопроводности (ДТП), пламенно-ионизационный детектор (ПИД), который подключен последовательно после ДТП-1, обогреваемые краны-дозаторы автоматические на 6 и 10 портов, дозирующие петли, колонки насадочные с адсорбентом цеолит NaX (2 шт.) и Porapak T (1 шт.), предколонки с HayeSep R (2 шт.), клапаны сброса газа для обратной продувки предколонок (2 шт.), электронные регуляторы расхода и давления. Колонки и предколонки расположены в общем термостате. В качестве газ-носителя используются гелий и аргон.

На трех детекторах по теплопроводности проводится одновременный анализ компонентов реакционного газа: CH₃OH, ДМЭ, CO, CO₂, H₂, H₂O, N₂ и углеводородов до C₆ включительно (возможные сопутствующие газы O₂, He, CH₄), Кроме того, ПИД позволяет детектировать этан и этилен в присутствии больших содержаний CO₂ (пик-растворитель, не детектируется ПИД) и следовые количества углеводородов до C₆. Предколонки и клапаны сброса обеспечивают работу функции полуобратной продувки, предназначенной для сепарации воды и углеводородов из пробы, путём их сорбции и последующей десорбции в потоке газа, направленном в обратную сторону. Это усложнение схемы связано с тем, что адсорбция воды и углеводородов цеолитом в основной колонке значительно ухудшает разделение компонентов. Удаление их в традиционном варианте требует кондиционирования при 350°C в течение не менее 2 часов.

Разработанная методика хроматографического анализа использована при проведении экспериментов на лабораторной микрокаталитической установке по синтезу ДМЭ.

Газовая схема хроматографа в сочетании с выходом из реактора приведена на рис.1.

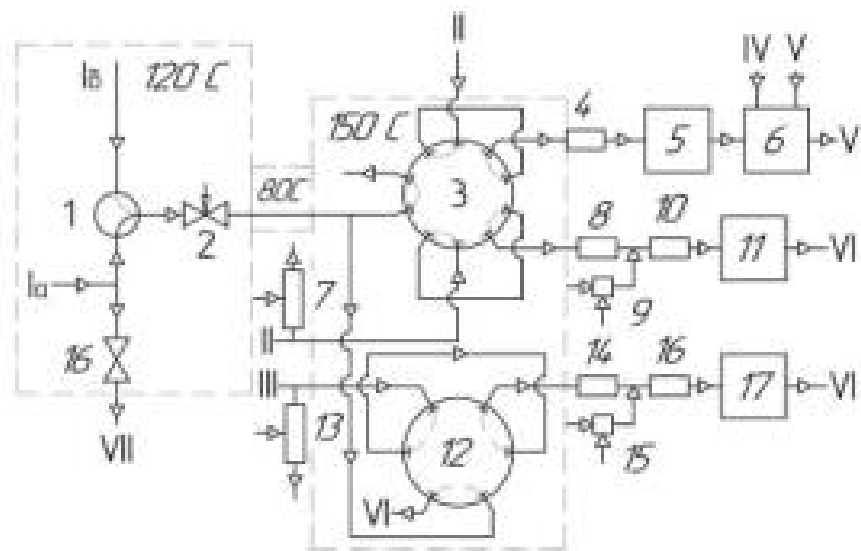


Рис. 1. Газовая схема для хроматографического анализа горячего конвертированного газа. 1 – трехходовой кран; 2 – вентиль тонкой регулировки; 3 – 10-портовый кран; 4, 8, 10, 14, 16 – колонки разделительные и предколонки; 5 – ДТП-1; 6 – ПИД-1; 7, 13 – клапаны полуобратной продувки для сброса газа; 9, 15 – регуляторы давления; 11 – ДТП-2; 12 – 6-портовый кран; 16 – запорный вентиль; 17 – ДТП-3. Поток: I – газ на анализ: а – после реактора, б – в обход реактора; II – гелий; III – аргон; IV – водород; V – воздух; VI – сброс.

Для отбора горячего газа из потока на анализ после реактора сконструирована и смонтирована система из газовых линий, вентилях (1, 2, 16). Кран тонкой регулировки (2), помимо регулирования расхода, выполняет функцию регулятора давления. На выходе из крана поддерживается атмосферное давление. По обогреваемой линии газ поступает в горячую зону хроматографа, где разделяется на две примерно равные части с помощью специально подобранных трубок. Каждый из потоков поступает в кран-дозатор и далее в дозирующую петлю, находящуюся при постоянной температуре. Выйдя из кранов-дозаторов и, далее, из обогреваемой зоны хроматографа, анализируемые потоки (VIII) объединяются и направляются в ловушку, поддерживаемую при температуре 0°C. Скорость общего анализируемого потока контролируется реометром.

Чтобы избежать избыточного давления в дозирующих петлях, скорость анализируемой части газового потока (Ia) поддерживали равной 2 лН/час. Остальная часть потока через вентиль (16) поступает в сепаратор, охлаждаемый проточной водой, и далее на регулятор давления для сброса давления до атмосферного.

Для деления простых газов широко применяются цеолиты СаА (сита 5А) и цеолит NaX (сита 13X) с оптимальной температурой анализа около 40°C. Разделение диметилового эфира, воды и метанола традиционно хорошо проводится на адсорбентах NaуеSer и Pоgаrаk при стационарных температурах выше 100°C. Учитывая, что все колонки находятся в общем термостате, выбор температуры представляет собой методически сложную задачу.

Увеличение температуры приводит к снижению времени детектирования компонентов, что влечёт ухудшение разделения. Удлинение колонки улучшает разделение, но увеличивает время анализа. Время анализа можно уменьшить увеличением скорости газа носителя, но это снижает отклик детектора и пределы чувствительности. Помимо этого, выбор длины колонки технически ограничен максимально допустимым давлением газа-носителя, создаваемым перед колонкой.

Экспериментальным путём, меняя температуру в термостате, скорость газа носителя, длину колонок, удалось подобрать условия для проведения полного хроматографического анализа компонентов конвертированного газа в прямом синтезе ДМЭ. Длительность анализа составила примерно 8–12 мин, в зависимости от содержания компонентов, при надлежащем качестве разделения пиков в широком диапазоне концентраций с заданными пределами обнаружения (0,0005 – 0,01 об. %). Длительность анализа подобрана на основании опыта проведения каталитических экспериментов.

Количественный анализ проводился с использованием поправочных коэффициентов, полученных нами методом абсолютной калибровки. Для этого использовали 32 многокомпонентные газовые смеси известного состава и индивидуальные газы, что обеспечило необходимый уровень точности определения абсолютных коэффициентов для 20 веществ в требуемом диапазоне их содержания.

Примеры разделения компонентов представлены на рис. 2 – 4.

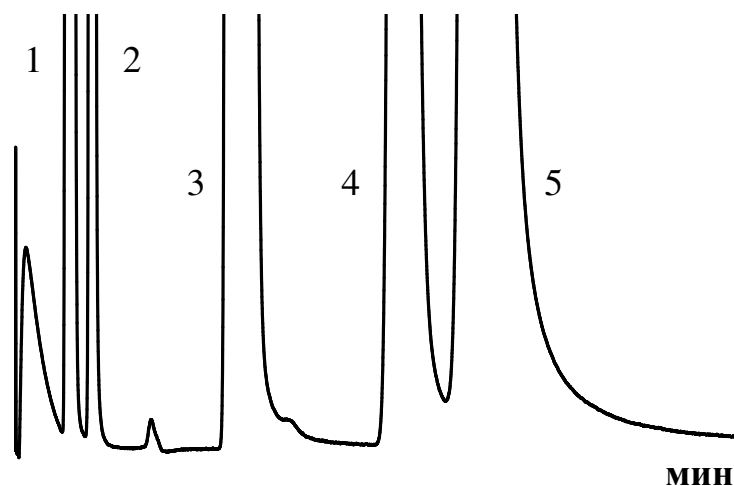


Рис. 2. Деление пиков CO_2 , ДМЭ, воды, метанола в присутствии H_2 . Условия: 140°C , ДТП-1, He 30 мл/мин, Рогарак Т (длина колонки 4 м, диаметр 2 мм), доза 1,0 мл. 1 – H_2 , O_2 , N_2 , CH_4 , CO ; 2 – 1,19 об. % CO_2 ; 3 – 9,61 об. % ДМЭ; 4 – 2,26 об. % H_2O ; 5 – 3,55 об. % CH_3OH . Нестабильность базовой линии после ввода пробы в течение 0,5 мин связана с перепадом давления в линиях анализа и газа-носителя.

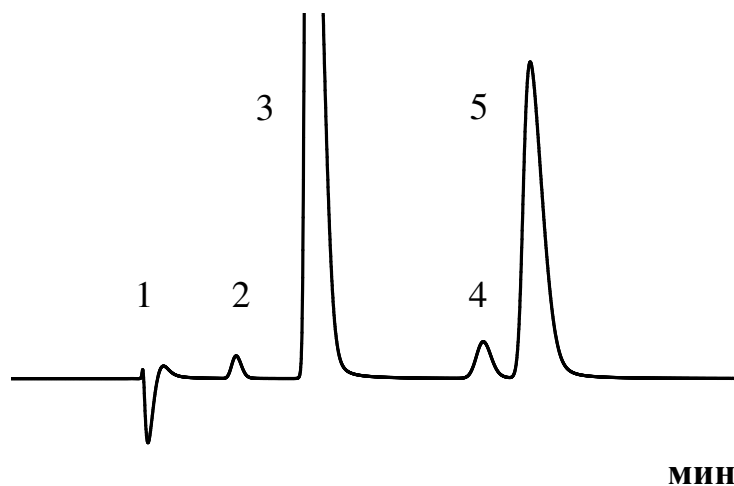
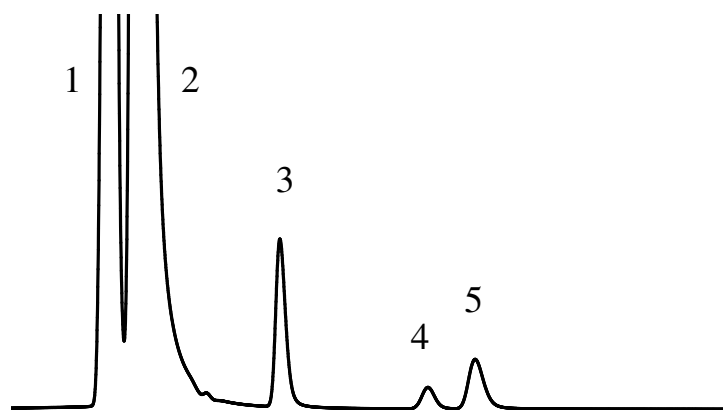


Рис. 3. Деление пиков O_2 , N_2 , CH_4 , CO в присутствии H_2 . Условия: 140°C , ДТП-2, He 15,8 мл/мин, цеолит NaX (молекулярные сита 13X, длина колонки 5 м, диаметр 2 мм.), доза 1,0 мл. 1 – 49,9 об. % H_2 ; 2 – 0,25 об. % O_2 ; 3 – 10,0 об. % N_2 ; 4 – 0,51 об. % CH_4 ; 5 – 4,9 об. % CO . Водород выходит обратным пиком на газе-носителе гелии.



МИН

Рис. 4. Деление пиков He и H₂. Условия: 140°C, ДТП-3, Ar 16,4 мл/мин, цеолит NaX (молекулярные сита 13X, длина колонки 4 м, диаметр 2 мм.), доза 0,25 мл. 1 – 24,3 об. % He; 2 – 49,9 об. % H₂; 3 – 10,0 об. % N₂; 4 – 0,51 об. % CH₄; 5 – 4,9 об. % CO.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИХХС РАН.

**ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ВОДЫ В СЫРЬЕ НА ХИМИЗМ КОНВЕРСИИ
МЕТАНОЛА В ЖИДКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ****Афокин М.И., Пересыпкина Е.Г., Ионин Д.А.****EFFECT OF WATER CONTENT IN FEEDSTOCK ON CHEMISTRY OF
METHANOL CONVERSION IN LIQUID HYDROCARBONS***Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва**E-mail: m_afokin@ips.ac.ru*

Процесс получения жидких углеводородов на цеолитах ZSM-5 был реализован компанией Mobil в 70-х годах прошлого века и предусматривал использование в качестве сырья концентрированного метанола. Другое направление разработки технологии – TIGAS-процесс фирмы Хальдер Топсе - основано на реакции одновременного синтеза метанола и диметилового эфира (ДМЭ) из синтез-газа с последующей конверсией равновесной смеси в углеводороды. Однако, применение в синтезе бензина смеси метанол-ДМЭ-вода и растворённых в ней компонентов синтез-газа, а также необходимость проведения реакции в условиях газового рецикла, затрудняет определение влияния технологических параметров на выход продуктов и не дает однозначной корреляции между составом сырья и качеством жидких углеводородов (групповой состав, плотность). Данная информация может быть получена на основе исследований химизма реакций, протекающих в системе, при варьировании состава сырья. Однако, как правило, имеющиеся в литературе данные касаются исследования цеолитных катализаторов, модифицированных металлами, как материала, а для оценки селективности и активности при проведении каталитического эксперимента используют в качестве сырья чистые компоненты (метанола, ДМЭ) в среде инертнов (азот, гелий).

В ИНХС РАН проведены исследования по изучению влияния концентрации воды в составе сырья на выход и состав продуктов реакции при конверсии метанола в жидкие углеводороды в среде синтез-газа с высоким содержанием водорода ($H_2/CO > 4$). В качестве катализатора использовался цеолит типа ZSM-5 в смеси со связующим Al_2O_3 , модифицированный цинком и палладием. Экспериментальные исследования проводились в реакторе с неподвижным слоем катализатора в проточно-циркуляционном режиме по газовой фазе при температуре $340^\circ C$ и давлении 10,0 МПа. Количество подаваемого метанола или смеси метанол/вода с соотношением 95/5, 85/15, 65/35, 50/50 масс./масс. и расход циркулирующего газа подбирались таким образом, чтобы обеспечить широкий интервал варьирования конверсии метанола. В составе продуктов были определены алканы C_1-C_4 , алканы C_{5+} , олефины C_{5+} , нафтены, ароматические соединения, ДМЭ.

На основе полученных результатов построена зависимость селективности образования жидких продуктов в расчете на углеводороды от конверсии сырья и показано, что увеличение концентрации воды в составе сырья не приводит к ее снижению (рис. 1).

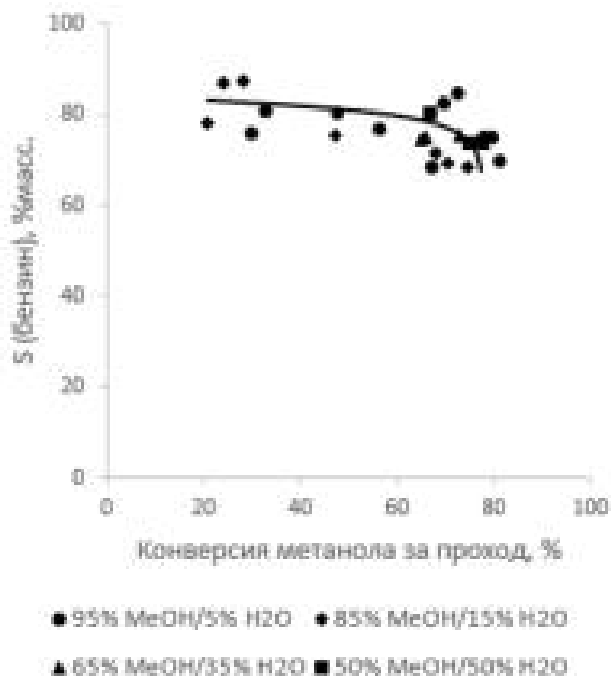
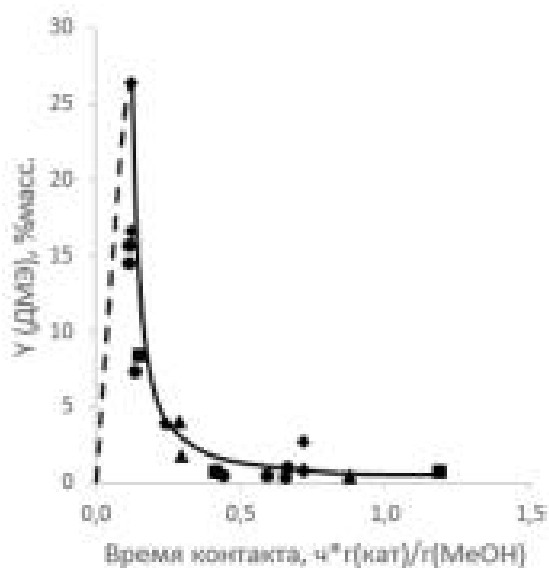


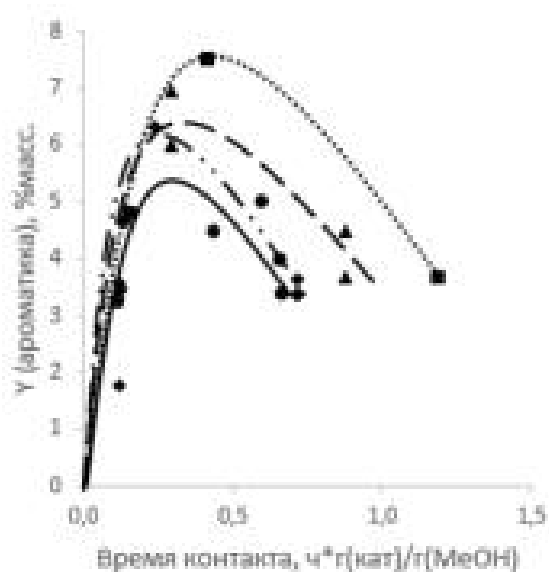
Рис. 1. Зависимость селективности образования бензина в расчете на углеводороды от конверсии метанола за проход.

С целью исследования химии реакции рассмотрены зависимости выхода ДМЭ и групп углеводородов от времени контакта для разного состава сырья. Показано, что ДМЭ является промежуточным продуктом синтеза, выход которого с увеличением времени контакта достигает 20-25 % масс. и затем плавно снижается (рис. 2). Полученный результат, вероятнее всего связан с активным участием ДМЭ в реакциях метилирования с образованием жидких углеводородов, что создает конкуренцию метанолу.

Зависимость выхода ароматических углеводородов от времени контакта (рис. 3) так же имеет выраженный максимум, что свидетельствует о промежуточном характере этих компонентов. Увеличение массовой концентрации воды в составе сырья приводит к увеличению максимума выхода ароматических соединений и его смещению в область больших времен контакта. В этом случае, наиболее вероятными вторичными реакциями расходования ароматических соединений являются реакции гидрокрекинга и деалкилирования с образованием алканов.

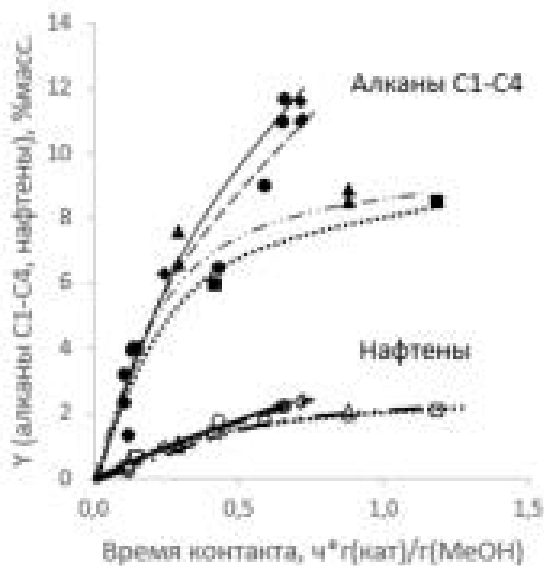


— зависимость согласно точкам
 - - - предполагаемая зависимость
 Рис. 2. Зависимость выхода ДМЭ от времени контакта.

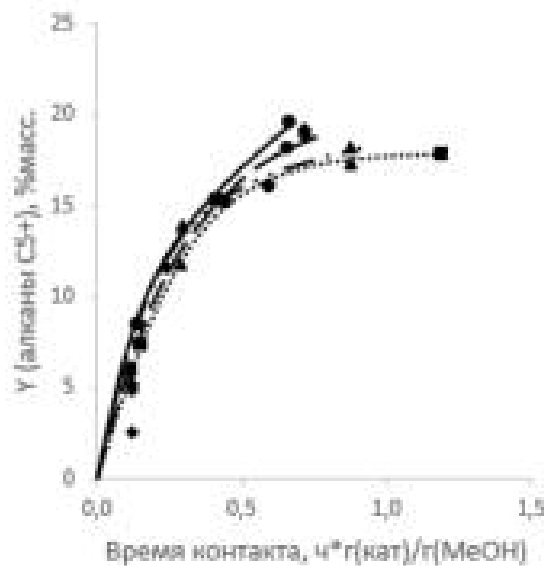


—●— 95% MeOH/5% H2O —●— 85% MeOH/15% H2O
 —▲— 65% MeOH/35% H2O —■— 50% MeOH/50% H2O
 Рис. 3. Зависимость выхода ароматических углеводородов от времени контакта.

Данное предположение подтверждается совместным рассмотрением рис. 4 и 5. Видно, что наблюдается рост выхода алканов и нафтенов. Снижение выхода алканов C1-C4 и рост выхода ароматики с уменьшением соотношения метанол/вода при заданном времени контакта свидетельствует о торможении водой вторичных реакций.



—●— 95% MeOH/5% H2O —▲— 85% MeOH/15% H2O
 —■— 65% MeOH/35% H2O —○— 50% MeOH/50% H2O
 Рис. 4. Зависимость выхода алканов C1-C4 и нафтенов от времени контакта.



—●— 95% MeOH/5% H2O —▲— 85% MeOH/15% H2O
 —■— 65% MeOH/35% H2O —○— 50% MeOH/50% H2O
 Рис. 5. Зависимость выхода алканов C5+ от времени контакта.

Наличие в катализаторе цинка способствует интенсификации реакций переноса водорода, а палладий влияет на процесс гидрокрекинга алкилароматических соединений. Вероятнее всего вода частично блокирует Бренстедовские кислотные центры катализатора и центры, содержащие палладий, и это в свою очередь приводит к уменьшению вклада вторичных реакций.

Косвенно, это предположение подтверждается данными по расчету показателя удельного потребления водорода в системе ($\text{г}(\text{H}_2)/\text{г}(\text{бензина})$) при сохранении постоянным выхода жидких углеводородов для всех исследованных составов сырья (рис.6).

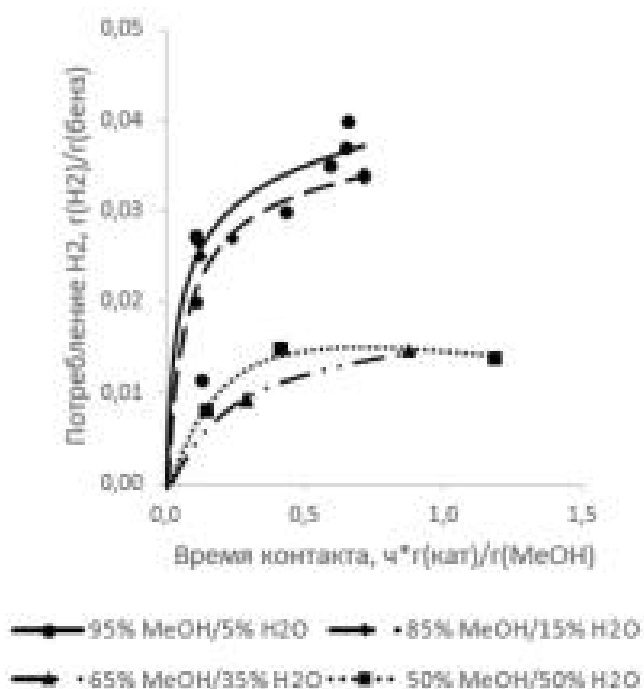


Рис. 6. Зависимость потребления водорода от времени контакта.

Полученные результаты могут быть использованы при разработке кинетического описания реакции и моделировании реактора.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН при финансовой поддержке ФАНО России.

ОСОБЕННОСТИ КОНВЕРСИИ ДМЭ В ТРЕХФАЗНОМ РЕАКТОРЕ**Сташенко А.Н.****FEATURES OF DME CONVERSION IN A THREE-PHASE REACTOR***Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва**E-mail: stashenko@ips.ac.ru*

С целью расширения сырьевой базы крупнотоннажного производства полимеров разрабатывают принципиально новые процессы, которые предусматривают производство олефинов на основе одноуглеродных молекул (природного газа-метана, окиси углерода, метанола, диметилового эфира (ДМЭ)). В этих инновационных гетерогенно-каталитических процессах используются цеолиты с размером пор 0,54-0,56 нм. Существующий газофазный процесс превращения ДМЭ в низшие олефины на цеолитах типа MFI является перспективным для промышленного применения. В настоящее время рассматриваются новые технологии с использованием трехфазной системы (slurry-реактор) [1, 2].

В ИНХС РАН была успешно реализована схема превращения ДМЭ в низшие олефины (этилен, пропилен) через на наноразмерных цеолитных катализаторах, диспергированных в высококипящей жидкости в трехфазной системе. Измельчение частиц цеолита до наноразмерного состояния и диспергирование их в высококипящей жидкости с образованием суспензии значительно повышает активность катализатора, что позволяет снизить температуру процесса. Использование жидкой дисперсионной среды позволяет решить проблему отвода тепла, что также открывает путь к использованию более концентрированного сырья.

Для синтез низших олефинов из ДМЭ в трехфазной проточной системе (slurry-реактор) были исследованы каталитические суспензии на основе цеолитов CBV, производства компании Zeolyst, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 80, 50, 30$; с различной степенью кристалличности. [3].

Для получения тонкодисперсных суспензий цеолитов использован метод ультразвуковой обработки (УЗО), не вызывающий разрушения структуры цеолита, что было подтверждено методом ЯМР твёрдого тела высокого разрешения (MAS NMR) на ядрах ^{27}Al и ^{29}Si и ИКС. Наиболее мелкие наночастицы (размером ~ 40 нм) получены при двухступенчатом ультразвуковом воздействии на цеолиты, реализуемом через первичную ультразвуковую обработку образцов в водной среде с последующим выделением твердых частиц из водной суспензии и их ультразвуковым диспергированием в высококипящем масле.

В данной работе представлены результаты по влиянию температуры на каталитические свойства (1%)Mg/CBV при разном $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, концентрации ДМЭ в исходном сырье. Сопоставлены текстурные и кислотные характеристики с каталитическими свойствами наноразмерных образцов катализатора.

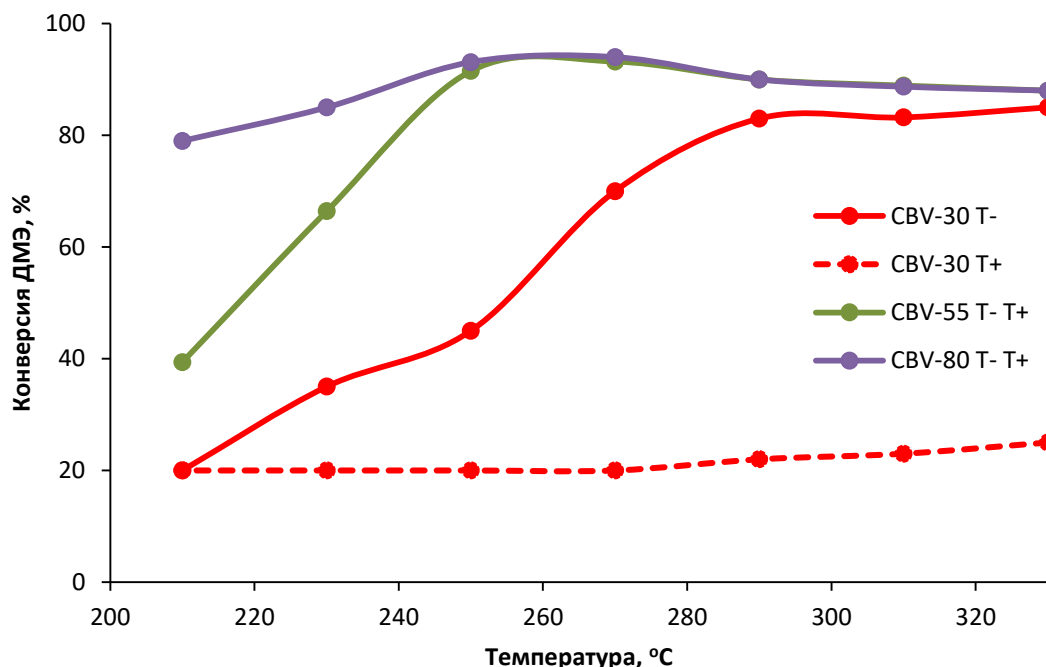


Рис. 1. Зависимость конверсии ДМЭ в олефины от температуры в сларри-реакторе. (дисперсионная среда- Syltherm 800; УЗ-диспергирование в течение 1,5 ч.; $W_{\text{ДМЭ}} = 0,14$ г/(г-кат, ч))

На рисунке 1 показано изменение конверсии ДМЭ от температуры. Реакцию проводили в термопрограммированном режиме со снижением температуры с 330 °C до 230 °C (Т-) и последующим повышением обратно до 330 °C (Т+). В зависимости от модуля изменение температуры по разному влияет на конверсию. При снижении температуры с 330 до 270 °C (Т-) конверсия ДМЭ практически не меняется для катализаторов с модулем 50 и 80, а для катализатора с модулем 30 происходит значительное ее снижение. При дальнейшем снижении температуры до 230 °C конверсия ДМЭ резко снижается для всех катализаторов, и только для катализатора с модулем 80 происходит несущественное уменьшение конверсии ДМЭ при снижении температуры.

При пошаговом повышении температуры до 330° C (Т+) активность образцов катализатора с модулем 50 и 80 восстанавливается, при этом для катализатора с модулем 30 при подъеме температуры в исходную точку (330° C) активность не восстанавливается. Падение активности для всех катализаторов, связано с их

деактивацией. Однако дезактивация изученных катализаторов возможно имеет разную природу. Основным фактором, ответственным за дезактивацию катализатора, является соотношение внешних и внутренних силанольных групп. Согласно полученным данным за дезактивацию катализатора в сларри-реакторе преимущественно отвечают внешние силанольные группы, что находится в противоречии с данными, полученными для газофазного процесса.

Показано, что повышение температуры реакции для всех катализаторов приводит к снижению селективности по этилену. Доля пропилена в продуктах плавно растет, и при высоких температурах он становится основным продуктом реакции. Таким образом, путем подбора условий проведения опыта можно варьировать соотношение этилен/пропилен в диапазоне 0,1-2,4.

Показана возможность проведения синтеза низших олефинов в трехфазной системе при использовании сырья с высокой концентрацией ДМЭ (вплоть до 100%), в отличие от газофазного процесса при сохранении высокой активности и селективности.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН при финансовой поддержке ФАНО России

Литература.

1. Хаджиев С.Н., Колесниченко Н.В., Ежова Н.Н. // Нефтехимия. 2016. Т. 56. № 2. С. 95-114
2. Хаджиев С.Н., Ежова Н.Н., Яшина О.В. // Нефтехимия. 2017. Т. 57. Т.2, №1, с.3-22. DOI: 10.1134/S241421581701004X
3. Колесниченко Н.В., Ежова Н.Н., Яшина О.В. // Нефтехимия. 2016. Т. 56. № 6. С. 607–611

**ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЦЕОЛИТНЫХ
КАТАЛИЗАТОРОВ В КОНВЕРСИИ ДИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА
В ЖИДКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ**

Снатенкова Ю.М., Курумов С.А., Матиева З.М.

**INFLUENCE OF METHOD FOR OBTAINING NANOSIZED ZEOLITE
CATALYSTS IN CONVERSION OF DIMETHYL ETHER INTO HYDROCARBONS**

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

E-mail: snatenkova@ips.ac.ru

В последние годы в связи с истощением разрабатываемых ресурсов традиционной нефти и ужесточением требований к его экологическим характеристикам инновационно ориентированные компании мира все больше внимания уделяют развитию технологий производства синтетических жидких углеводородов из различного углеродосодержащего сырья (газ, уголь, биомасса) [1,2].

Одним из наиболее перспективных является вариант технологии ИНХС РАН одностадийного способа получения диметилового эфира (ДМЭ) из синтез-газа и последующего превращения последнего в смесь синтетических жидких углеводородов с высокой селективностью ($\geq 80\%$) [3,4]. Состав продукта, получаемого в присутствии разработанного бифункционального катализатора на основе цеолита ZSM-5 (в мас. %): ароматические УВ от 6 до 27, нежелательные компоненты - бензол, дурол ≤ 2 ; непредельные углеводороды ≤ 3 .

Среди изученных катализаторов в последние годы наилучшие результаты по селективности и стабильности в процессах получения жидких углеводородов из метанола и/или диметилового эфира достигаются на наноразмерных цеолитах ZSM-5, модифицированных Zn [5].

В работе изучено влияние мольного отношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в каркасе наноразмерного цеолита HZSM-5 и способа введения катионов цинка (ионный обмен и пропитка) в состав цеолита на его физико-химические и каталитические свойства в превращении ДМЭ в смесь синтетических жидких УВ. Наноразмерные цеолиты (NZ) были получены методом ультразвуковой обработки (УЗО) цеолитов $\text{NH}_4\text{-ZSM-5}$ (производство компании Zeolyst) с различным мольным отношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (30; 55; 80). Содержание цинка во всех образцах составляет не более 2 мас. %.

Показано, что введение катионов цинка в NZ-цеолиты методом ионного обмена обеспечивает высокую селективность катализатора (не ниже 85%) по жидким углеводородам. При этом в составе получаемого продукта содержание изо-парафинов превышает 75 %, а содержание ароматических соединений – не более 10%.

Проведение ионного обмена в УЗО-условиях (УЗ-обработка цеолита NH₄-ZSM-5 в водном растворе азотнокислого цинка) приводит к получению продукта с селективностью 90% и содержанием парафинов изо-строения более 78%.

Исследование выполнено на базе ИХХС РАН за счет гранта Российского научного фонда (проект №17-73-30046).

Литература

1. Phillips S.D., Tarud J.K., Bidy M.J., Dutta A. // Ind Eng Chem Res. 2011. Vol. 50. P. 11734.
2. Haro P, Trippe F, Stahl R, Henrich E. // Appl Energy. 2013. Vol. 108. P. 54.
3. Сливинский Е.В., Колесниченко Н.В., Маркова Н.А., Букина З.М., Розовский А.Я., Лин Г.И, Колбановский Ю.А., Платэ Н.А. // Патент РФ № 2248341. 2005.
4. Хаджиев С.Н., Колесниченко Н.В., Маркова Н.А., Букина З.М., Ионин Д.А., Графова Г.М., Лин Г.И. //Патент РФ № 2442767. 2010.
5. X. Wang, X. Gao, M. Dong. // Journal of Energy Chemistry. 2015. Vol. 24. P. 490.

**КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА Mg и Mg-Rh-HZSM-5, ОБРАБОТАННЫХ
УЛЬТРАЗВУКОМ, В ПРЕВРАЩЕНИИ ДИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА В НИЗШИЕ
ОЛЕФИНЫ**

**Обухова Т.К., Колесникова Е.Е., Бондаренко Г.Н., Колесниченко Н.В.
THE Mg and Mg-Rh-HZSM-5 CATALYTIC PROPERTIES PROCESSED BY
ULTRASOUND IN THE DIMETHYL ETHER TRANSFORMING TO LOW
OLEFINS**

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

E-mail: obukhova@ips.ac.ru

Синтез низших олефинов, прежде всего, этилена и пропилена из природного газа через промежуточное производство оксигенатов получает возрастающее промышленное применение. По ряду показателей для повышенного производства более ценного олефина – пропилена предпочтительны процессы прямого синтеза диметилового эфира и его превращения в олефины в стационарном слое катализаторов, получаемых на основе цеолита HZSM-5 [1].

Каталитические свойства таких катализаторов сильно зависят от модифицирующего элемента, а также от размера частиц цеолита и равномерности распределения активного компонента по поверхности. Достичь высокодисперсного состояния металлов и получить наноразмерные частицы цеолита возможно, благодаря применению различных механистических обработок, одной из которых является обработка цеолита или катализатора на его основе ультразвуком [2,3].

В данной работе изучены кислотные и каталитические свойства цеолитных катализаторов получения низших олефинов из ДМЭ, модифицированных магнием и родием и обработанных ультразвуком на разных этапах приготовления образцов.

Для получения высокоэффективных катализаторов использован промышленный цеолит типа ZSM-5 в аммонийной форме с мольным отношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 37$. Модифицирование магнием и родием проводили из водных растворов соответствующих солей методом безостаточной пропитки. Ультразвуковую обработку осуществляли либо до, либо после, либо во время введения активных компонентов.

Испытания катализаторов проводили на проточной микрокаталитической установке при температуре 320°C и атмосферном давлении. В качестве исходного сырья использовали смесь состава 10% об. ДМЭ и 90% об. N₂. Продукты реакции анализировали методом ГЖХ.

В результате проведенных экспериментов показано, что применение ультразвуковой обработки цеолита после нанесения Mg на цеолит HZSM-5, приводит к повышению конверсии ДМЭ на 10-15% и благоприятствует стабильной работе

каталитической системы по сравнению с необработанным катализатором.

Кроме того, УЗО катализаторов оказывает существенное влияние на распределение продуктов реакции: снижается содержание метанола и увеличивается доля этилена и бутенов в углеводородном продукте, при этом суммарная селективность образования C₂-C₄ олефинов под действием УЗО практически не меняется.

Модифицирование Mg-HZSM-5 родием приводит к уменьшению содержания метанола. Установлено, что ультразвуковая обработка Mg-HZSM-5 в процессе введения родия повышает конверсию ДМЭ и благоприятствует стабильной работе каталитической системы по сравнению с необработанным катализатором, при этом метанол образуется в следовых количествах.

Для изучения структурных особенностей получаемых катализаторов был применен комплекс физико-химических методов: низкотемпературная адсорбция-десорбция молекулярного азота, температурно-программируемая десорбция аммиака, ИК-спектроскопия диффузного отражения. Установлена взаимосвязь между кислотными и каталитическими свойствами Mg-содержащих катализаторов, где показано, что УЗО образца после введения Mg влечет повышение доли кислотных центров Бренстеда средней силы, что в свою очередь приводит к увеличению конверсии ДМЭ.

Литература

1. С. Н. Хаджиев, Н. В. Колесниченко, Е. Н. Хиврич, Е. Е. Колесникова, Т. И. Батова Стабильность цеолитного катализатора La-Zr-HZSM-5 /Al₂O₃ конверсии диметилового эфира в низшие олефины // Нефтехимия. 2013. Том 53. № 4. С. 225.
2. Баранчиков А.Е., Иванов В.К., Третьяков Ю.Д. «Сонохимический синтез неорганических материалов», Успехи химии, 2007, 76 (2), 147-168
3. Колесниченко Н.В., Горяинова Т.И., Бирюкова Е.Н., Яшина О.В., Хаджиев С.Н. «Синтез низших олефинов из диметилового эфира в присутствии цеолитных катализаторов, модифицированных соединениями родия», Нефтехимия, 2011, Т.51, № 1, с.56-61

**ПОЛИДИМЕТИЛСИЛАЛКИЛЕНСИЛОКСАНЫ – МАТЕРИАЛЫ
СЕЛЕКТИВНЫХ МЕМБРАН ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ СМЕСЕЙ УГЛЕВОДОРОДОВ**
Борисов И.Л., Грушевенко Е.А., Ушаков Н.В., Финкельштейн Е.Ш., Волков В.В.
**POLYDIMETHYLSILALKILENESILOXANES – METRIALS OF SELECTIVE
MEMBRANES FOR SEPARATION OF HIDROCARBON MIXTURES**

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

E-mail: evgrushevenko@ips.ac.ru

В современной промышленности мембранные методы приобретают все более важное значение для разделения смесей газообразных и жидких веществ [1]. Развитие отрасли мембранного газоразделения в России актуально, в первую очередь потому, что наша страна является одним из крупнейших мировых лидеров и по запасам, и по добыче углеводородного сырья, в том числе природного и попутных газов, а также различных видов газовых конденсатов. Наиболее востребованными являются процессы разделения углеводородных фракций состава $C_1 - C_4$, с получением метановой фракции и фракции C_{3+} , а также выделение диоксида углерода из различных технологических смесей и его утилизация (например, закачка в скважины для увеличения отдачи) [2]. Общепринятая и хорошо отработанная во всем мире технология низкотемпературного разделения различных газовых смесей весьма дорогостояща как с точки зрения капитальных вложений, так и по эксплуатационным затратам. Существенный прорыв в этом направлении может дать разработка и применение газоразделительных мембран, селективных по углеводородам C_{3+} .

Селективность мембранного разделения определяется соотношением коэффициентов проницаемости разделяемых веществ, которые являются произведением их коэффициентов диффузии и растворимости в материале мембраны. Для реализации выделения углеводородов C_{3+} из природного газа целесообразно использовать мембранные материалы, селективные свойства которых контролируются селективностью растворения, что позволит эффективно отделять вещества с более крупными молекулами от веществ с молекулами меньшего размера [2, 3].

В настоящее время, наиболее эффективно решать эти задачи позволяют мембранные материалы на основе двух типов полимеров – высокопроницаемые стеклообразные полимеры, прежде всего, политриметилсилилпропин (ПТМСП) [4] и силиконовые каучуки (полидиметилсилоксан (ПДМС), а также полиоктилметилсилоксан (ПОМС)) с низкой температурой стеклования и высокой сегментальной подвижностью макромолекул [5]. Так как для ПТМСП и других нанопористых полимеров характерна проблема «старения» (снижения проницаемости во

времени) [6], то, несмотря на интенсивное развитие работ по стабилизации нанопористых стекол, практическое использование таких полимеров затруднено. В то же время, силиконовые каучуки хотя и характеризуются меньшей селективностью, чем ПТМСП, однако, обладают высокой стабильностью разделительных характеристик во времени, что позволяет им находить реальное промышленное применение [1]. Полидиметилалкиленсилоксаны, содержащие в основной цепи как силалкиленовые так и силоксановые фрагменты, являются гибридными материалами, которые могут сочетать мембранные свойства полидиметилсилоксана и полисилалкиленов [6], что выгодно их отличает от вышеперечисленных полимеров. В настоящей работе изучено влияние соотношения силоксанового и силалкиленовых фрагментов на коэффициенты проницаемости, диффузии и сорбции бутана и метана для двух соседних полимер – гомологов: полидиметилсилдиметилена (ПСДМС) - и полидиметилсилтриметилена (ПСТМС) – диметилсилоксана.

Синтез высокомолекулярных ПСДМС и PSTМС проводили путем полимеризации с раскрытием цикла из высокочистых циклических мономеров: 1,1,3,3-тетраметил-2-окса-1,3-дисилациклопентана и 1,1,3,3-Тетраметил-2-окса-1,3-дисилациклогексана соответственно.

Мембраны получали методом полива 2,0%-го раствора полимера в гексане на целлофан. В отдельных емкостях готовили гексановые растворы полимеров, сшивающего агента (ТЭОС) и катализатора (диметилдинеодаканоат олова). Раствор полимера фильтровали через микрофильтр, добавляли к нему растворы ТЭОС и катализатора и интенсивно перемешивали в течение 1 часа. Соотношение полимер:ТЭОС:катализатор равнялось 10:1:0,2 [3]. Полученный гомогенный раствор отливали на целлофан и сушили при комнатной температуре в течение 72 ч, а затем в вакуумном шкафу 5 ч при 80°C. Толщина пленок варьировалась в интервале 37-44 мкм. Диаметр исходных пленок составлял 7,5 см.

Коэффициенты газопроницаемости и диффузии метана и бутана через мембраны определяли методом Дайнеса-Баррера на прецизионной установке фирмы Helmholtz-Zentrum Geesthacht, оборудованной датчиком давления фирмы Varatron с точностью до 10^{-7} атм. Коэффициент проницаемости указан в баррерах: 1 баррер = $\text{см}^3(\text{STP})\text{см}/(\text{см}^2 \text{ с см.рт.ст.}) \cdot 10^{10}$. Коэффициент сорбции находили как отношение коэффициента проницаемости к коэффициенту диффузии.

Результаты измерений при давлении 0,8 бар приведены в таблице 1. Видно, что синтезированные материалы демонстрируют высокую идеальную селективность

бутан/метан ($\alpha = 22,5$ для ПСДМС и $23,2$ для ПСТМС) при сохранении высоких коэффициентов проницаемости ($P = 7400-9000$ баррер). Известно [9], что идеальная селективность для этой пары газов в случае мембраны из ПДМС составляет 11.0 при значении коэффициента проницаемости бутана 14000 баррер.

Таблица 1. Газотранспортные свойства мембран ПСДМС и ПСТМС
($t = 30^\circ\text{C}$, $p = 0.8$ бар)

| Величина | ПСДМС | | | ПСТМС | | |
|--|-------|-------|----------|-------|-------|----------|
| | Метан | Бутан | α | Метан | Бутан | α |
| P , баррер | 400 | 9000 | 22.4 | 320 | 7500 | 23.2 |
| $D \cdot 10^8$, cm^2/c | 1400 | 320 | 0.22 | 600 | 120 | 0.2 |
| $S \cdot 10^2$, $\text{cm}^3/\text{cm}^3 \cdot \text{cm.рт.ст.}$ | 0.3 | 28.3 | 100 | 0.5 | 62.5 | 125 |

Как видно из таблицы 1, селективность исследованных материалов по бутану достигается за счет селективности сорбции. Коэффициент сорбции по бутану почти на два порядка выше, чем по метану и возрастает с увеличением длины углеводородного фрагмента в цепи полимера с $28,3$ для ПСДМС до $62,5$ для ПСТМС. Селективность диффузии меньше единицы и имеет тенденцию к снижению в ряду ПДМС > ПСДМС > ПСТМС. С возрастанием длины углеводородного фрагмента в основной цепи полимера селективность бутан/метан увеличивается, при этом снижается проницаемость по индивидуальным газам. Возрастание селективности бутан/метан достигается за счет повышения значений коэффициентов растворимости бутана в исследованных материалах. Таким образом, варьируя длину углеводородного фрагмента в основной цепи полициклокарбосилоксанов можно получать сорбционно-селективные материалы с оптимальными транспортными характеристиками для различных разделительных задач.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №18-08-01099_a.

Литература

1. R.W. Baker, Membrane Technology and Applications, second ed., John Wiley & Sons, New York, 2004, 560.

2. J. Schultz, K.-V. Peinemann, J. Membr. Sci., 1996, **110**, 37.
3. И.Л.Борисов, Н.В.Ушаков, В.В.Волков, Е.Ш.Финкельштейн. Нефтехимия. 2016. Т. 56. №6. С. 578.
4. N.A.Plate, A.K.Bokarev, N.E.Kaliuzhnyi, et al. Journal of Membrane Science. 1991. V.60. P.13.
5. Mushardt H., Muller M., Shishatskiy S., et al. Membranes. 2016. V. 6. P. 16.
6. K. Nagai, B. D. Freeman, A. J. Hill. Journal of Polymer Science. Part B. 2000. V. 38. P. 1222.
7. S.A. Stern, V.M. Shah, B.J. Hardy. Journal of Polymer Science. Part B. 1987. V.25. P. 1263.
8. L. Li, Z. Xiao, S. Tan, L. Pu, Z. Zhang. Journal of Membrane Science. 2004. V. 243. P. 177
9. R. D. Raharjo, B. D. Freeman, D. R. Paul et al. Journal of Membrane Science. 2007. V. 306. P. 75.

**РАЗРАБОТКА И ПРИМЕНЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ
ПОЛОВОЛОКОННЫХ МЕМБРАН ДЛЯ ОПТИМИЗАЦИИ
МАССООБМЕННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК МЕМБРАННОГО КОНТАКТОРА
ГАЗ-ЖИДКОСТЬ В ПРОЦЕССЕ РАЗДЕЛЕНИЯ СМЕСИ ЭТИЛЕН/ЭТАН**

**Овчарова А.А.¹, Борисов И.Л.¹, Василевский В.П.¹, Баженов С.Д.¹,
Бильдюкевич А.В.², Волков В.В.¹**

**DEVELOPMENT AND APPLICATION OF COMPOSITE HOLLOW FIBER
MEMBRANES FOR OPTIMIZATION OF MASS-TRANSFER PROPERTIES OF
GAS-LIQUID MEMBRANE CONTACTOR IN ETHYLENE/ETHANE SEPARATION**

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

E-mail: sbazhenov@ips.ac.ru

² *Институт физико-органической химии НАНБ, Минск*

Половолоконные мембранные контакторы газ-жидкость являются сравнительно новым, многообещающим подходом к реализации процессов разделения различных газовых смесей [1]. В частности, они перспективны для абсорбционного разделения предельных и непредельных углеводородов [2]. Ранее авторами работы [2] было обнаружено, что в процессе выделения этилена из смеси с этаном в мембранном контакторе газ-жидкость с применением водных растворов нитрата серебра в качестве селективного абсорбента этилена происходит отложение кристаллов AgNO_3 в пористой структуре разработанных для этих целей мезопористых мембран, что может оказывать существенное влияние на их массообменные характеристики при длительной эксплуатации (средний срок службы промышленных мембран – 2 года), приводя к частичной блокировке транспортных пор.

Для предотвращения этого эффекта авторами данной работы предложено использовать мембранный контактор на основе композиционных мембран в виде асимметричных пористых полволоконных подложек с тонким селективным высокопроницаемым слоем на поверхности. Этот слой служит барьером для проникновения абсорбционной жидкости и предохраняет пористую структуру подложки от ее воздействия. В качестве материала селективного слоя предложен нанопористый стеклообразный полимер класса замещенных полиацетиленов - поли[1-триметилсилил-1-пропин]а (ПТМСП), обладающий рекордными коэффициентами газопроницаемости по этилену ($61 \text{ м}^3(\text{н.у.}) \cdot \text{мкм}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{бар})$), диоксиду углерода ($71 \text{ м}^3(\text{н.у.}) \cdot \text{мкм}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{бар})$), и другим газам. Это минимизирует сопротивление массопереносу в ходе процесса выделения этилена, вносимое селективным слоем композиционной мембраны. В качестве подложек были использованы асимметричные полволоконные мембраны с мезопористым скин-слоем из полисульфона (ПСФ), разработанные ранее в работе [3]. Была разработана методика воспроизводимого нанесения такого слоя из формовочных

растворов ПТМСП в н-гексане на внутреннюю поверхность полволоконных подложек. Типичные значения газопроницаемости (P/l) и идеальной селективности по паре газов $\alpha(\text{CO}_2/\text{N}_2)$ композиционных мембран, сформованных в различных режимах, приведены в табл. 1. Были осуществлены исследования по варьированию составов формовочных растворов и найдено, что использование раствора с концентрацией 1% масс. ПТМСП позволяет получать тонкие бездефектные слои ПТМСП толщиной 4-5 мкм. Изображения получаемых композиционных мембран, полученные с применением сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), представлены на рис. 1.

Таблица 1. Газотранспортные свойства композиционных ПТМСП мембран на полволоконной ПСФ пористой подложке, полученных в различных условиях формования

| $\omega(\text{PTMSP}), \%$ масс. | Импрегнант | $P/l (\text{N}_2),$ $\text{м}^3 (\text{н.у.}) / \text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{бар}$ | $P/l (\text{CO}_2),$ $\text{м}^3 (\text{н.у.}) / \text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{бар}$ | $\alpha(\text{CO}_2/\text{N}_2)$ |
|-------------------------------------|--------------------------------|--|---|----------------------------------|
| 1 | H_2O | 4,4 | 6,5 | 1,5 |
| 1 | глиц.20%/ H_2O | 0,5 | 3,3 | 6,6 |
| 0,7 | глиц.20%/ H_2O | 0,8 | 4,8 | 5,8 |
| 0,5 | глиц.20%/ H_2O | 15,5 | 19 | 1,2 |

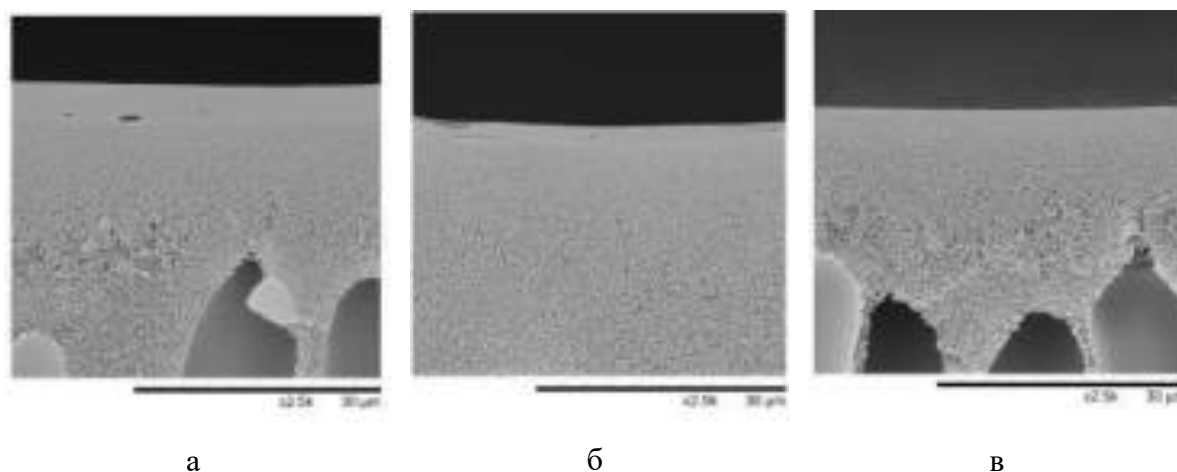


Рис. 1. СЭМ-изображения композиционных полволоконных мембран с селективным слоем ПТМСП на полволоконной мезопористой подложке из полисульфона, сформованных с применением 1 % (а); 0,7 % (б) и 0,5 % (в) раствора ПТМСП в н-гексане.

Было найдено (см. табл. 1), что предобработка исходных подложек импрегнирующим агентом и правильный его выбор критически важны для получения бездефектных композиционных мембран. Так, наилучшие результаты обеспечивает импрегнация 20%

масс. водным раствором глицерина, поскольку в этом случае глубина проникновения формовочного раствора внутрь пористой структуры подложки составляет, по данным энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДРС), не более 1 мкм, как показано на рис. 2.

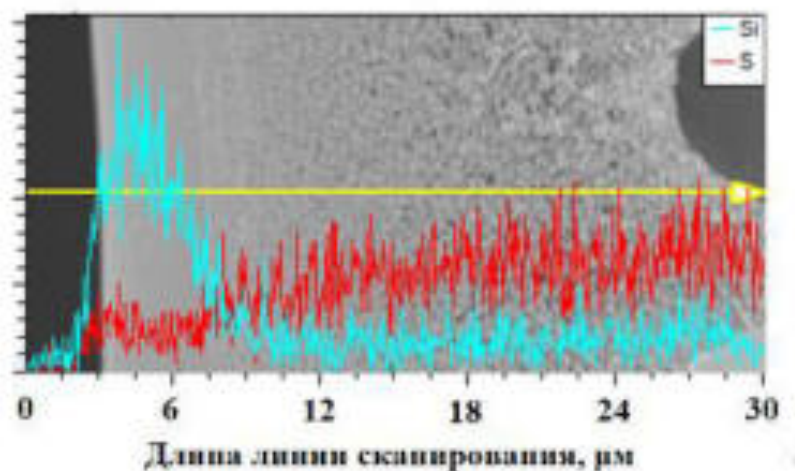


Рис. 2. СЭМ-изображение и ЭДРС-профили кремния (Si) и серы (S) в приповерхностном слое композиционной полволоконной мембраны: тонкий селективный слой ПТМСП на пористой полволоконной подложке из ПСФ.

Отсутствие дефектов в полученных мембранах подтверждается данными по газопроницаемости (проницаемость по диоксиду углерода – $3,3 \text{ м}^3(\text{н.у.})/(\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{бар})$, по азоту – $0,5 \text{ м}^3(\text{н.у.})/(\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{бар})$, идеальная селективность – 6,6, что соответствует селективности самого материала ПТМСП), а также отсутствием протекания водных растворов нитрата серебра при давлениях вплоть до давления разрыва волокна ($\sim 11 \text{ бар}$).

На основе разработанных композиционных полволоконных мембран был создан лабораторный мембранный контактор газ-жидкость, который был исследован в процессе выделения этилена из его смеси с этаном при подаче водных растворов азотнокислого серебра во внутренний канал полволоконных мембран. Удельная площадь поверхности контакта фаз ($1490 \text{ м}^2/\text{м}^3$) созданного лабораторного мембранного контактора соответствовала промышленным образцам газожидкостных контакторов. Был проведен обширный комплекс исследований по влиянию концентрации нитрата серебра в абсорбенте, линейных скоростей газовой и жидкой фаз на эффективность выделения этилена из его смеси с этаном в мембранном контакторе. Были установлены параметры работы контактора, обеспечивающие максимальную проницаемость этилена $174 \text{ л}(\text{н.у.})/(\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{атм})$: содержание нитрата серебра в абсорбенте 3 моль/л, линейной

скорости абсорбента 40 см/с и линейной скорости подачи газовой смеси 3 м/с. Максимальная степень извлечения этилена составила 25% за один проход. Были проведены долгосрочные испытания мембранного контактора и было показано (см. рис. 3), что массообменные характеристики контактора на основе разработанных композиционных полуволоконных мембран с тонким селективным слоем из нанопористого стеклообразного полимера ПТМСП на пористой подложке из ПСФ стабильны во времени.

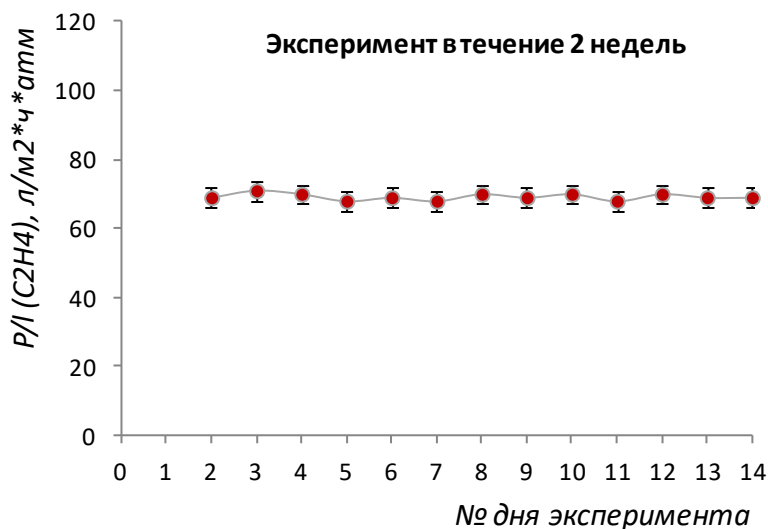


Рис. 3. Временная зависимость проницаемости этилена при долгосрочных исследованиях производительности мембранного контактора.

Сравнение характеристик процесса в режиме стабильного селективного выделения этилена из его смеси с этаном с литературными данными для композиционных мембран [4,5], а также с данными, полученными в рамках работы [2], показало, что полученное среднее значение проницаемости этилена ($\sim 70 \text{ л (н.у.)}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{атм})$) в мембранном контакторе на основе композиционных полуволоконных мембран закономерно ниже результатов для мезопористых гидрофобизированных мембран [2], что объясняется дополнительным сопротивлением массопереносу, оказываемым селективным слоем из ПТМСП. Тем не менее, разработанные композиционные мембраны существенно – более, чем в 2 раза – превосходят данные, опубликованные в научной литературе для контакторов на основе композиционных мембран (не более $30 \text{ л}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{атм})$) [4,5].

Исследование выполнено на базе ИНХС РАН за счет гранта Российского научного фонда (проект № 14-49-00101). Авторы благодарят Д.С. Бахтина за

результаты СЭМ и ЭДРС, К.А. Кутузова за помощь в проведении контакторных экспериментов.

Литература

1. Баженов С.Д., Любимова Е.С. Мембраны и мембранные технологии. 2016. Том 6. № 3. С. 213.
2. Ovcharova A.A., Vasilevsky V.P., Borisov I.L. et al. Separation and Purification Technology. 2017. Vol. 183. P. 162.
3. Овчарова А.А., Василевский В.П., Борисов И.Л. и др. Мембраны и мембранные технологии. 2016. Том 6. № 4. С. 418.
4. Tsou D.T., Blachman M.W., Davis J.C. Industrial and Engineering Chemistry Research. 1994. Vol. 33. № 12. P. 3209.
5. Nymeijer K., Visser T., Assen R. et al. Industrial and Engineering Chemistry Research. 2004. Vol. 43. № 3. P. 720.

**ПРОЦЕСС МАЛОЭНЕРГОЕМКОЙ РЕГЕНЕРАЦИИ АБСОРБЕНТА CO₂ НА
ОСНОВЕ ВОДНОГО РАСТВОРА МОНОЭТАНОЛАМИНА**

Баженов С.Д., Хафизов А.М., Новицкий Э.Г.

**PROCESS OF LOW-ENERGY REGENERATION OF CO₂ SOLVENT
BASED ON AQUEOUS MONOETHANOLAMINE SOLUTION**

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

E-mail: sbazhenov@ips.ac.ru

Моноэтаноламин (МЭА) – первичный алканоламин, дешевый продукт крупнотоннажного синтеза аммиака и этиленоксида – позволяет достигать высокой степени очистки (80-99%) газов потоков от диоксида углерода (CO₂) в широком диапазоне его концентраций. Это обеспечивается быстрой кинетикой абсорбции CO₂ водными растворами МЭА, их высокой абсорбционной емкостью и селективностью по CO₂. Комбинирование абсорбентов на основе МЭА с полуволоконными мембранами теоретически позволяет реализовать процесс абсорбции-десорбции CO₂ в мембранных газожидкостных контакторах, до 10 раз более компактных (при сравнимой эффективности) по сравнению с насадочными или тарельчатыми колоннами, традиционно используемыми для абсорбционной очистки, например, дымовых газов [1].

В настоящее время предпринимаются попытки оптимизации абсорбентов на основе МЭА для их применения в мембранных контакторах. Несмотря на то, что основная масса работ посвящена мембранной абсорбции CO₂ 30 %масс. водным раствором МЭА [2], некоторые исследователи предлагают повышать содержание МЭА в растворах вплоть до 90 %масс. [3], увеличивая, таким образом, их сорбционную емкость. Этот подход выглядит выигрышным до тех пор, пока не рассматривается стадия регенерации абсорбента (десорбции CO₂). Так, традиционно регенерация МЭА осуществляется при температурах 110 – 140 °С, что обеспечивает относительно эффективную десорбцию CO₂, но приводит к явлению термохимической деструкции МЭА в присутствии растворенного несвязанного кислорода. В работах A.Vello с сотр. [4;5] установлено, что потери МЭА возрастают как с ростом температуры десорбции, так и при увеличении концентрации МЭА в растворе. В результате образуется широкий спектр продуктов: оксазолон-2, димеры и тримеры МЭА, амиды, амины, альдегиды, аммиак, карбоновые кислоты и др. [6]. Последние образуют в растворах МЭА термостабильные соли, которые стимулируют процессы коррозии оборудования и трубопроводов, катализируют дальнейшую деструкцию МЭА [7], снижают потоки CO₂ и коэффициенты массопереноса при абсорбции CO₂ в мембранных контакторах [8]. Альтернативные поглотители CO₂, лишенные указанных недостатков – растворы

стерически затрудненных аминов, аммиака, солей аминокислот, ионные жидкости [9] – по-прежнему мало конкурентноспособны по сравнению с МЭА вследствие их высокой стоимости и некоторых физико-химических свойств.

В противоположность вышесказанному стоит отметить, что возможности оптимизации абсорбентов на основе МЭА еще не исчерпаны. Например, ранее был обнаружен экспериментальный результат, что процесс десорбции МЭА можно эффективно проводить при температурах 70-90°C, уменьшив при этом концентрацию МЭА в растворе до 10-14% и одновременно увеличив степень насыщения абсорбента до максимальной технологически обоснованной (0,7 моль CO_2 /моль МЭА) [10]. В развитие данного направления в рамках настоящего исследования разработана и апробирована простая экспериментальная установка для проведения малоэнергетического процесса регенерации абсорбентов CO_2 на основе водных растворов МЭА (см. Рис. 1). Отличительной особенностью данной установки является сменный десорбционный блок 1, представляющий собой либо десорбционную колонку с насадкой в виде тефлоновых колец Рашига диаметром 6 мм (а), либо мембранный контактор газ-жидкость на основе композиционных полволоконных мембран (б).

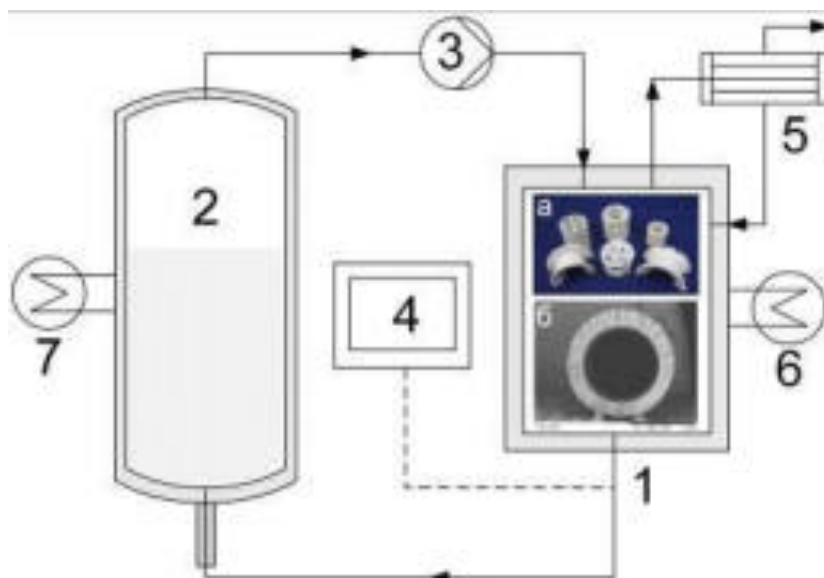


Рис. 1. Десорбционная установка для малоэнергоемкого процесса регенерации абсорбентов CO_2 на основе водных растворов моноэтаноламина: 1- десорбционный блок (а – десорбционная колонка с тefлоновыми кольцами Рашига (\varnothing 6 мм); б – мембранный контактор газ-жидкость с композиционными половолоконными мембранами); 2- емкость с насыщенным абсорбентом; 3- насос с программируемым расходом; 4- блок показаний температуры абсорбента; 5- конденсатор; 6- нагреватель (лента ЭНГЛ-1); 7- охладитель (проточная вода).

Предложенная система позволяет исследовать десорбцию CO_2 из разбавленных водных растворов МЭА (10-14%) с высокой степенью карбонизации (0,6-0,7 моль CO_2 /моль МЭА) в мягком температурном режиме (80-90°C) и сравнивать эффективность процесса при его реализации в насадочной колонке и мембранном газожидкостном контакторе.

При этом предложенный температурный режим регенерации обоснован снижением термоокислительной деструкции МЭА и образования термостабильных солей в абсорбционном растворе.

Установка была апробирована в следующих условиях: исходный абсорбент – предварительно насыщенный 12% водный раствор МЭА со степенью карбонизации 0,69 моль CO_2 /моль МЭА объемом 300 мл. Десорбционный блок – насадочная колонка. Температура процесса десорбции - $90 \pm 1^\circ\text{C}$. Температура охлажденного раствора - $25 \pm 1^\circ\text{C}$. Расход абсорбционного раствора в системе – 5 мл/мин. Остаточное содержание CO_2 в пробах раствора, отобранных в различные промежутки времени процесса, определялось следующим образом. В рамках работы было показано, что зависимость удельной электропроводности от степени насыщения раствора в области от 0 до 0,7 моль/моль для 12% масс. водного раствора МЭА носит линейный характер. На основании этого факта были построены экспериментальные номограммы, с помощью которых содержание CO_2 в регенерированном растворе определялось по значению его электропроводности, измеренной многофункциональным прибором для измерения удельной объемной электропроводности и температуры раствора (Multiline P4, WTW, Германия).

Результаты представлены на Рис.2. Использованный мягкий температурный режим позволяет эффективно реализовать процесс десорбции: степень насыщения раствора МЭА по CO_2 снижается с 0,69 до 0,11 моль CO_2 /моль МЭА в течение 3 ч эксперимента. Это соответствует степени удаления CO_2 из раствора 84% (см. Рис. 2), величина которой несколько выше представленной в работе [10].

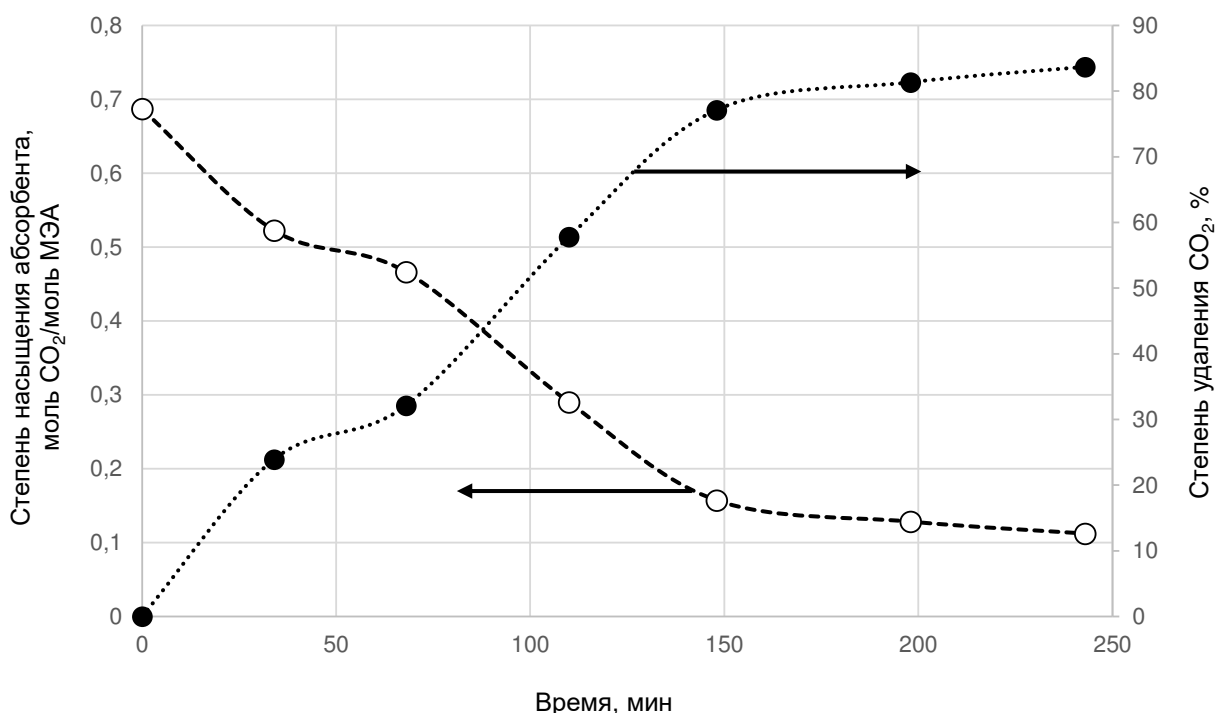


Рис. 2. Изменение степени насыщения абсорбента во времени и степень удаления CO₂ в десорбционной установке.

Интенсификация десорбции CO₂ возможна с применением мембранного контактора газ-жидкость в качестве альтернативного аппарата в десорбционном блоке. В современной литературе для решения таких задач наблюдается постепенный переход от традиционных пористых мембран к композиционным с тонким непористым высокопроницаемым слоем [2]. Наличие такого слоя позволяет предотвратить проникновение абсорбента и смачивание пор мембраны, что, как известно, приводит к возрастанию массопереноса и является главным недостатком пористых мембранных контакторов. Более того, правильным подбором подложки и материала тонкого слоя удастся создать мембраны для жестких условий десорбции CO₂ при повышенных температурах [11;12]. В дальнейшей работе для сравнения будет использован мембранный контактор газ-жидкость на основе композиционных полуволоконных мембран с тонким селективным слоем из высокопроницаемого стеклообразного полимера политриметилсилилпропина на подложке в виде асимметричной мезопористой мембраны из полисульфона.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-08-00886 А.

Литература

1. Chabanon E., Roizard D, Favre E. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2011. Vol. 50. № 13. P. 8237.
2. Zhao S., Feron P.H.M., Deng L. et al. *Journal of Membrane Science*. 2016. Vol. 511. P. 180.
3. Chabanon E., Bounaceur R., Castel C. et al. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. 2015. Vol. 91. P. 7.
4. Bello A., Idem R. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2005. Vol. 44. № 4. P. 945.
5. A Bello A., Idem R. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2006. Vol. 45. № 8. P. 2569.
6. Gouedard C., Picq D., Launay F. et al. *International Journal of Greenhouse Gas Control*. 2012. Vol. 10. P. 244.
7. Bazhenov S., Rieder A., Schallert B. et al. *International Journal of Greenhouse Gas Control*. 2015. Vol. 42. P. 593.
8. Franco J., deMontigny D., Kentish S.E. et al. *Chemical Engineering Science*. 2009. Vol. 64. № 18. P. 4016.
9. Bazhenov S.D., Lyubimova E.S. *Petroleum Chemistry*. 2016. Vol. 56. № 10. P. 889.
10. Э.Новицкий, В.Василевский, Е.Грушевенко, А.Волков, В.Волков, С.Баженов. Заявка на патент №2017115620 от 04.05.2017
11. Dibrov G.A., Volkov V.V., Vasilevsky V.P. et al. *Journal of Membrane Science*. 2014. Vol. 470. P. 439.
12. Scholes C., Kentish S.E., Stevens G.W. et al. *Separation and Purification Technology*. 2015. Vol. 156. P. 841.

**МЕМБРАННО-АБСОРБЦИОННОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ ОЛЕФИНОВ ИЗ
УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗОВЫХ СРЕД**

**Баженов С.Д.¹, Костяная М.И.¹, Василевский В.П.¹, Никитин А.В.², Седов И.В.²,
Волков А.В.¹**

**MEMBRANE-ABSORPTION SEPARATION OF OLEFINS FROM HYDROCARBON
GAS MIXTURES**

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

E-mail: sbazhenov@ips.ac.ru

² *Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка*

Предлагаемый в работе метод высокоселективного непрерывного одностадийного мембранно-абсорбционного процесса выделения олефинов основан на синергетической комбинации процессов мембранного газоразделения [1] и абсорбционного улавливания непредельных углеводородов из газовых смесей [2]. Процесс абсорбции/десорбции в данном случае протекает в мембранном газожидкостном модуле (контакторе) – аппарате для осуществления процесса разделения и химического поглощения олефинов, в котором мембрана выступает в качестве границы раздела двух фаз. Такая реализация процесса обладает следующими достоинствами:

- циклический процесс абсорбции/десорбции проводится в условиях четко определенной поверхности раздела фаз, заданной мембраной. В этом случае площадь поверхности массообмена постоянна и все оборудование работает с одинаковой эффективностью даже при изменении условий проведения процесса или характеристик жидкости.

- плотная упаковка мембран в модуле приводит к высокой удельной поверхности контакта фаз на единицу объема аппарата. Это обуславливает его малые габариты и вес.

- отсутствие прямого взаимодействия газа и жидкости приводит к низким энергетическим потерям процесса: нет необходимости разделять две фазы на выходе аппарата, при этом отсутствует капельный унос абсорбционной жидкости и ее вспенивание.

- повышенная гибкость процесса за счет независимого регулирования скоростей газовых и жидкостных потоков в широких пределах.

- модульная природа процесса. Это обуславливает гибкость управления процессом и простоту масштабирования. При этом мембранные модули не содержат в своей конструкции движущихся деталей и элементов и в целом характеризуются незначительными перепадами давления.

На рис. 1 представлен принцип высокоселективного непрерывного одностадийного мембранно-абсорбционного процесса выделения олефинов из углеводородных газовых сред.

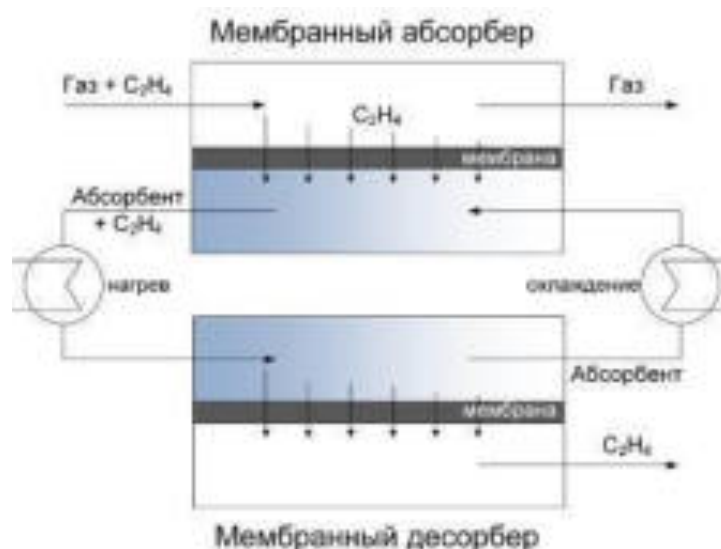


Рис. 1. Принцип высокоселективного непрерывного одностадийного мембранно-абсорбционного процесса выделения олефинов из углеводородных газовых сред.

Основными рабочими элементами процесса являются мембранные модули, работающие в режиме абсорбции и десорбции. Углеводородный газ, содержащий олефины (в данном случае – этилен C_2H_4), поступает в мембранный модуль, работающий в режиме абсорбции, в котором олефины, проникая через промышленную мембрану, взаимодействуют с активным компонентом абсорбционной жидкости (растворенные в воде соли переходных металлов – серебра, меди) и поглощаются ею. Движущей силой данного процесса является разность парциальных давлений олефинов с разных сторон мембраны. При этом:

- высокая селективность выделения олефинов из углеводородных газов обеспечивается их химическим взаимодействием с активным компонентом абсорбционной жидкости, этим же обуславливается одностадийность выделения олефинов в отличие от их ректификационного извлечения при высоких давлениях и пониженных температурах;

- мембрана, обладающая сравнительно высокими массообменными характеристиками, обеспечивает в модуле высокую контролируемую поверхность контакта газовой и жидкостной фаз без их прямого смешения, что приводит к компактности и мобильности разделительного оборудования.

Насыщенная олефинами абсорбционная жидкость далее поступает в мембранный модуль, работающий в режиме десорбции, в котором протекает обратный процесс – десорбция олефинов через мембрану в газовую часть мембранного модуля, в процессе которой происходит регенерация абсорбционной жидкости. Стадия регенерации осуществляется, как правило, при повышенных температурах, при которых комплексы «олефин – ион переходного металла» нестойки и разрушаются с высвобождением непредельных углеводородов. Выделенные олефины диффундируют через мембрану и удаляются с установки, а регенерированная абсорбционная жидкость охлаждается и возвращается в абсорбционный модуль, замыкая таким образом цикл.

Большим достоинством данного метода является его повышенная энергоэффективность в сравнении с традиционным затратным методом выделения олефинов при низких температурах и высоких давлениях за счет того, что в данном случае основную роль играет обратимое химическое взаимодействие между олефином и абсорбционной жидкостью, протекающее при комнатных температурах (выше 0°C).

Критически важным является тот факт, что мембрана должна обладать барьерными свойствами по отношению к абсорбентам олефинов, поскольку широко известно, что протекание абсорбента в структуру мембраны, заполнение ее транспортных пор, негативно влияет на эффективность процесса массопереноса в мембранно-абсорбционных системах [3]. С этой точки зрения перспективны композиционные мембраны с тонким непористым селективным слоем, предотвращающим протекание абсорбента в пористую структуру мембраны. Исходя из этих соображений, для работы была выбрана промышленная плоская композиционная мембрана типа МДК-3 (ЗАО НТЦ "Владипор"), состоящая из тонкого разделительного слоя из кремний-органических полимеров (толщиной ~5 мкм) на композитной подложке (слой пористого полимерного пленочного материала из фторопласта Ф42Л на подложке из нетканых материалов (полипропилен, лавсан). Структура мембраны представлена на Рис.2 (подложка из нетканого материала не показана). Достоинствами выбранной мембраны является сравнительно широкий температурный диапазон ее применимости (до 80°C), а также химическая устойчивость (диапазон pH – от 2 до 8) [4], что важно, поскольку абсорбенты олефинов на основе водных растворов солей переходных металлов являются достаточно агрессивными химическими агентами.

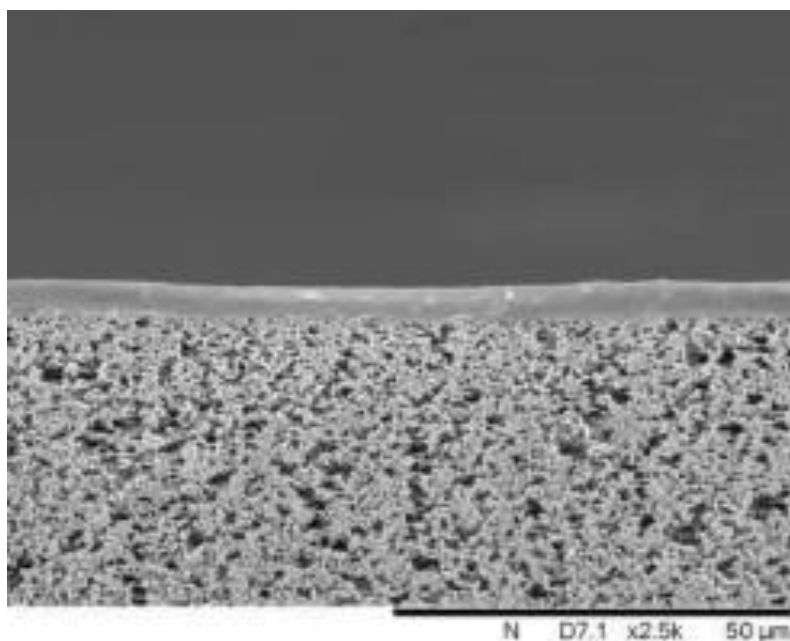


Рис. 2. Изображение поперечного скола мембраны МДК-3.

Предварительные эксперименты по определению газотранспортных характеристик мембраны показали, что мембраны обладают различной идеальной селективностью по разным парам газов и характеризуются сравнительно высокой проницаемостью по углеводородам (см. табл. 1). Это свидетельствует о том, что селективный кремнийорганический слой мембраны бездефектен и не имеет микротрещин/микропустот, что критически важно для эффективной реализации процесса мембранно-абсорбционного выделения этилена из газовых сред.

Таблица 1. Газотранспортные характеристики промышленной мембраны МДК-3.

| Газ | Газопроницаемость P/l , $\text{м}^3(\text{н.у.})/(\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{бар})$ | Селективность $\alpha=(P/l)_1/(P/l)_2$ | | | | |
|---------------------------|---|--|--------------------------|---------------------------|---------------------------------------|-------------------------|
| | | O_2/N_2 | CO_2/N_2 | CO_2/CH_4 | $\text{C}_4\text{H}_{10}/\text{CH}_4$ | He/CH_4 |
| O_2 | 0,35 | 2,2 | 11,5 | 3,6 | 32,9 | 0,5 |
| N_2 | 0,16 | | | | | |
| CO_2 | 1,84 | | | | | |
| CH_4 | 0,51 | | | | | |
| C_4H_{10} | 16,77 | | | | | |
| He | 0,23 | | | | | |

Наличие барьерных свойств мембраны по отношению к абсорбентам этилена на основе водных растворов солей серебра было подтверждено экспериментально по отсутствию

протекания растворов при рабочих давлениях до 5 бар в течение не менее 100 ч. Таким образом, выбранная мембрана обеспечит эффективный контакт при отсутствии прямого смешения газовой и жидкой фаз при рабочих давлениях процесса. В работе будут представлены данные по реализации процессов абсорбции и десорбции этилена из углеводородных газовых сред в мембранно-абсорбционной системе с применением мембран МДК-3.

Работа выполнена в рамках ФЦП “Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технического комплекса России на 2014–2020 годы” при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (проект 14.607.21.0171, уникальный идентификатор ПНИЭР RFMEFI60717X0171).

Литература

1. Bessarabov D.G., Jacobs E.P., Sanderson R.D. et al. Journal of Membrane science. 1996. Vol. 113. P. 275.
2. Keller G.E., Marcinkowsky A.E., Verma S.K., et al. Olefin Recovery and Purification via Silver Complexation. *Separation and Purification Technology*. Li N.N., Calo J.M. New York, Dekker, 1992. p. 59.
3. Mosadegh-Sedghi S., Rodrigue D., Brisson J. et al. Journal of Membrane science. 2014. Vol. 452. P. 332.
4. Газоразделительные композитные мембраны типа МДК [электронный ресурс] // ЗАО НТЦ "Владипор". – 2018. – Режим доступа: <http://www.vladipor.ru/catalog/&cid=008>. (дата обращения: 20.03.2018).

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ХЛОРСОДЕРЖАЩЕГО ПОЛИ(1-ТИМЕТИЛСИЛИЛ-1-ПРОПИНА) ДЛЯ ЭФФЕКТИВНОГО ОТДЕЛЕНИЯ CO₂ ОТ ПРИРОДНОГО ГАЗА И ДЫМОВЫХ ГАЗОВ

Полевая В.Г., Гейгер В.Ю., Коссов А.А.

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF CHLORO-CONTAINING POLY (1-TYTHETILSILYL-1-PROPIN) FOR EFFECTIVE CO₂ SEPARATION FROM NATURAL GAS AND FLUE GASES

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

E-mail: polevaya@ips.ac.ru

Углекислый газ является основным компонентом парниковых газов и образуется в результате сжигания ископаемых топлив. Увеличение концентрации CO₂ в атмосфере Земли и рост средней температуры привели к весьма серьезной проблеме глобального потепления, поэтому возникла неотложная необходимость создания систем, обеспечивающих значительное сокращение текущего уровня промышленных выбросов CO₂ и стабилизацию его содержания в атмосфере Земли [1].

Такие меры, как повышение энергетической эффективности и использование альтернативных источников энергии, могут в какой-то мере обеспечить снижение эмиссии диоксида углерода. Однако, учитывая, что большая часть мировых потребностей в электроэнергии удовлетворяется за счет использования ископаемых видов топлива, нельзя ожидать в ближайшем будущем отказа от их применения без нанесения значительного ущерба мировой экономике. В то же время эмиссию углекислого газа, обусловленную применением ископаемых видов топлива, можно уменьшать путем его улавливания.

Это может быть целесообразно, например, в таких направлениях, как очистка потоков дымовых газов электростанций (CO₂/N₂), а также очистка природных энергоносителей (природный газ, биогаз) (CO₂/CH₄) с целью повышения теплоты сгорания [2].

В настоящее время разрабатываются и исследуются различные методы улавливания CO₂ из промышленных газовых смесей, такие как, химическая и физическая абсорбция, адсорбция на твердых сорбентах, криогенная дистилляция. Технология очистки промышленных газов от CO₂ с использованием аминов достигла промышленных масштабов и доминирует над всеми технологиями. Однако из-за высоких энергетических затрат и больших размеров аминовых емкостей необходимы реальные технологические усовершенствования для снижения стоимости установок. Такое положение вызывает необходимость разработки новых инновационных методов

разделения и улавливания диоксида углерода, так как существующие методы имеют низкую эффективность и требуют больших энергетических затрат.

С этой точки зрения мембранное выделение диоксида углерода рассматривается как многообещающая потенциально экологически безопасная и энергосберегающая альтернатива, не требующая энергоемких фазовых переходов и использования токсичных реагентов [3]. Для успешного использования материала в реальных процессах мембранного выделения CO_2 необходимо сочетание высокого уровня газопроницаемости с CO_2 -селективностью и, в ряде случаев, устойчивостью к высшим углеводородам, которые могут содержаться в некоторых промышленных смесях, таких как природный газ. Однако, используемые в настоящее время полимерные материалы не в полной мере отвечают этим требованиям.

В связи с этим актуальной задачей представляется разработка методов создания новых полимерных мембранных материалов, сочетающих вышеупомянутые свойства, на основе высокопроницаемого стеклообразного 1,2-дизамещенного полиацетилена поли(1-триметилсилил-1-пропин)а (ПТМСП), путем его модификации функциональными группами.

Хотя мембраны на основе ПТМСП имеют рекордно высокие коэффициенты газопроницаемости, они не используются в реальных процессах выделения диоксида углерода в силу недостаточной селективности выделения CO_2 и низкой устойчивости к органическим веществам. Тем не менее, высокий уровень проницаемости является важным привлекательным свойством, а селективность и устойчивость можно повысить путем химической модификации.

Одним из способов модификации высокопроницаемых 1,2-дизамещенных полиацетиленов является введение в полимерную матрицу различных полярных функциональных групп, таких как, например, атомы хлора. Галагенирование полимерного материала во многих случаях позволяет повысить его устойчивость к углеводородам и другим органическим веществам, а также может способствовать повышению селективности выделения некоторых компонентов, в частности диоксида углерода [4, 5]. Это может быть объяснено увеличением коэффициентов растворимости CO_2 в полимерной матрице за счет дипольных взаимодействий полярных заместителей с молекулами пенетранта.

В данной работе хлорирование ПТМСП осуществлялось в гомогенной среде, в мягких условиях, исключая возможность деструкции полимера и других побочных процессов. В качестве хлорирующего агента для получения хлорсодержащего полимера

использовался N-хлорсукцинимид (Рис. 1), который, как известно, селективно присоединяет хлор, не затрагивая двойную связь.

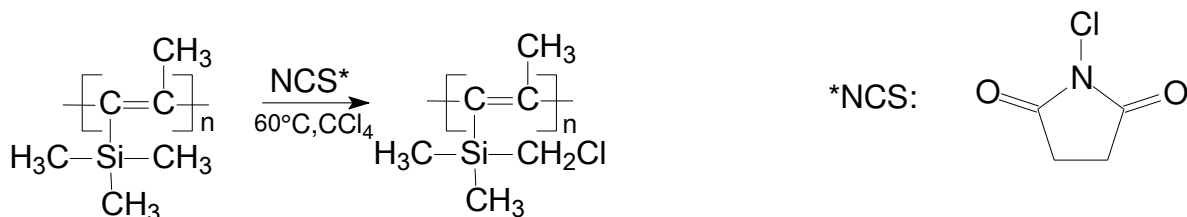


Рис.1. Схема хлорирования ПТМСП хлорсукцинимидом.

В результате работы получены образцы с различным содержанием хлора. Данными ИК-спектроскопии установлено, что хлорирование протекает в метильную группу при атоме кремния.

Мы установили, что полученные полимеры обладают хорошими механическими свойствами, близкими к исходному ПТМСП, что важно для получения мембран.

Хлорсодержащие полимеры обладают высокой термической стабильностью, что характерно для дизамещенных полиацетиленов с объемными заместителями. При увеличении содержания хлора в полимерах Т начала потери веса в атмосфере инертного газа снижается, но остается на достаточно высоком уровне.

При исследовании методом ДСК (дифференциальной сканирующей калориметрии) для хлорированных полимеров не было обнаружено температурных переходов, ответственных за процесс стеклования, в области до температур начала разложения.

Полученные полимеры имеют более высокую устойчивость к алициклическим алифатическим углеводородам C5-C12, чем исходный ПТМСП.

Было установлено, хлорированный ПТМСП обладает относительно высоким уровнем проницаемости, сравнимым с исходным, и на порядок превышающим показатели проницаемости большинства стеклообразных полимеров. Следует отметить, что хлорированные полимеры превосходят исходный ПТМСП по селективности в отношении некоторых пар газов, в частности CO₂/N₂ и CO₂/CH₄, причем селективность возрастает по мере увеличения содержания хлора в полимере.

Таким образом, наличие атомов хлора делает полученные хлорсодержащие полимеры перспективными в качестве материалов для мембранного выделения CO₂ из потоков дымовых газов и природного газа.

Работа выполнена за счет средств Российского Фонда Фундаментальных исследований (Проект №18-33-00960 мол_а).

Литература

1. Songolzadeh M., Soleimani M., Ravanchi M.T., Songolzadeh R. Sci. World J. 2014. V. 2014. P. 1.
2. Tome´ L.C., Marrucho I. M. Chem. Soc. Rev. 2016. V. 45. P. 2785.
3. Maas P., Nauels N., Zhao L., Markewitz P., Scherer V., Modigell M., Stolten D., Hake J.-F. Int. J. Greenh. Gas Con. 2016. V. 44. P. 124.
4. W. Hellums, W. Koros, G. Husk, D. Paul, J. Appl. Polym.Sci. 1991. V. 43. P. 1977.
5. E.Nisoli, R. Braglia, C. Castiglioni, E. Meroni, M. Pegoraro, F. Severini. Macromolecules. 1999. V. 32. P. 7263.

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ЛЕГКИХ АЛКАНОВ В ОЛЕФИНЫ

**Байжуманова Т.С.¹, Тунгатарова С.А.^{1,2}, Жексенбаева З.Т.^{1,2}, Абдухалыков Д.Б.¹,
Бегимова Г.^{1,3}, Сарсенова Р.О.¹, Жумабек М.¹, Касымхан К.¹, Кауменова Г.^{1,2},
Ержанов А.^{1,2}**

CATALYTIC PROCESSING OF LIGHT ALKANES INTO OLEFINS

¹ *Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского, Алматы*

E-mail: baizhuma@mail.ru

² *КазНУ им. аль-Фараби, Алматы*

³ *Казахстанско-Британский технический университет, Алматы*

Олефины считаются ключевыми компонентами химической промышленности. Ведущую роль из них играют низшие алкены – этилен и пропилен, годовой объем производства которых примерно $1,5 \times 10^8$ и 8×10^7 т, соответственно. Олефины используются в качестве сырья для получения полиэтилена, полипропилена, фенола, ацетона, спиртов, лаков, растворителей и других продуктов целевого применения в разных отраслях народного хозяйства, а также промежуточных продуктов для синтеза других веществ [1-3].

В работе представлены данные по разработке способов приготовления катализаторов на основе гетерополикислот 12 ряда - $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$, нанесенных на природные и синтетические носители. Методика приготовления катализаторов ранее была разработана в лаборатории окисления АО «ИТКЭ им. Д.В. Сокольского» [4].

На примере 5-15% катализаторов на основе $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ и ее солей на алюмосиликате установлено образование в процессе окислительной димеризации метана (ОДМ) C_2H_6 , C_2H_4 , CO_2 , H_2 , соотношение которых определялось температурой реакции. Соотношение в продуктах $\text{C}_2\text{H}_4:\text{C}_2\text{H}_6$ возрастало в сторону образования C_2H_4 по мере повышения температуры и при переходе от высокопроцентных к низкопроцентным катализаторам. Максимальной селективностью по сумме $\text{C}_2\text{-УВ}$ обладал катализатор 5% $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}/\text{AlSi}$ ($S_{\text{C}_2\text{H}_4}=51,5\%$, $S_{\text{C}_2\text{-УВ}}=80,0\%$) и 15% $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{AlSi}$ ($S_{\text{C}_2\text{H}_4}=39,2\%$, $S_{\text{C}_2\text{-УВ}}=60,2\%$). В качестве носителей могут быть рекомендованы CaAZ, CaX, минералы, содержащие MgO , SiO_2 , NaA.

На рис. 1 приведены данные по выходу C_2H_4 из CH_4 , который достигал 13,5-18,5% при конверсии CH_4 23-32% и соотношении $\text{C}_2\text{H}_4:\text{C}_2\text{H}_6$ 3,6-7,5. Эксперименты проводились при составе реакционной смеси об. %: CH_4 - 20,5; O_2 - 15,4; Ar - 64,1; пары воды.

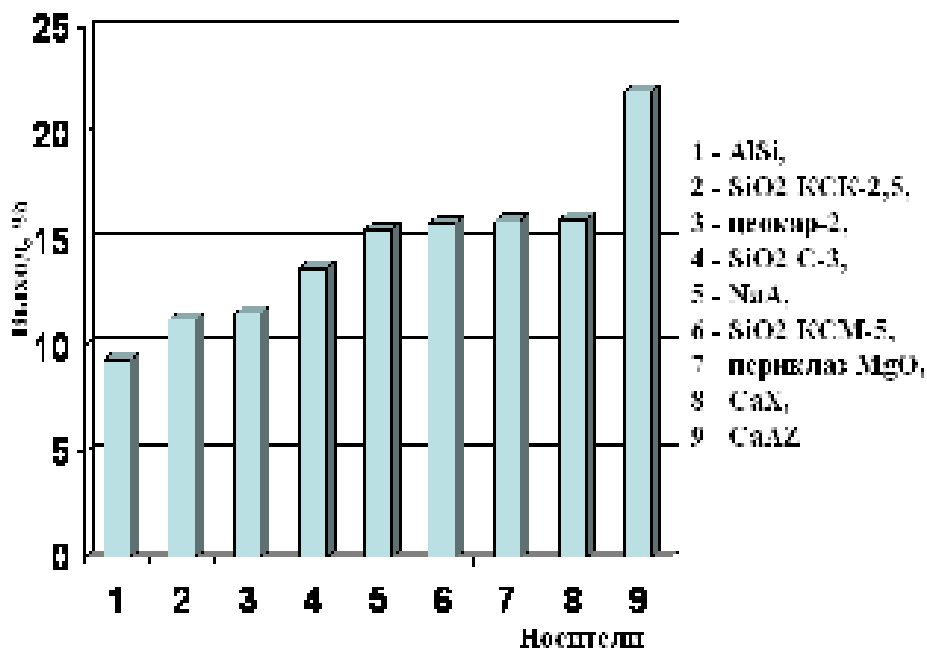


Рис. 1. Влияние природы носителя катализаторов 5% [SiW₁₂] на конверсию и выход C₂-углеводородов в процессе ОДМ

Изученные катионы в составе гетерополисиоединений по эффективности влияния на выход C₂H₄ (%) из CH₄ образуют ряды:

-для 5% [SiW₁₂]/SiO₂: Na (13,7) > Mg (11,9) > Ce (11,1) > Cd (10,7) > Ni (10,0) > Pb (9,7) > Ca (6,9) > Cr (8,1) > Fe (7,3) > Bi (7,0);

-для 5% [PW₁₂]/SiO₂: Mg (14,2) > Cs (12,7) > Pb (11,7) > Ba (10,0) > Cr (9,8).

Переход от нанесенных ГПК к их солям оптимизировал процесс ОДМ. В табл. 1 показано, что выход и селективность образования C₂H₄ увеличивается с возрастанием соотношения CH₄:O₂ от 1:1 до (1,5-30):1 на 0,5% H₄SiW₁₂O₄₀/AlSi.

Таблица 1. Влияние концентрации CH₄ и O₂ в смеси на выход и селективность образования C₂-углеводородов на 0,5% H₄SiW₁₂O₄₀/AlSi

| Состав реакционной смеси, моли | Выход, % | | Селективность, % | |
|--|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| | C ₂ H ₆ | C ₂ H ₄ | C ₂ H ₆ | C ₂ H ₄ |
| CH ₄ -0,0013, O ₂ -0,0013, Ar-0,006 | 2,2 | 9,5 | 5,9 | 25,7 |
| CH ₄ -0,0018, O ₂ -0,0013, Ar-0,0056 | 3,4 | 8,8 | 16,6 | 43,0 |
| CH ₄ -0,0031, O ₂ -0,0013, Ar-0,0042 | 3,1 | 10,2 | 11,2 | 38,6 |
| CH ₄ -0,0044, O ₂ -0,0013, Ar-0,0030 | 3,0 | 8,9 | 48,0 | 20,9 |
| CH ₄ -0,0018, O ₂ -0,0004, Ar-0,0065 | 5,1 | 5,2 | 28,4 | 29,0 |
| CH ₄ -0,0018, O ₂ -0,0004, Ar-0,006 | 4,1 | 7,4 | 13,6 | 24,6 |

Примечание – T = 1023 K, τ=0,46 с. Сопутствующие продукты: CH₂O, H₂, CO₂.

Оптимальным для синтеза C_2H_4 является состав смеси, моли: $CH_4 - 0,0018-0,0031$, $O_2 - 0,0013$, инертный газ – $0,008-0,004$. Положительное влияние оказывает введение в реакционную смесь паров воды ($CH_4:O_2 = 1:0,21$, моль).

Процесс ОДМ может быть интенсифицирован путем дополнительного окислительного дегидрирования продукта ОДМ – C_2H_6 в C_2H_4 .

Из приведенных результатов следует, что оптимизировать процесс ОДМ можно строгим подбором технологических параметров реакции, совершенствованием состава нанесенных катализаторов, например, замещением протонов ГПК на катионы металлов I, II групп, нанесением ГПК на кремнийсодержащие носители (SiO_2 , пентасилы, алюмосиликат, природные и синтетические цеолиты).

Работа осуществлена в рамках проектов AP01133881, BR05236739, финансируемых КН МОН РК.

Литература

1. Amghizar I., Vandewalle L.A., Geem K.M.V. et al. Engineering. 2017. Vol. 3. P. 171.
2. Avila M.S., Vignatti C.I., Apestegu C.R. et al. Chemical Engineering Journal. 2014. Vol. 241. P. 52.
3. Wu G., Hao Y., Zhang N. et al. Microporous and Mesoporous Materials. 2014. Vol. 198. P. 82.
4. Tungatarova S.A. Химический журнал Казахстана. 2009. №4. С.113.

СУХОЙ РИФОРМИНГ МЕТАНА ДО СИНТЕЗ-ГАЗА НА ПОЛИОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Досумов К., Ергазиева Г.Е., Мылтыкбаева Л.К., Тельбаева М.М.
DRY REFORMING OF METHANE TO SYNGAS OVER POLYOXIDE CATALYSTS

E-mail: laura.kaden@mail.ru

Институт проблем горения, Алматы, Казахстан

В настоящее время одной из основных мировых проблем является глобальное потепление климата земли из-за образования парниковых газов, которые в значительной степени производятся в результате деятельности человека. Наиболее распространенными парниковыми газами являются углекислый газ (CO_2) и метан (CH_4). Одним из современных способов утилизации парниковых газов – метана и диоксида углерода является их каталитическая переработка. Каталитический способ дает возможность из природного, попутного газов и биогаза, содержащих в основном метан, получить синтез-газ, который может быть использован в процессе синтеза Фишера-Тропша для производства промышленно ценных продуктов (метанол, диметиловый эфир, олефины, кислоты и др.) [1-3].

Основными проблемами углекислотной конверсии метана (УКМ) являются неустойчивость к коксообразованию всех известных катализаторов [4].

Целью данной работы является разработка активных катализаторов и определение эффективных технологических условий процесса риформинга метана. В качестве катализатора процесса изучены оксиды металлов переменной валентности (Co, Mn, Cr, Ni, Ce, La) нанесенные на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и модифицированные оксидами лантана и молибдена никельсодержащие катализаторы.

Катализаторы были приготовлены методом капиллярной пропитки носителя по влагопоглощению с добавлением структурообразующего соединения (СС) с последующей сушкой при 300 °С и прокаливанием при 500 °С. Содержание активной фазы на носителе рассчитано на сумму оксидов металлов (масс.%). Тестирование активности работы катализаторов проводили на автоматизированной проточной каталитической установке. Продукты реакции идентифицировали хроматографически на приборе "ХРОМОС ГХ-1000" с использованием метода абсолютной калибровки.

Полученные катализаторы были охарактеризованы методом термопрограммированного восстановления на приборе УСГА-101. Температурно-программированное восстановление (ТПВ) проводили на лабораторной установке, включающей систему подготовки газов, реактор с трубчатой печью и детектор по теплопроводности. Восстановление осуществляли водородом, пропуская смесь газов

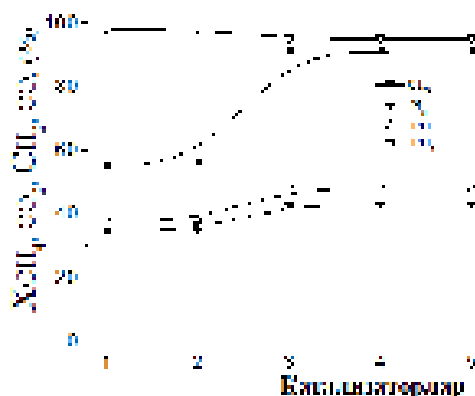
(5% H₂ и 95% Ar) через реактор со скоростью 30 мл/мин. Скорость линейного нагрева составляла 10 °С/мин.

На начальном этапе в реакции окислительного превращения метана при температуре процесса T_p = 750 °С и объемной скорости W = 2000 ч⁻¹ были испытаны оксиды металлов переменной валентности (Ce, Mn, Co, La, Cr и Ni), нанесенные на наиболее эффективный носитель - оксид алюминия (γ-Al₂O₃), который нами был выбран ранее [5].

Результаты показали что, активность катализаторов по образованию водорода и СО в реакции окисления метана изменяется в ряду, в об. %: Ni (H₂ – 28, СО – 14) > Cr (H₂ – 18,2, СО – 11,3) > La (H₂ – 18,2, СО – 10,2) > Co (H₂ – 15, СО –) > Mn (H₂ – 9,4, СО – 4,7) > Ce (H₂ – 8,3, СО – 6,2). Среди изученных катализаторов наиболее высокую активность показал 3%Ni/γ-Al₂O₃. Выходы водорода и оксида углерода достигают 28 и 14 об.%, соответственно, при конверсии метана 50 %.

Далее было исследовано влияние содержания никеля от 0,05 до 10 %, температуры от 600 до 900 °С и объемной скорости от 1000 до 4500 ч⁻¹ на процесс УКМ. Найдено, что наиболее эффективным оказался 3%NiO/Al₂O₃ при T_p = 850 °С и W = 1000 ч⁻¹. При этих условиях выход водорода достигает 34.7об.% и оксида углерода 37.8 об.%.

Для повышения каталитической активности никелевого катализатора на носителе было изучено влияние модифицирующих добавок - оксидов молибдена, циркония и лантана. На рис. 1 представлены результаты активности модифицирующих катализаторов в углекислотной конверсии метана. Условия реакции - CH₄:CO₂=1:1, T_p=850 °С и объемная скорость реакции 1000 ч⁻¹.



1 - 3%NiO/Al₂O₃; 2- 3%NiO - 2%La₂O₃/Al₂O₃; 3- 3%NiO - 2%ZrO₂/Al₂O₃;
4 - 3%NiO - 2%MoO₃/Al₂O₃

Рис. 1. Активность катализаторов в реакции углекислотной конверсии метана

Как видно из рис. 1, на всех катализаторах диоксид углерода конвертирует полностью по сравнению с метаном. Добавление оксида циркония и молибдена в состав никелевого катализатора повышает степень конверсии метана, а также в продуктах реакции увеличивается концентрация целевых продуктов. Наибольшая конверсия метана достигается при добавлении в состав 3%NiO/Al₂O₃ катализатора оксидов циркония и молибдена. На катализаторе 3%NiO - 2%ZrO₂/Al₂O₃ конверсия исходных газов составляют CH₄ - 90 %, CO₂ - 94 %, при этом концентрация целевых продуктов реакции H₂ - 43 об.%, CO - 47об.%. На катализаторе 3%NiO - 2%MoO₃/Al₂O₃ конверсия исходных компонентов составляют CH₄-91 %, CO₂ - 95 об.%, при этом концентрация целевых продуктов реакции H₂ - 43 об.%, CO - 48 об.%.

Далее изучено влияние содержания оксида молибдена в составе NiO/Al₂O₃ катализатора в реакции углекислотной конверсии метана. В таблице представлены результаты, полученные при температуре реакции 850 °С и объемной скорости 1000 ч⁻¹.

Таблица. Влияние содержания оксида молибдена на активность никельсодержащего катализатора в реакции углекислотной конверсии метана

| Катализаторы (сумма оксидов металлов, масс.%) | X _{CH₄} , % | C _{H₂} , об. % | C _{CO} , об. % |
|---|---------------------------------|------------------------------------|-------------------------|
| 3,5 % NiOMoO ₃ /Al ₂ O ₃ | 97 | 47 | 47 |
| 4 % NiOMoO ₃ /Al ₂ O ₃ | 98 | 50 | 48 |
| 5 % NiOMoO ₃ /Al ₂ O ₃ | 91 | 43 | 48 |
| 6 % NiO MoO ₃ /Al ₂ O ₃ | 97 | 47 | 48 |

Из таблицы видно, что с увеличением содержания оксида молибдена от 0,5 масс.% до 3 масс.% в составе NiO - MoO₃/Al₂O₃ катализатора в начале идет повышение, затем понижение выхода целевых продуктов проходя через максимум при содержании молибдена 1 масс.%. на 3%NiO - 1%MoO₃/Al₂O₃ катализаторе концентрация целевых продуктов равна H₂ – 50 об. %, CO – 48 об. %, при конверсии метана 98 %.

Изучение восстановительных свойств катализаторов проводилось методом ТПВ. Полученные результаты приведены на рис. 2. Из рис. 2 видно, что изменение содержания оксида молибдена в составе никель-молибденового катализатора влияет на характер ТПВ профилей катализаторов.

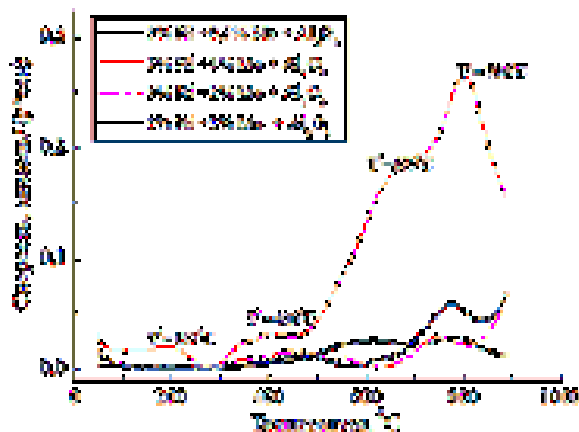


Рис. 2. ТПВ профили катализаторов

Введение в состав никелевого катализатора 1 масс.% оксида молибдена приводит к увеличению интенсивности ТПВ спектра. На ТПВ кривых катализатора 3%Ni-1%Mo/Al₂O₃ наблюдаются 4 пика с максимумами при $T^1_{\text{макс}} = 187$ °С, $T^2_{\text{макс}} = 400$ °С, $T^3_{\text{макс}} = 679$ °С и $T^4_{\text{макс}} = 796$ °С. Максимум при 400 °С может соответствовать легко восстанавливаемому массивному оксиду никеля. Максимум при 600 °С возможно относится к частицам NiO или MoO₃ взаимодействующим с поверхностью оксида алюминия. Высокотемпературный пик при 796 °С соответствует восстановлению никель-алюминиевых шпинелей, что положительно влияет на активность катализатора.

Таким образом, в реакции окислительного превращения метана испытаны оксиды металлов переменной валентности (Ce, Mn, Co, La, Cr и Ni), нанесенные на оксид алюминия. Установлено, что среди изученных катализаторов наиболее высокую активность показал 3%Ni/ γ -Al₂O₃. Выходы водорода и оксида углерода достигают 28 и 14 об. %, соответственно, при конверсии метана 50%.

Усовершенствован состав оксидного 3%NiO/Al₂O₃ катализатора путем введения промотирующей добавки (MoO₃). Определено оптимальное содержание промотирующей добавки оксида молибдена (1 масс.%) в составе полиоксидного 3%NiO - 1%MoO₃/Al₂O₃ катализатора. Установлено, что разработанный полиоксидный катализатор 3%NiO - 1%MoO₃/Al₂O₃ является активным в реакциях углекислотной конверсии метана, где концентрация целевых продуктах достигает H₂ – 50 об. %, CO – 48 об. %, при конверсии метана 98 %.

Работа выполнена при финансовой поддержке МОН РК (проект № AP05132114).

Литература

1. Laprune D., Theodoridi C., Tuel A., Farrusseng D., Meunier F.C. Applied Catalysis B: Environmental. 2017. Vol. 204. P.515–524.
2. Xiao-Hui Wang, Yi-Fei Sun, Yun-Fei Wang, Nan Li, Chang-Yu Sun, Guang-Jin Chen, Bei Liu, Lan-Ying Yang. Applied Energy. 2017. Vol.188. P. 305–314.
3. Kechagiopoulos P.N., Angeli S.D., Lemonidou A.A. Applied Catalysis B: Environmental. 2017. Vol. 205. P. 238–25.
4. Dossumov K., Yergaziyeva G.Ye., Myltykbayeva L.K., Asanov N.A. Theoretical and Experimental Chemistry. 2016. Vol.52. P. 119-122.
5. Dossumov K., Kurokawa H., Myltykbayeva L.K., Yergaziyeva Y.G., Tairabekova S.Zh. Eurasian Chemico-Technological Journal. 2016. Vol.18. No 1. P. 25-30.

**СЕЛЕКТИВНЫЙ СИНТЕЗ H_2+CO НА НИЗКОПРОЦЕНТНЫХ
ПЛАТИНО-РУТЕНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ**

**Байжуманова Т.С.¹, Тунгатарова С.А.^{1,2}, Жексенбаева З.Т.^{1,2}, Бегимова Г.^{1,3},
Жумабек М.¹, Кауменова Г.^{1,2}, Райысов А.^{1,2}, Айдарова А.О.⁴**

**SELECTIVE SYNTHESIS OF H_2+CO ON LOW PERCENTAGE
PLATINUM-RUTHENIUM CATALYSTS**

¹*Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского, Алматы*

E-mail: baizhuma@mail.ru

²*КазНУ им. аль-Фараби, Алматы*

³*Казахстанско-Британский технический университет, Алматы*

⁴*ТарГПУ, Тараз*

Синтез-газ является важным исходным сырьем для производства многочисленных химических продуктов. В зависимости от соотношения водорода и оксида углерода в синтез-газе он используется для получения жидких углеводородов или кислородсодержащих соединений, включая метанол, уксусную кислоту, формальдегид и диметилловый эфир [1-6]. Реакция селективного каталитического окисления (СКО) метана, дающая в продуктах мольное соотношение $H_2/CO = 2,0$, могла бы стать реакцией, альтернативной реакции парового реформинга метана для производства синтез-газа.

Нами исследовались Pt, Ru и Pt-Ru/2%Ce/($\theta+\alpha$)- Al_2O_3 катализаторы с различным соотношением Pt к Ru в процессе СКО метана в синтез-газ при малых временах контакта [7-9]. Установлено, что при временах контакта 3,0-4,0 мс конверсия метана при 1173 К изменяется от 96 до 100%, селективность по водороду - 100%, по CO - 95-100%. При атомном соотношении Pt:Ru 2:1 либо 1:1 (32,4 и 45,3ат.% Ru в смешанных Pt-Ru) и $\tau = 4,0$ мс наблюдаются максимальные 100%-ные степени превращения метана по прямому механизму в синтез-газ при селективности по H_2 и CO 100%. Физико-химическими методами определено, что изменение атомных соотношений в катализаторах заметно влияет на адсорбцию O_2 . Так, введение рутения в состав платинового катализатора с соотношением Pt:Ru=2:1 (0,68Pt:0,32Ru, вес.%) способствует увеличению адсорбции прочносвязанного кислорода во второй температурной области (873–1073К). Предполагается, что на Pt:Ru (2:1, 1:1) катализаторах реакция СКО CH_4 протекает по прямому механизму с участием восстановленных Pt-Ru кластеров, обладающих наибольшей способностью к адсорбции атомарного водорода [10].

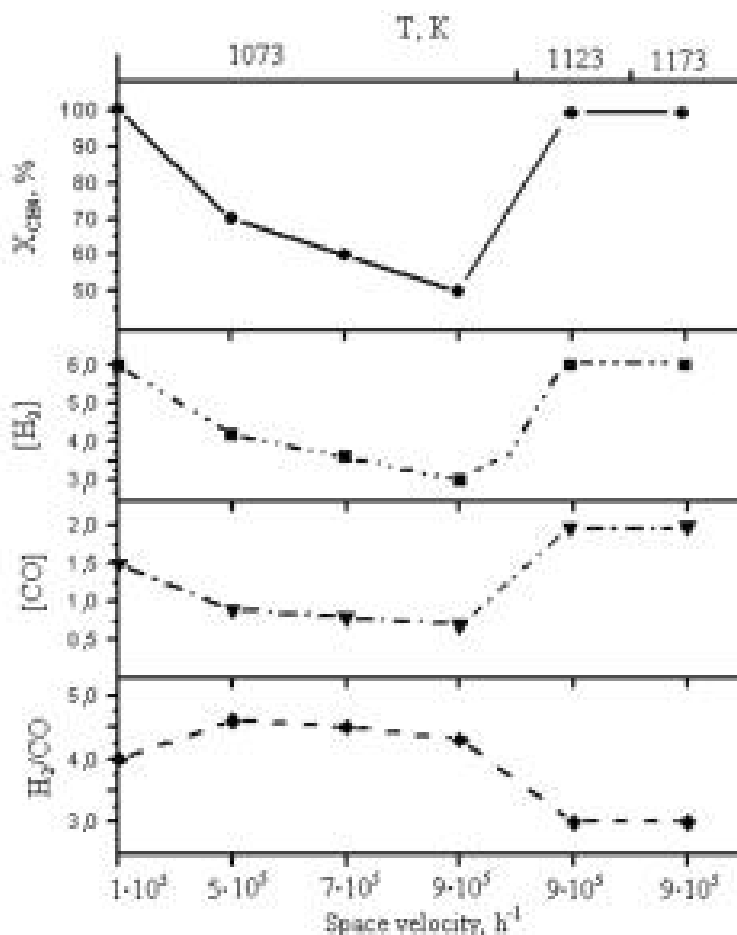
Для исследований была приготовлена серия Pt-, Ru- и Pt-Ru катализаторов на носителе 2%Ce/($\theta+\alpha$)- Al_2O_3 . Катализаторы готовились путем последовательного нанесения элементов на ($\theta+\alpha$)- Al_2O_3 (100 – 200 мкм, $S_{уд} = 57,7$ м²/г) из водных растворов солей металлов $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $Ru(OH)Cl_3$ и $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ методом капиллярной пропитки по влагоемкости с последующим прогревом на воздухе при 873 К 3 ч.

Активность катализаторов в реакции СКО CH_4 определяли в проточной установке при атмосферном давлении в кварцевом микрореакторе с внутренним диаметром 4,5 мм. Навеска катализатора 10 мг тщательно перемешивалась с порошком кварца, а сверху в реактор добавлялись частицы более крупного кварца до общей высоты слоя 70 мм. Подавалась исходная реакционная смесь при СКО метана: $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{Ar} = 2,0 : 1,0 : 97,0$, (%), при $T = 1173 \text{ K}$, $V = 9 \cdot 10^5 \text{ ч}^{-1}$, $\tau = 0,004 \text{ с}$. При парокислородной конверсии (ПКК) метана: $\text{CH}_4 : \text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} : \text{Ar} = 2,0 : 1,0 : 2,0 : 95,0$, %, $T = 1073 - 1173 \text{ K}$, $V = 1 \cdot 10^5 - 9 \cdot 10^5 \text{ ч}^{-1}$.

Для изучения активности синтезированных катализаторов методом капиллярной пропитки в процессе ПКК были проведены сначала исследования по влиянию концентрации добавляемых паров воды в исходную реакционную смесь в ПКК $2,0\% \text{ CH}_4 + 1,0\% \text{ O}_2 + \text{Ar} + \text{H}_2\text{O}$ при $V = 9 \cdot 10^5 \text{ ч}^{-1}$, $\tau = 0,004 \text{ с}$. Определено, что при добавлении в реакционную систему малых количеств паров воды с соотношением $\text{CH}_4 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 0,5$ с повышением температуры от 1023 до 1173 К наблюдалось постепенное увеличение конверсии CH_4 от 70 до 90%, селективности по H_2 от 23,8 при 1023 К до максимального 100% значения при 1173 К, без выделения CO_2 . Соотношение H_2/CO колебалось от 3,3 до 5,0. При увеличении соотношения $\text{CH}_4 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1$ с повышением температуры от 1023 до 1123 и 1173 К также наблюдалось увеличение конверсии CH_4 и селективности по H_2 соответственно, от 97,5% и 18,8 до максимальных 100% значений без выделения CO_2 с соотношением H_2/CO 3,0 – 3,6. С увеличением добавляемых паров воды до соотношения $\text{CH}_4 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 2$ по мере повышения температуры от 1023 до 1123 К все показатели процесса также повышались, т.е. конверсия CH_4 и селективность по H_2 увеличивались от 62,5 и 26,6 до максимальных 100% значений, а селективность по CO колебалась от 88,8 – 98,2% с появлением в реакционной системе малых количеств CO_2 (0,013 – 0,023%). С увеличением температуры соотношение H_2/CO уменьшалось от 10,0 до 4,6. Таким образом, более предпочтительным процессом по превращению метана является ПКК CH_4 при соотношении $\text{CH}_4 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1$. Добавление в реакционную систему паров воды (2,0%) способствует повышению до максимальных значений конверсии метана, селективностей по H_2 и CO (100%) при температуре на 50° более низкой, чем при СКО метана с получением синтез-газа с соотношением $\text{H}_2/\text{CO} = 3,0$ без образования CO_2 .

Нами изучено влияние изменения объемной скорости и температуры процесса ПКК метана $\text{CH}_4 : \text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} : \text{Ar} = 2,0 : 1,0 : 2,0 : 95,0$,% на X_{CH_4} , концентрацию H_2 и CO на $1,0\% \text{ Pt-Ru (1:1)/2\%Ce/(\theta+\alpha)\text{-Al}_2\text{O}_3$ при $T = 1073 - 1173 \text{ K}$, $V = 1 \cdot 10^5 - 9 \cdot 10^5 \text{ ч}^{-1}$. Как

видно из рис. 1, проведение процесса ПКК метана при 1073 К с увеличением объемной скорости от $1 \cdot 10^5 \text{ ч}^{-1}$ до $9 \cdot 10^5 \text{ ч}^{-1}$ X_{CH_4} , концентрация H_2 и CO уменьшаются. Однако, при увеличении температуры процесса до 1123 и 1173 К снова повышаются все показатели процесса до начальных максимальных значений. Соотношение H_2/CO составляло 3,0 – 4,5.



Условия опыта: ПКК $\text{CH}_4 : \text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} : \text{Ar} = 2,0 : 1,0 : 2,0 : 95,0\%$, $T = 1073\text{--}1173$ К, $V = 1 \cdot 10^5 - 9 \cdot 10^5 \text{ ч}^{-1}$.

Рис. 1. Влияние объемной скорости на изменение X_{CH_4} , $[\text{H}_2]$, $[\text{CO}]$ в ПКК метана на 1,0% Pt-Ru (1:1)/2%Ce/($\theta+\alpha$)- Al_2O_3 катализаторе

Таким образом, установлено что процесс ПКК метана с найденным оптимальным соотношением $\text{CH}_4 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1$ протекает с полным превращением исходного метана и с максимальной селективностью по основным продуктам реакции без выделения CO_2 как при 1123 К с объемной скоростью $9 \cdot 10^5 \text{ ч}^{-1}$, так и при уменьшении температуры реакции до 1073 К со скоростью $1 \cdot 10^5 \text{ ч}^{-1}$ на 1,0% Pt-Ru (1:1)/2%Ce/($\theta+\alpha$)- Al_2O_3 катализаторе.

Работа осуществлена в рамках проекта AP05132348, финансируемого КН МОН РК.

Литература

1. Peymani M., Alavi S.M., Rezaei M. Applied Catalysis A: General. 2017. Vol. 529. P.1.
2. Tarasov, A.L., Kustov, L.M. Катализ в химической и нефтехимической промышленности. 2012. №6. С.7.
3. Hickman, D.A., Schmidt, L.D. Journal of Catalysis. 1992. Vol.138. P.267.
4. Hickman, D.A., Schmidt, L.D. Journal of Catalysis. 1992. Vol.136. P.300.
5. Schmidt, L.D., Krause, K.R. Catalysis Today. 1992. Vol.12. P.269.
6. Schmidt, L.D., Marylin, H. Catalysis Today. 1994. Vol.21. P.443.
7. Tungatarova, S.A., Dossumov, K., Baizhumanova, T.S. Topics in Catalysis. 2010. Vol.53. P.1285.
8. Dossumov, K., Popova, N.M., Baizhumanova, et al. Petroleum Chemistry. 2010. Vol.50. P.455.
9. Tungatarova, S.A., Dossumov, K., Popova, N.M., et al. Journal of Alloys and Compounds. 2010. Vol.504. P.349.
10. Tungatarova, S.A., Baizhumanova, T.S., Shlygina, et al. Journal of Chemistry and Chemical Engineering. 2013. Vol.7. P.1111.

**СОВМЕСТНЫЙ СИНТЕЗ МЕТАНОЛА И ДИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА В
ТРЕХФАЗНОМ СЛАРРИ-РЕАКТОРЕ**

Губанов М.А., Чудакова М.В., Куликова М.В.

**COMBINED SYNTHESIS OF METHANOL AND DIMETHYL ETHER
IN A THREE-PHASE SLURRY REACTOR**

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

E-mail: gubanov@ips.ac.ru

В настоящее время актуальной является задача поиска новых источников углеродсодержащих ресурсов для производства энергоносителей и продуктов нефтехимии. Одним из перспективных источников является синтез-газ (смесь оксидов углерода и водорода), который производят, преимущественно, из природного газа и угля, но газовая смесь $H_2/CO/CO_2$ может быть получена практически из любого углеродсодержащего сырья, включая биомассу, что обеспечивает значительную гибкость технологий переходить на тот или иной сырьевой ресурс.

Наиболее крупнотоннажным продуктом, переработки синтез-газа, является метанол, широко востребованный для производства продуктов нефтехимии и компонентов моторных топлив. Однако, в последние годы возрастает интерес к продукту переработки метанола – диметиловому эфиру (ДМЭ), который может быть получен либо путем дегидратации метанола, либо непосредственно из синтез-газа. ДМЭ в перспективе рассматривают как экологически чистое топливо для дизельных двигателей.

В работе представлены результаты по одностадийному методу получения ДМЭ из синтез-газа в условиях сларри-реактора, также проведено сравнение с процессом, проводимым в условиях реактора со стационарным слоем катализатора при аналогичных условиях.

В качестве катализатора применяли низкотемпературный катализатор синтеза метанола в смеси с дегидратирующим агентом, диспергированные в среде углеводородов.

Показано, что превращение метанола по реакции его дегидратации приводит к смещению равновесия «синтез-газ – метанол», а конверсия CO за проход возрастает ~ в 2 раза по сравнению с конверсией CO в процессе синтеза метанола при аналогичных условиях. Поскольку низкотемпературные катализаторы синтеза метанола также проявляют активность в реакции сдвига водяного газа, возможно регулирование селективности образования в сторону одного из побочных продуктов синтеза CO_2 либо воды за счет варьирования температуры процесса в интервале 220-280°C.

Проведение процесса совместного синтеза метанола и ДМЭ в реакторе со стационарным слоем при аналогичных условиях основным продуктом является метанол, что, вероятно, связано с меньшим временем пребывания метанола в зоне реакции.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (Соглашение № 17-73-30046).

**НОВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ КИСЛОРОДНОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА НА
ОСНОВЕ ПРОДУКТОВ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ
СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ**

**Малышев С.А.¹, Шляхтин О.А.¹, Мазо Г.Н.¹, Локтев А.С.²,
Дедов А.Г.², Моисеев И.И.²**

**NEW CATALYSTS FOR PARTIAL OXIDATION OF METHANE BASED ON
PRODUCTS OF REDUCTIVE DECOMPOSITION OF COMPLEX OXIDES**

¹*Химический факультет Московского государственного университета имени М.В.
Ломоносова, Москва*

E-mail: malyshev.sergey.a@gmail.com

²*Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина,
Москва*

Одним из наиболее перспективных методов конверсии метана в синтез-газ является его парциальное окисление молекулярным кислородом. Однако к настоящему моменту всё ещё не решена фундаментальная проблема поиска эффективного и стабильного катализатора, который бы позволил осуществлять данный процесс длительное время при умеренных температурах. Согласно недавним исследованиям, каталитическое парциальное окисление, или кислородная конверсия метана (ККМ), является многостадийной реакцией, включающей несколько стадий окисления-восстановления и рекомбинации промежуточных продуктов [1]. Таким образом, катализатор ККМ, по-видимому, должен представлять собой многокомпонентный композит, содержащий активные центры различной природы. Кроме того, для эффективного межчастичного переноса реагирующих молекул ключевую роль играет высокая однородность распределения компонентов в композитном материале и наличие большого количества межфазных контактов. Согласно нашим представлениям, оптимальной микроморфологией должны обладать металл-оксидные композиты, полученные путём распада многокомпонентных сложных оксидов и твёрдых растворов на их основе.

Ранее было показано, что продукт восстановительного распада соединения NdCaCoO_4 – композит $\text{Co/CaO, Nd}_2\text{O}_3$ - демонстрирует высокие значения конверсии и селективности в реакции ККМ при $T > 900$ °С, не теряя при этом каталитической активности в течение 140 часов [2]. В то же время известно [1], что никелевые катализаторы, как правило, обладают большей активностью в окислении метана по сравнению с кобальтсодержащими аналогами. Задачей данной работы являлся синтез твёрдых растворов $\text{Nd}_{2-y}\text{Ca}_y\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ и каталитически активных композитов на их основе.

В данной работе с помощью криохимического метода впервые синтезированы и охарактеризованы соединения $\text{Nd}_{2-y}\text{Ca}_y\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$, где значения x варьировались от 0 до

1, а значения y – от 1 до 0,5, соответственно (Рис. 1). Так как ион Ni^{3+} является неустойчивым в условиях высокотемпературного синтеза на воздухе, для замещения кобальта на никель в $NdCaCoO_4$ необходимо одновременное изменение соотношения Nd/Ca [3]. Показано, что все полученные соединения обладают структурой K_2NiF_4 ; при этом при содержании никеля $x > 0,6$ наблюдается ромбическое искажение тетрагональной элементарной ячейки.

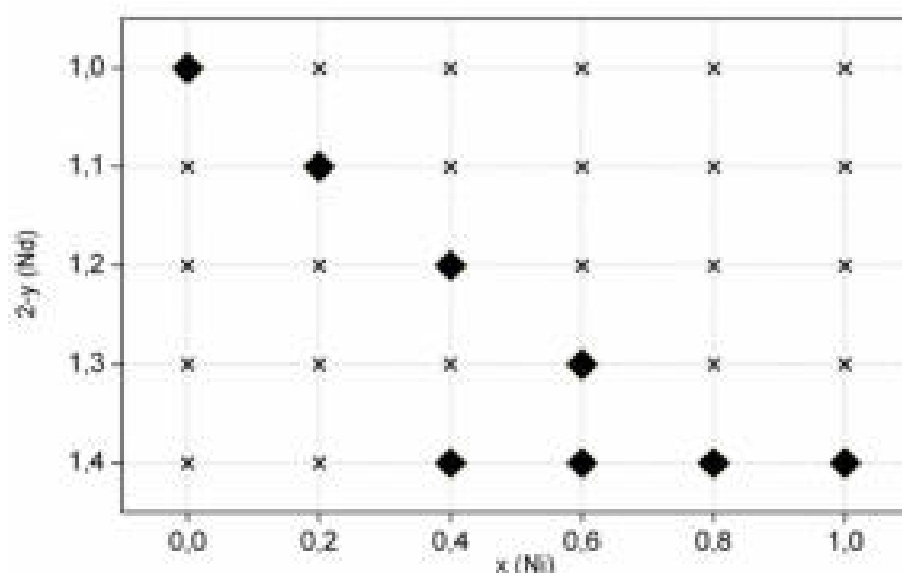


Рис. 1. Области устойчивости твёрдого раствора $Nd_{2-y}Ca_yNi_{1-x}Co_xO_4$

Восстановлением данных соединений в токе водорода получены композиты $Co,Ni/CaO,Nd_2O_3$, в которых металлические кобальт и никель присутствуют в виде фаз с кубической структурой. С помощью просвечивающей электронной микроскопии установлено, что продукты восстановления состоят из плотных субмикронных агрегатов, содержащих наночастицы размером 20-30 нм. Средний размер частиц этих хорошо коррелируют с размерами областей когерентного рассеяния, рассчитанными по данным рентгеновской дифракции. Методами ВЕТ и ВЛН установлено, что в ходе распада исходного сложного оксида значительного увеличения удельной поверхности и пористости не происходит.

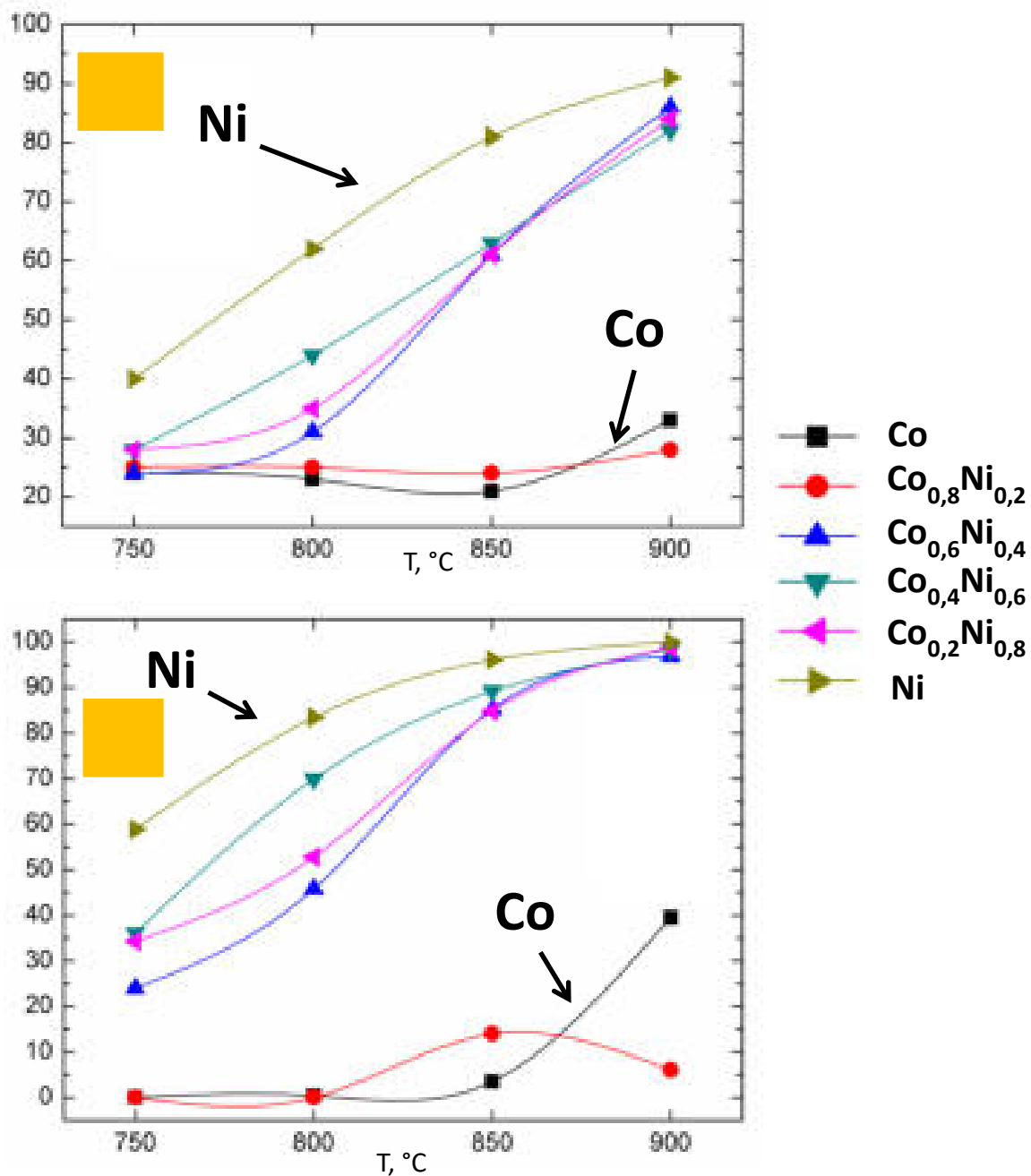


Рис. 2. Температурные зависимости конверсии CH₄ (А) и селективности по СО (Б) продуктов восстановления Nd_{2-y}Ca_yNi_{1-x}Co_xO₄

Каталитические испытания в прямом проточном реакторе показали, что полученные композиты демонстрируют высокую каталитическую активность в реакции ККМ (Рис. 2). В данной работе оценивались конверсия метана и селективности по СО и Н₂. Установлено, что замещение кобальта на никель в исходных соединениях способствует значительному увеличению как конверсии СН₄, так и селективности по СО и Н₂. Так, для продукта распада Nd_{1,5}Ca_{0,5}NiO₄ при 850 °С наблюдается 95 % селективность по СО при значении конверсии метана 80 %.

В силу того, что в процессе эксплуатации катализатора ККМ используются достаточно высокие температуры, оксиды MeO , Nd_2O_3 , CaO , содержащиеся в композите, могут вступать в твердофазное взаимодействие друг с другом, обеспечивая ресинтез сложнооксидных соединений. Этому способствуют как малый размер кристаллитов этих соединений, так и высокая степень их контакта. Окисление композитов и образование сложных оксидов в ходе ККМ, как правило, сопровождается заметным падением селективности и конверсии. Для образцов с $x = 0-0,6$ среди продуктов превращения отчетливо фиксируется $\text{Nd}_{2-y}\text{Ca}_y\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$. В то же время для катализаторов, полученных из соединений $\text{Nd}_{1,4}\text{Ca}_{0,6}\text{Co}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{O}_4$ и $\text{Nd}_{1,5}\text{Ca}_{0,5}\text{NiO}_4$ с ромбически искажённой структурой K_2NiF_4 , образования новых фаз в условиях ККМ практически не наблюдается. Это, скорее всего, связано с понижением устойчивости соединений с большим содержанием никеля вследствие возникновения искажений их кристаллической структуры, которые были упомянуты нами ранее.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант 14-13-011007) и Минобрнауки России (государственное задание “Ведущие исследователи на постоянной основе”, проект 4.6718.2017/6.7, анкета № 1422)

Литература

1. B.C. Enger, R. Lødeng, A. Holmen Appl. Cat. A, 2008, 346: 1-27.
2. A.G. Dedov, A.S. Loktev et al. Appl. Cat. A, 2015, 489: 140-146.
3. S.A. Malyshev, O.A. Shlyakhtin et al. Func. Mater. Lett, 2017, 6: 1750071 1-4.

КИНЕТИКА РЕАКЦИИ СИНТЕЗА ОЛЕФИНОВ ИЗ ДМЭ НА ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ**Пересыпкина Е.Г., Давыдов И.А.****KINETIC OF OLEFINS SYNTHESIS REACTON FROM DME OVER ZEOLITES CATALYSTS***Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва**E-mail: peresypkina_eg@ips.ac.ru*

Низшие олефины, такие как этилен и пропилен, имеют высокую значимость в качестве полупродуктов при производстве полимеров. Долгое время основным способом их получения оставался пиролиз легких нефтяных фракций. Но в связи с возрастающим спросом на полимеры актуальным стало так же направление их получения в результате конверсии оксигенатов (метанол и/или диметилвый эфир (ДМЭ)), с применением цеолитных катализаторов. Так, например, компаниями UOP, Sinopec и Дальнянским институтом химической физики (DCIP) разработаны и внедрены в промышленность технологии синтеза этилена с применением силикоалюмофосфатов в «кипящем» слое катализатора, а компаниями Lurgi и JGC (Japan Gasoline Company) - технологии синтеза преимущественно пропилена в стационарном слое цеолита ZSM-5. Вместе с тем, как показал анализ литературы, фундаментальные теоретические основы (химия и кинетика) реакции до конца не изучены. Предлагаемые кинетические модели имеют полуэмпирический характер и не дают четкого описания эксперимента, что вероятнее всего обусловлено отсутствием представлений о химии протекающих реакций и соотношениях их скоростей.

В ИНХС РАН проведены кинетические исследования реакции синтеза олефинов из ДМЭ с применением двух цеолитных катализаторов - HZSM-5/Al₂O₃ и 1,0%Mg-HZSM-5/Al₂O₃. Проведено сравнение активности и селективности образования продуктов, которые соотнесены с изменением физико-химических свойств образцов при модифицировании.

Структурные, текстурные и кислотные свойства образцов изучены с применением методов РФА, Al²⁷ ЯМР, низкотемпературной адсорбции азота, ТПД аммиака, ИК-спектроскопии диффузного отражения. Кинетические исследования и сравнение каталитической активности образцов проводили реакторе проточного типа при температуре 320°C в среде азота. Исследования проведены при использовании фракции 0,4-0,6 мм, при этом предварительно образцы гидротермально обработаны с целью исключения дезактивации катализатора во времени.

Показано, что активность катализатора хорошо коррелирует со значением общей кислотности образца – чем выше кислотность, тем ниже конверсия ДМЭ при заданном времени контакта (рис. 1, 2).

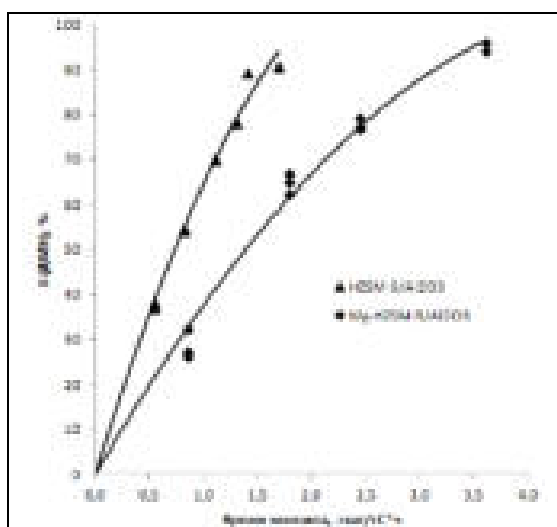


Рис. 1. Зависимость конверсии ДМЭ от времени контакта

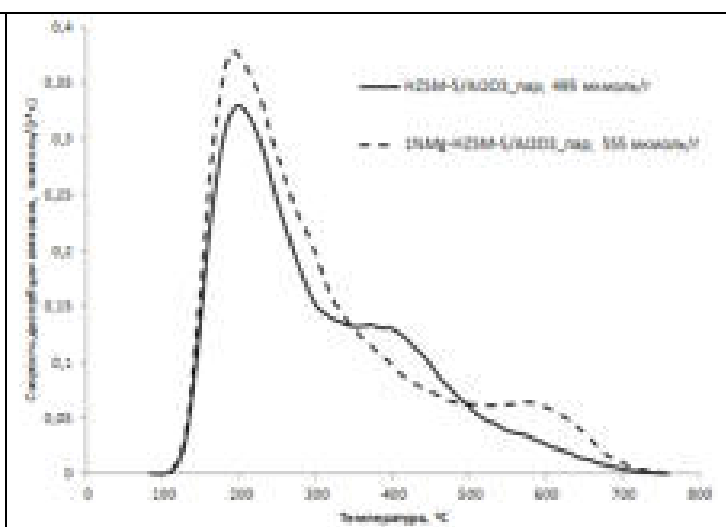


Рис. 2. ТДА аммиака образцов

Модифицирование катализатора магнием приводит не только к некоторому увеличению общей кислотности (с 495 до 555 мкмоль_{NH3}/Г_{кат}), но и перераспределению силы центров в сторону образования слабых (Льюисовских) кислотных центров (рис. 2). Следует отметить, что в спектре 1,0% Mg-HZSM-5/Al₂O₃ наблюдается также появление пика в области температур 500-700°C, который, вероятнее всего, связан с образованием на поверхности катализатора специфических соединений Mg. Но в реакции они участия не принимают.

Показано, что основным первичным продуктом в процессе синтеза олефинов является метанол (рис. 3), селективность образования которого при нулевом значении конверсии ДМЭ достигает 70 %мол. К первичным продуктам относятся пропилен (12 % мол) и углеводороды C₅-C₈ (8,0 % мол). С меньшей селективностью в начальный момент конверсии сырья образуются бутены (6,0 % мол.) этилен (2,0 % мол.). Вероятнее всего, образование метанола, пропилена и высших углеводородов протекает одновременно с достаточно высокой скоростью, в отличие от скорости образования этилена. Полученные результаты могут быть описаны концепцией «двухциклового механизма», но противоречат ей в части высокой степени образования метанола и определения пропилена как главного первичного олефина.

Селективность образования метанола с увеличением конверсии ДМЭ снижается, а пропилена проходит через некоторый максимум. Вероятнее всего, они

являются промежуточными продуктами, которые участвуют в реакциях метилирования и олигомеризации.

К вторичным продуктам относятся алканы C_1 - C_4 , которые образуются в ходе реакций переноса водорода.

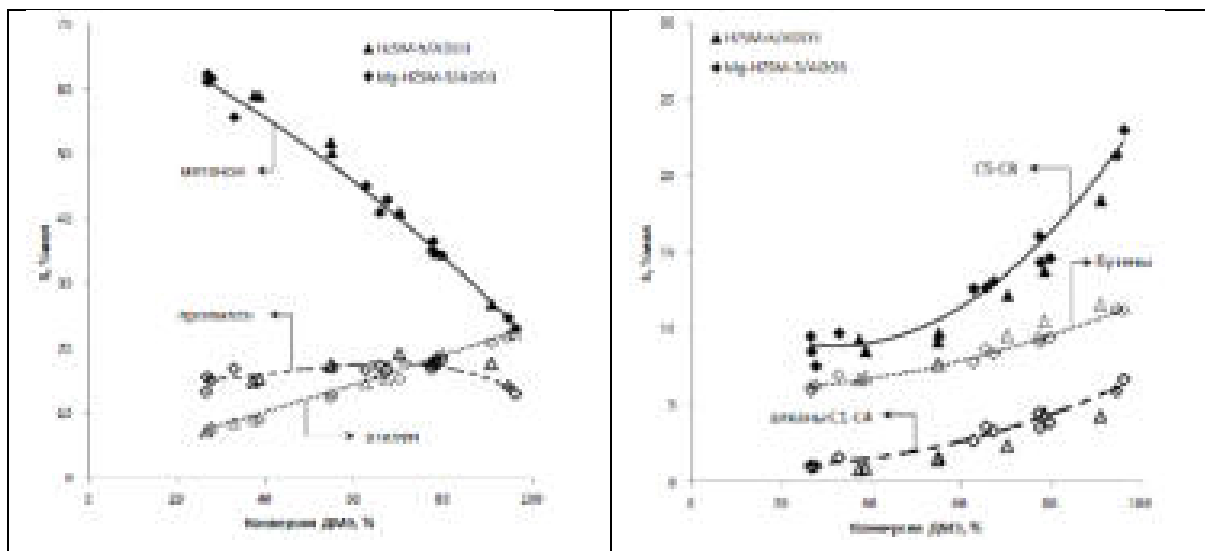


Рис. 3. Зависимость селективности образования продуктов от конверсии ДМЭ.

Показано, что введение магния в состав каталитической системы HZSM-5/ Al_2O_3 на общие закономерности конверсии ДМЭ в олефины не влияет.

Анализ полученных зависимостей позволил предложить кинетическую модель реакции с учетом особенностей химических превращений, что имеет важное значение для разработки основ технологии.

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

СЕКЦИЯ IV.
ХИМИЯ ВОЗОБНОВЛЯЕМОГО
УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩЕГО
СЫРЬЯ

КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ФОСФИДОВ НИКЕЛЯ: ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ПРИГОТОВЛЕНИЯ И ПРИРОДЫ НОСИТЕЛЯ НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА В РЕАКЦИИ ГИДРОДЕОКСИГЕНАЦИИ МЕТИЛПАЛЬМИТАТА

Шаманаев И.В., Делий И.В., Бухтиярова Г.А.

SUPPORTED NICKEL PHOSPHIDES CATALYSTS: EFFECT OF THE PREPARATION METHOD AND THE SUPPORT NATURE ON THE CATALYTIC PROPERTIES IN METHYL PALMITATE HYDRODEOXYGENATION

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

E-mail: gab@catalysis.ru

Для получения моторных топлив из возобновляемых ресурсов используются триглицериды жирных кислот, которые в процессе гидродеоксигенации (ГДО) превращаются в алканы - ценные компоненты дизельных топлив [1]. Сульфидные катализаторы гидроочистки, использующиеся в промышленных процессах ГДО, дезактивируются в отсутствие сульфидирующего агента; недостатком катализаторов на основе благородных металлов является высокая стоимость. Активной системой для реакции ГДО эфиров оказался фосфид Ni [2-6], однако, в литературе обнаружены противоречивые данные о влиянии условий приготовления и состава активной фазы на каталитические свойства Ni_xP_y/SiO₂ систем в реакции ГДО эфиров [2,3].

Целью работы является установление закономерностей формирования фосфидов Ni на поверхности SiO₂ и γ-Al₂O₃ и выявление факторов, влияющих на каталитические свойства катализаторов на основе фосфидов никеля в реакции ГДО модельного соединения – метилпальмитата (МП).

Образцы катализаторов готовили пропиткой носителя (SiO₂ или γ-Al₂O₃; 0,25-0,5 мм) растворами предшественников, содержащими ацетат никеля и гидрофосфат аммония (NiP_A) или гидроксид никеля и фосфористую кислоту (NiP_I). После пропитки и сушки (образец NiP_A прокаливали при 500°C) проводили восстановление образцов при температурах 450, 500, 550, 600, 650 °C. С использованием SiO₂ или γ-Al₂O₃ готовили две серии образцов с высоким (~7 масс.%, NiP_Ah и NiP_Ih) и низким (~2,5 масс.%) содержанием Ni. В работе использовались методы х/а, H₂-ТПВ, РФА, ПЭМ, ³¹P, ¹H и ²⁷Al ЯМР, NH₃-ТПД. Тестирование образцов проводили в проточном реакторе при температуре 250-330°C и давлении водорода 3,0 МПа, отношении H₂/сырье=600 Нм³/Нм³, с использованием раствора МП (10 масс%) в н-додекане. Количественное определение продуктов реакции в жидкой и газовой фазе (CO, CO₂) проводили с использованием хроматографов Agilent 6890N (“Agilent”, США) и Хромос-1000 (“Хромосиб”, Россия).

Первоочередной задачей являлось изучение влияния типа предшественника и температуры восстановления на физико-химические и каталитические свойства Ni_xP_y/SiO_2 систем (таблица 1). Анализ результатов исследования образцов NiP_Ah и NiP_Ih методом ТПВ показал, что формирование Ni_xP_y из фосфористой кислоты происходит при меньших температурах (рис. 1); причиной чего может быть образование PH_3 в процессе разложения H_3PO_3 [7]. Фаза Ni_2P идентифицируется методом РФА в образцах NiP_Ah и NiP_Ih, восстановленных при температуре 550°C и выше. Зависимость конверсии МП в присутствии NiP_A и NiP_I катализаторов от температуры их восстановления проходит через максимум, при этом катализаторы NiP_I проявляют более высокую активность (Рис.2). Оптимальными температурами восстановления образцов NiP_A и NiP_I являются 600 и 450 °С, соответственно [7]. Размер частиц мало зависит от температуры восстановления, наиболее явным изменением является снижение содержания фосфора. Согласно предложенной в литературе модели [8], фосфор входит в состав фосфида Ni, а также присутствует в виде фосфатных групп с кислотными свойствами. По данным NH_3 -ТПД, общее количество кислотных центров в образцах NiP_I выше; их количество снижается по мере увеличения температуры восстановления (таблица 1).

Согласно данным ^{31}P ЯМР, при увеличении температуры восстановления катализатора NiP_Ih наблюдается также снижение количества PO_x групп (рис.3). Общей особенностью поведения всех образцов Ni_xP_y/SiO_2 является небольшое количество O-содержащих промежуточных соединений во всем интервале испытаний – таким образом, самой медленной реакцией является превращение МП, Поэтому для объяснения наблюдаемых зависимостей активности катализаторов Ni_xP_y/SiO_2 необходимо рассмотреть, прежде всего, возможные маршруты превращения МП.

Таблица 1. Влияние природы предшественника и температуры восстановления на свойства образцов NiP_A и NiP_I (отношение Ni/P в растворе = 1/2).

| Предшественник | $T_{восст}, ^\circ C$ | Ni/P | $S_{БЭТ}, м^2/г$ | $D_{окр}, нм$ | $D_{пэм}, нм$ | NH_3 -ТПД, μмоль/г |
|--|-----------------------|-------|------------------|---------------|---------------|-------------------------|
| NiP_A ($(NH_4)_2HPO_4$ (~2.5% Ni) | 550 | 1/0.8 | 257 | 5.6 | 3.4 | |
| | 600 | 1/0.6 | 254 | 5.8 | 3.2 | 110 |
| | 650 | 1/0.5 | 253 | 6.0 | 3.3 | |
| NiP_I H_3PO_3 (~2.5% Ni) | 400 | 1/1.8 | 242 | – | 1.8 | 422 |
| | 450 | 1/1.8 | 235 | – | 1.9 | 420 |
| | 500 | 1/1.6 | 245 | – | 2.5 | 362 |
| | 550 | 1/0.7 | 249 | – | 3.2 | 152 |
| | 600 | 1/0.7 | 243 | <2.5 | 2.2 | 139 |

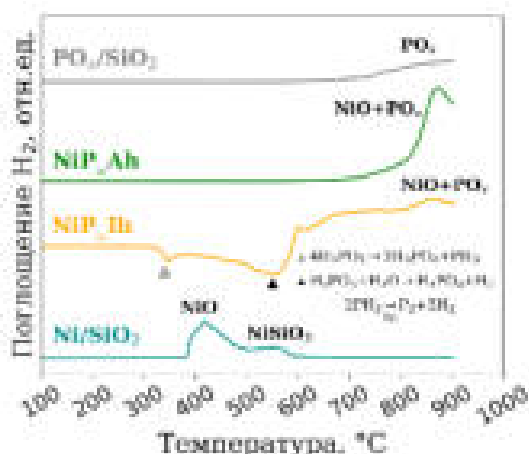


Рис.1. Кривые ТПВ образцов NiP_Ah и NiP_Ih, Ni/SiO₂ и PO_x/ SiO₂.

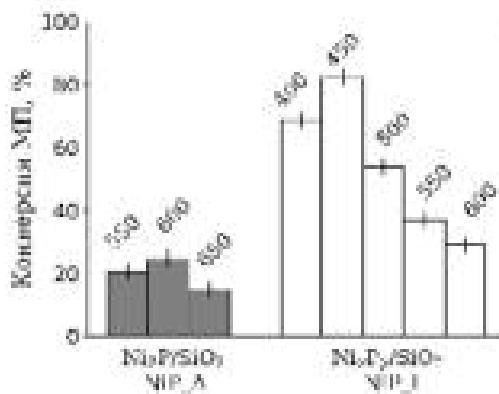


Рис.2. Активность NiP_A и NiP_I образцов, отличающихся T восстановления, в реакции ГДО метилпальмитата (T- 290°C, P- 3 МПа, H/C- 600 нм³/м³, W_{об.}- 48 ч⁻¹).

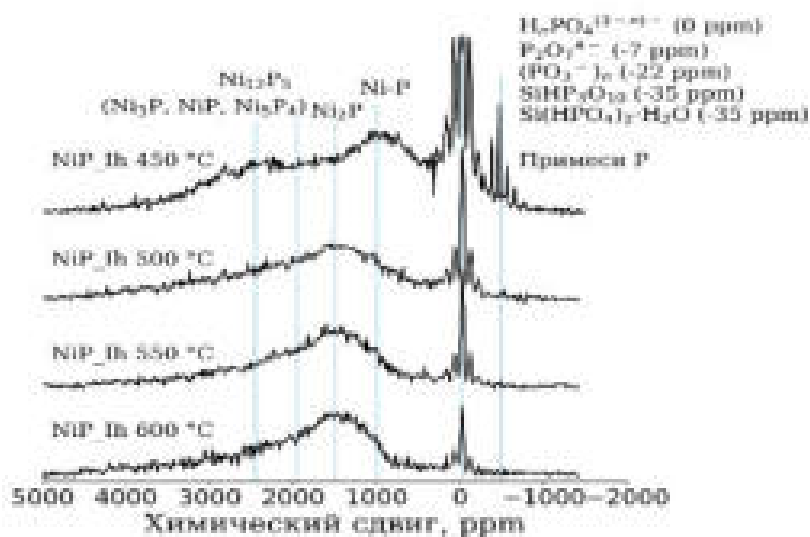


Рисунок 3. 15 кГц ³¹P MAS ЯМР спектры NiP_Ih образцов, восстановленных при температуре 450, 500, 550 и 600 °С.

Превращение МП протекает по сложной схеме, которая включает кислотно-катализируемые и металл-катализируемые реакции [9]. МП может превращаться на металлических центрах путем гидрогенолиза С-О связей с образованием кислоты или альдегида; альтернативным вариантом является кислотно-катализируемая реакция гидролиза МП до кислоты и спирта. Принимая во внимание возможные маршруты превращения МП, наиболее вероятной причиной увеличения активности Ni₂P/SiO₂ катализаторов в реакции ГДО МП по мере увеличения количества кислых центров является ускорение реакции гидролиза. Поэтому использование носителя с кислыми свойствами (например, γ-Al₂O₃) будет способствовать ускорению реакции ГДО МП.

Предположение подтверждается наличием синергетического эффекта, обнаруженного нами при использовании в качестве разбавителя гранул $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в смеси с $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ взамен инертного карбида кремния или SiO_2 [10]. Конверсия МП в присутствии смеси $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ значительно выше по сравнению с системами $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2\text{-SiC}$ или $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2\text{-Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ (Рис. 4). Отличием системы $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ является также образование заметного количества промежуточных О-содержащих соединений; среди продуктов обнаружены диметиловый эфир и пальмитилпальмитат, что указывает на протекание кислотно-катализируемых реакций в присутствии оксида алюминия. Наконец, мы попытались получить фазу Ni_2P , нанесенную на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (таблица 2). При использовании $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ в качестве предшественника фазу Ni_2P сформировать не удалось: после восстановления при 700°C получена фаза Ni_{12}P_5 . По-видимому, сильное взаимодействие фосфатных групп с оксидом алюминия препятствует их восстановлению.

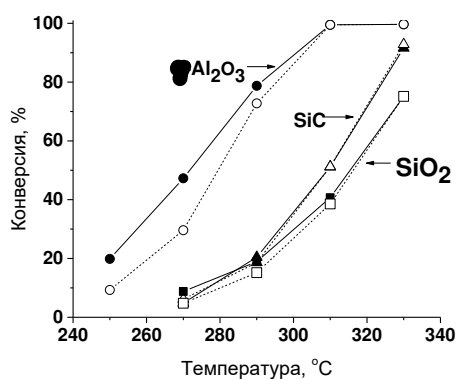


Рис. 4. Зависимость конверсий МП (сплошные линии) и О-содержащих соединений (пунктирные линии) от температуры реакции в присутствии смеси $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2\text{-SiC}$ и $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2\text{-SiO}_2$.

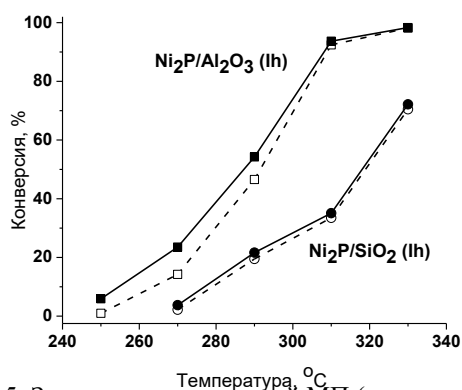


Рис. 5. Зависимость конверсий МП (сплошные линии) и О-содержащих соединений (пунктирные линии) от температуры реакции в присутствии $\text{Ni}_2\text{P}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Ih) и $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ (Ih) катализаторов

Таблица 2. Влияние природы предшественника и температуры восстановления на свойства образцов $\text{NiP_A}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{NiP_I}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (отношение Ni/P в растворе = 1/2).

| Образец | $T_{\text{ТПВ}}, ^\circ\text{C}$ | $C_{\text{Ni}}, \text{мас.}\%$ | Мольное отнош. Ni/P | $A_{\text{БЭГ}}, \frac{\text{м}^2}{\text{г}}$ | $D_{\text{РФА}}, \text{нм}$ | Фаза (РФА) |
|---------------------------------------|----------------------------------|--------------------------------|-------------------------------------|---|-----------------------------|--|
| $\text{NiP_A}/\text{Al}_2\text{O}_3$ | 550 | 7.3 | 0.51 | 127 | 5.5 | $\text{Ni}; \text{Ni}_3\text{P}$ |
| | 600 | 7.3 | 0.51 | 130 | 5.0; 4.0; 4.5-12.0 | $\text{Ni}; \text{Ni}_3\text{P}; \text{Ni}_{12}\text{P}_5$ |
| | 650 | 7.5 | 0.45 | 158 | 7.6; 11.5 | $\text{Ni}_3\text{P}; \text{Ni}_{12}\text{P}_5$ |
| | 700 | 7.6 | 0.45 | 172 | 17 | Ni_{12}P_5 |
| $\text{NiP_I}/\text{Al}_2\text{O}_3$ | 550 | 7.4 | 0.30 | 115 | 3.8 | Ni_2P |
| | 600 | 7.4 | 0.28 | 120 | 3.8 | Ni_2P |
| | 650 | 7.6 | 0.30 | 101 | 4.4 | Ni_2P |

При использовании H_3PO_3 в качестве предшественника фаза Ni_2P формируется уже после восстановления при температуре 550°C , что, скорее всего, связано с более низкими температурами, необходимыми для формирования фазы фосфида Ni из этого соединения. Установлено, что катализатор, приготовленный с использованием $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (образец $\text{NiP_I/ Al}_2\text{O}_3$, восстановленный при температуре 600°C), проявляет более высокую активность в реакции ГДО метилпальмитата по сравнению с аналогом, приготовленным на силикагеле (рис.5). Существенным отличием в поведении образцов, полученных на катализаторе $\text{NiP_I/ Al}_2\text{O}_3$, является наличие большого количества кислородсодержащих продуктов, наряду со спиртом обнаружены продукты кислотно-катализируемой реакции этерификации – метилпальмитат и диметиловый эфир.

Таким образом, в результате исследования свойств $\text{Ni}_x\text{P}_y/\text{SiO}_2$ катализаторов, отличающихся условиями приготовления, обнаружена взаимосвязь между изменением кислотных свойств образцов и их каталитической активностью в реакции ГДО метилпальмитата. Рассмотрение возможных маршрутов превращения МП позволило сделать предположение о возможности увеличения скорости реакции за счет ускорения реакции гидролиза на кислых центрах катализатора. В подтверждение высказанного предположения обнаружен синергетический эффект механической смеси $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ катализатора и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в реакции гидродеоксигенации МП. Катализатор $\text{Ni}_2\text{P}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ также проявляет более высокую активность в реакции ГДО метилпальмитата по сравнению с нанесенным на “инертный” силикагель аналогом ($\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$), подтверждая важную роль кислых центров в реакции превращения МП.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А17-117041710075-0).

Литература

1. V.T. D. Kubicka. Chemical Engineering for Renewables Conversion. 2013. Vol. 42. P. 141.
2. Q.X. Guan, F. Han, W. Li. RSC Advances. 2016. Vol. 6. P. 31308.
3. J. Chen, H. Shi, L. Li et al. Applied Catalysis B: Environmental. 2014. Vol. 144. P. 870.
4. Z. Zheng, M.F. Li, Y. Chu et al. Fuel Processing Technology. 2015. Vol. 134. P. 259.
5. F. Han, Q.X. Guan, W. Li. RSC Advances. 2015. Vol. 5. P. 107533.
6. H. Shi, J.X. Chen, Y. Yang et al. Fuel Processing Technology. 2014. Vol. 118. P. 161.
7. I.V. Shamanaev, I.V. Deliy, P.V. Aleksandrov et al. RSC Advances. 2016. Vol. 6. P. 30372.
8. Chen, J., T. Guo, et al. Catalysis Science & Technology. 2015. P. 2670-2680.
9. I.V. Deliy, I.V. Shamanaev, E.Y. Gerasimov et al. Catalysts. 2017. Vol. 7. P. 298
10. I.V. Shamanaev, I.V. Deliy, E.Y. Gerasimov et al. Catalysts. 2017. Vol. 7. P. 329.

**ГИДРОДЕОКСИГЕНАЦИЯ РАСТИТЕЛЬНОГО МАСЛА НА
КАТАЛИЗАТОРАХ NiMoS/WO₃-Al₂O₃
Непомнящий А.А.¹, Булчевский Е.А.^{1,2}, Лавренов А.В.¹, Юрпалов В.Л.¹, Гуляева
Т.И.¹, Дроздов В.А.¹**

**HYDRODEOXYGENATION OF VEGETABLE OIL
OVER NiMoS/WO₃-Al₂O₃ CATALYSTS**

¹ *Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск*

E-mail: himik@ihcp.ru

² *Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского, Омск*

Алкильные цепи триглицеридов, входящих в состав растительных масел и жиров, в настоящее время считаются одним их наиболее перспективных источников альтернативных реактивных и дизельных топлив. Продукты их гидродеоксигенации (биотоплива второго поколения) обладают хорошими химмотологическими характеристиками и считаются высокоэкологичными, так как практически не содержат соединений серы и ароматических углеводородов. В качестве катализаторов гидродеоксигенации обычно рассматриваются классические катализаторы гидрирования на основе Pt, Pd, Ni, а также сульфидные кобальт- и никельмолибденовые катализаторы. Продукты гидродеоксигенации, получаемые на таких катализаторах представляют собой смеси n-алканов C₁₂-C₂₂, которые обладают плохими низкотемпературными характеристиками и требуют включения в процесс дополнительной стадии изомеризации.

В данной работе в качестве катализаторов гидродеоксигенации жиров рассмотрена система Ni-Mo-S/WO₃-Al₂O₃, кислотность которой можно в широких пределах регулировать посредством варьирования содержания модификатора (оксида вольфрама) и условий приготовления. Вольфрамсодержащие носители (WA) были приготовлены путем смешения предварительно гомогенизированной суспензии псевдобемита с водными растворами метавольфрамата аммония необходимой концентрации. Номинальное содержание оксида вольфрама в носителях варьировалось от 0 до 30 мас. %. Никель и молибден наносились из раствора биметаллического цитратного комплекса. Молярное соотношение Ni/Mo в приготовленных катализаторах составляло 0.5. Катализаторы в сульфидной форме испытывали в реакции гидродеоксигенации подсолнечного масла при температуре 380°C и давлении 4.0 МПа, массовой скорости подачи сырья 1 ч⁻¹, соотношение H₂:масло = 2500 нм³:м³. В реакционную смесь дополнительно дозировали сероводород в количестве 0.4 % от объема подаваемого водорода.

Как показало исследование пористой структуры полученных носителей, они являются мезопористыми материалами с типичными для $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ текстурными характеристиками – размером пор 8.5–11.4 нм и объемом пор 0.3–0.5 см³/г. Удельная площадь поверхности увеличивается вплоть до содержания WO_3 11.6 мас. %, а при больших концентрациях снижается до значений близких к $S_{\text{уд}}$ немодифицированного Al_2O_3 . По данным рентгенофазового анализа, в исследуемых носителях присутствует лишь фаза $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, а образование фазы WO_3 характерно лишь для образцов с содержанием WO_3 более 30 мас. %. Размер кристаллитов (ОКР) фазы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ значительно не изменяется во всей серии образцов. Изменение общей кислотности (по данным ТПД аммиака) с ростом массовой доли WO_3 в них от 0 до 25.3 происходит симбатно изменению удельной поверхности образцов, при этом введение модификатора в носитель изменяет распределение кислотных центров по силе: доля сильных центров снижается от 41 до 22–27 %, а доля средних и слабых центров возрастает с 23 до 28–32 % и с 37 до 41–46 % соответственно. По данным ЭПР-спектров адсорбированного перилена в интервале концентраций 0–30.1 мас. % WO_3 наблюдается рост концентрации катион-радикалов, определяющих сумму слабых, средних и сильных брэнстедовских кислотных центров.

Испытания показали, что для всех исследуемых катализаторов продукты процесса гидродеоксигенации подсолнечного масла представляют собой смесь исключительно предельных углеводородов нормального и изо-строения с преимущественным содержанием соединений с числом атомов углерода C_{17} и C_{18} . Выходы основных продуктов с течением времени существенно не изменяются за исключением первых 4 часов «приработки» катализатора, которые характеризуются интенсивным протеканием реакций крекинга, что выражается в повышении выхода бензиновой фракции и снижении выхода дизельной. По-видимому, в данный период происходит дезактивация наиболее активных кислотных центров катализатора. Выход жидкого углеводородного продукта на поданное масло для всех систем составляет 82–84 мас. %, что хорошо согласуется со значениями теоретического выхода жидких продуктов. Выход дизельной фракции находится в пределах 78–80 мас. %, выход бензина составляет 1–2 мас. %, и после периода «приработки» практически не зависит от содержания оксида вольфрама в образцах. Выход газообразных продуктов не превышает 16 мас. % (рис. 1а).

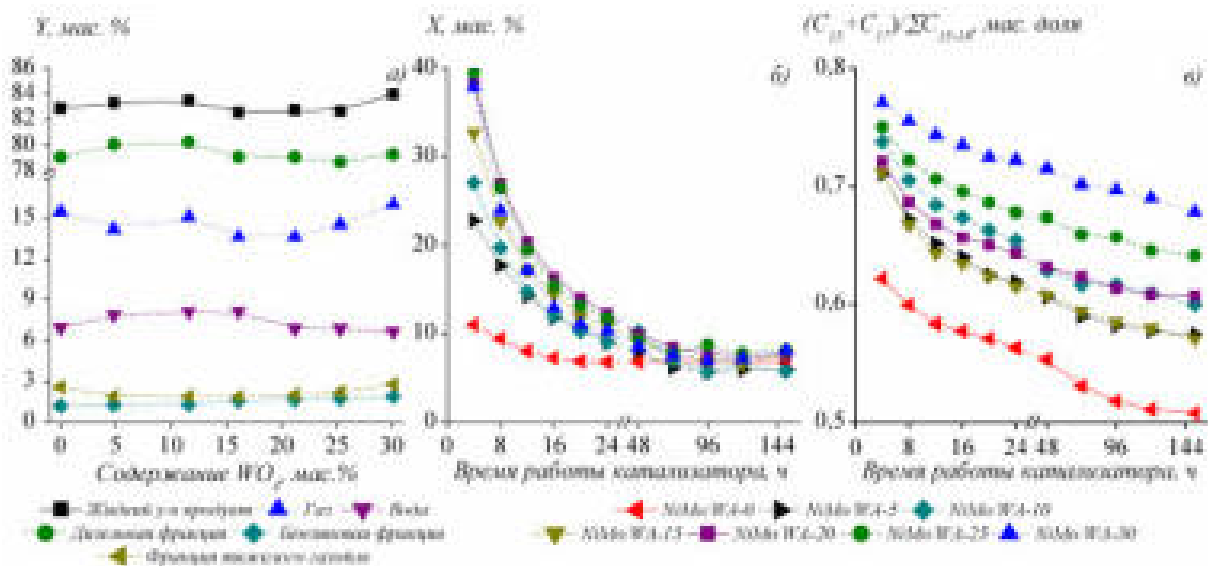


Рис.1. Влияние содержания WO_3 (мас. %) в носителе на выход основных продуктов реакции гидродеоксигенации подсолнечного масла (а) и времени работы катализатора (б) на содержание изоалканов (б) и соотношение $(C_{15}+C_{17})/\sum C_{15-18}$ (в) в составе дизельной фракции.

Таким образом, модифицирование алюмооксидного носителя оксидом вольфрама существенно повышает активность катализаторов в реакции изомеризации. Содержание изомеров в продукте коррелирует с кислотностью образцов, и может достигать в первые часы 39 мас. % (рис. 1б). Помимо содержания продуктов изомеризации в дизельной фракции, увеличение количества модификатора приводит к росту содержания углеводородов с нечетным числом атомов углерода в продуктах (рис. 1в). Оба этих показателя снижаются с увеличением продолжительности эксперимента, что говорит о преимущественной дезактивации кислотных центров катализатора.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФАНО России в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013-2020 годы по направлению V.46, проект № V.46.4.4, этап «Одностадийное получение низкозастывающих компонентов дизельных топлив из масложирового сырья» (Номер госрегистрации в системе ЕГИСУ НИОКТР АААА-А17-117021450098-2).

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РАПСОВОГО МАСЛА И СО НА АКТИВНОСТЬ СУЛЬФИДНЫХ $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ И $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ КАТАЛИЗАТОРОВ В ПРОЦЕССЕ ГИДРООЧИСТКИ ПРЯМОГОННОЙ ДИЗЕЛЬНОЙ ФРАКЦИИ

Власова Е.Н.^{1,2}, Александров П.В.^{1,2}, Бухтиярова Г.А.^{1,2}, Делий И.В.^{1,2}, Порсин А.А.¹, Нуждин А.Л.¹, Бухтияров В.И.^{1,2}

THE EFFECT OF RAPESEED OIL AND CO ON THE STRAIGHT-RUN GAS OIL HYDROTREATING: COMPARATIVE STUDY OF SULFIDE $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ AND $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ CATALYSTS

¹ *Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск*

² *Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, г. Новосибирск*

E-mail: evgenia@catalysis.ru

В последние годы много внимания уделяется развитию технологий получения ценных компонентов моторных топлив, алканов, из триглицеридов жирных кислот (ТЖК). Одним из подходов является переработка ТЖК в смеси с нефтяными дистиллятами на традиционных сульфидных $\text{Co}(\text{Ni})\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторах гидроочистки [1,2]. Литературные данные о влиянии добавок ТЖК на активность сульфидных катализаторов в реакциях гидрообессеривания (ГОб) достаточно противоречивы [3]. Также отсутствует единая точка зрения на причину снижения ГОб активности сульфидных $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов в присутствии ТЖК: потенциально ингибиторами могут быть продукты превращения ТЖК - кислоты, спирты, вода, оксиды углерода [4,5].

Целью настоящей работы является сравнительное исследование влияния добавок рапсового масла (РМ) и СО на активность сульфидных $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов в реакции ГОб прямогонной дизельной фракции (ПДФ).

Для приготовления катализаторов гранулы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ пропитывали растворами, приготовленными с использованием MoO_3 , ортофосфорной и лимонной кислот, а также $\text{Co}(\text{OH})_2$ или $\text{NiCO}_3 \cdot \text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$; перечень катализаторов приведен в таблице 1. Текстуальные свойства определяли на приборе ASAP 2400 (США); элементный анализ катализаторов выполнен на атомно-эмиссионном спектрометре "Optima 4300 DV" (Perkin Elmer, Франция). Морфологию сульфидной фазы изучали с использованием просвечивающего электронного микроскопа JEM-2010 (JEOL, Япония).

Сравнительное исследование влияния РМ и СО на активность $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -1.5 и $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -1.5 катализаторов проводили в проточном реакторе; состав и свойства сырья приведены в табл.2. РМ смешивали с дизельной фракцией, СО добавляли в поток водорода (0-3 об.%). Дизельное топливо с содержанием серы $< 10 \text{ ppm S}$ (ULSD) получали с использованием $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -1.2 и $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -1.2 катализаторов на

пилотной установке, описанной ранее [6]. Содержание серы определяли с помощью анализаторов Lab-X 3500SC1 (Oxford Instrument, Великобритания) и ANTEK 9000NS (Antek Instruments L.P., США), содержание кислорода - на элементном CHNSO-анализаторе Vario EL Cube (Elementar Analysensysteme GmbH, Германия). CO и CO₂ в газовой фазе определяли с помощью газового хроматографа «Хромос 1000» («Хромос», Россия), после гидрирования до метана.

Таблица 1. Перечень и характеристики CoMo/Al₂O₃ и NiMo/Al₂O₃ катализаторов

| Обозначение | Содержание элементов, масс. % | | Средний размер частиц, нм (ПЭМ) | Характеристики носителя | | | |
|--|-------------------------------|------|---------------------------------|-------------------------|-------------------------------------|-------------------------------|------------------------|
| | Co | Mo | | Размер гранул**, мм | S _{уд} , м ² /г | Объем пор, см ³ /г | Средний диаметр пор, Å |
| NiMo/Al ₂ O ₃ -1.5 | 3,9 | 13,3 | 3,5 | 1.5 | 208 | 0,68 | 132 |
| CoMo/Al ₂ O ₃ -1.5 | 3,9 | 13,2 | 3,1 | | | | |
| NiMo/Al ₂ O ₃ -1.2 | 3,7 | 12,1 | 3,2 | 1.2 | 235 | 0,79 | 134 |
| CoMo/Al ₂ O ₃ -1.2 | 3,5 | 12,5 | 3,2 | | | | |

* - концентрацию активных компонентов в образцах определяли после прокаливания при температуре 550 °С в течение 4-х часов.

Таблица 2. Характеристики сырья

| | ПДФ | 5%PM | 10%PM | 15%PM | 20%PM |
|------------------------------|-------|------|-------|-------|-------|
| Содержание серы (мг/кг) | 10300 | 9800 | 9200 | 8700 | 8200 |
| Содержание кислорода (мг/кг) | 680 | 6210 | 11500 | 17000 | 23400 |
| Содержание азота (мг/кг) | 151 | 150 | 148 | 145 | 141 |

Исследование катализаторов методом ПЭМ показало, что на поверхности катализаторов после реакции присутствуют высокодисперсные одно- и двухслойные сульфидные частицы с размером 3,1-3,5 нм, морфология которых типична для сульфидных Co(Ni)Mo/Al₂O₃ катализаторов и соответствует структуре дисульфида молибдена MoS₂ (рис.1). На снимках ПЭМ не обнаружено частиц индивидуальных сульфидов кобальта или никеля.

Исследование влияния PM и CO на активность NiMo/Al₂O₃-1.5 и CoMo/Al₂O₃-1.5 катализаторов в реакции ГОБ ПДФ проводили при давлении водорода 4.0 МПа, T – 340 °С, LHSV - 2 ч⁻¹ и соотношении H₂/сырьё - 600 Нм³/м³. Зависимости остаточного содержания серы в продуктах гидроочистки от содержания PM и CO приведены на рис. 2 и 3, соответственно. Согласно полученным результатам, при использовании CoMo/Al₂O₃-1.5 катализатора наблюдается увеличение остаточного содержания серы в

продуктах гидроочистки по мере увеличения концентрации РМ в исходном сырье от 0 до 15 масс.%; при дальнейшем увеличении содержания РМ количество серы изменяется незначительно (рис. 2). Таким образом, активность CoMo катализатора снижается в присутствии РМ; снижение ингибирующего эффекта РМ по мере увеличения его количества можно объяснить уменьшением в сырье количества S-содержащих соединений, а также других ингибиторов – N-содержащих и ароматических соединений. При использовании NiMo/Al₂O₃-1.5 катализатора содержание серы в продуктах постепенно снижается по мере увеличения количества РМ в исходном сырье, что указывает на отсутствие ингибирования каталитической активности NiMo/Al₂O₃ катализатора продуктами превращения РМ.

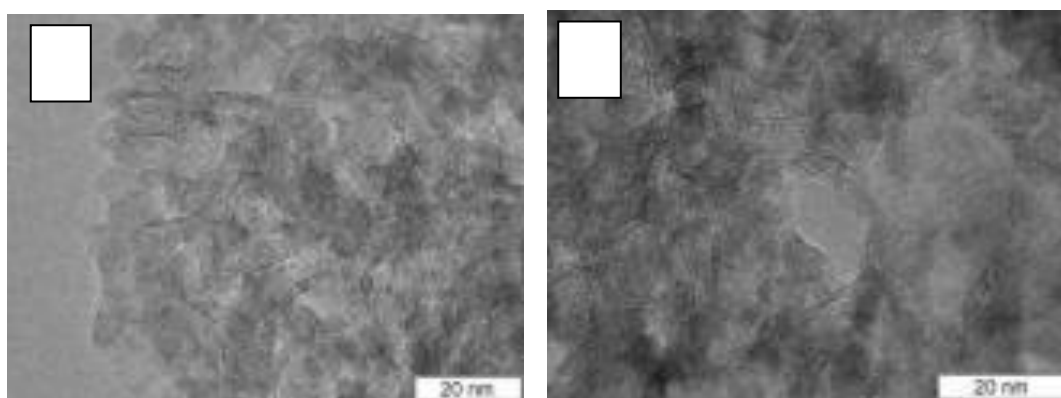


Рис.1. Снимки ПЭМ сульфидных CoMo/Al₂O₃ (А) и NiMo/Al₂O₃ (Б) катализаторов

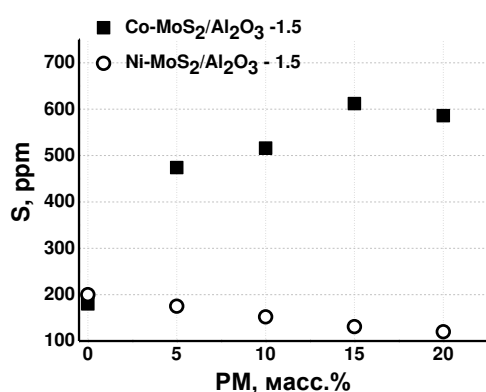


Рис.2. Влияние добавок РМ на содержание серы в продуктах гидроочистки ПДФ

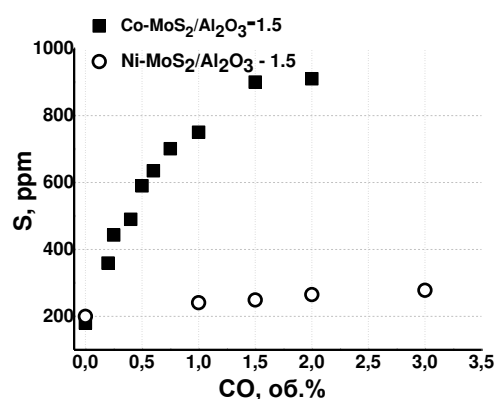


Рис.3. Влияние концентрации СО в газовой фазе на содержание серы в продуктах гидроочистки ПДФ

Следует отметить, что во всех экспериментах конверсия кислорода составляет 100%, что свидетельствует о полном превращении РМ и промежуточных кислородсодержащих соединений (кислот, альдегидов и спиртов) в условиях проведения

реакции. Таким образом, можно предположить, что наиболее вероятными ингибиторами реакций ГОБ CoMo/Al₂O₃ катализаторов являются конечные продукты превращения РМ – вода или оксид углерода.

Влияние CO на содержание серы в продуктах гидроочистки ПДФ аналогично влиянию добавок РМ: при использовании CoMo/Al₂O₃-1.5 катализатора увеличение концентрации CO в газовой фазе сопровождается значительным увеличением содержания серы в продуктах (при этом активность CoMo/Al₂O₃-1.5 катализатора полностью восстанавливается после удаления РМ и CO из реакционной смеси). В то же время CO практически не влияет на ГОБ активность NiMo/Al₂O₃-1.5 катализатора (рис. 3).

Мы предположили, что причиной снижения ГОБ активности CoMo катализатора в присутствии CO является конкурентная адсорбция CO на активных центрах катализатора. При таком предположении, зависимость скорости реакции от концентрации ингибитора имеет следующий вид:

$$\frac{dc_S}{dt} = -\frac{k \cdot c_S^n}{1 + K_{CO} \cdot P_{CO}} dt \quad (1) \text{ или в интегральном виде: } \frac{(n-1)}{c_S^{n-1} - c_{S0}^{n-1}} = \frac{1}{k} + \frac{K_{CO}}{k} P_{CO}.$$

Наблюдаемый порядок реакции (n=1.44) получен из экспериментальных данных. Представление зависимостей наблюдаемой константы скорости от давления CO в спрямляющих координатах даёт близкие к прямым зависимости (рис. 4). Константы адсорбции, K_{CO}, составляют 1,6 и 0,16 бар⁻¹ для CoMo/Al₂O₃-1.5 и NiMo/Al₂O₃-1.5 катализаторов, соответственно.

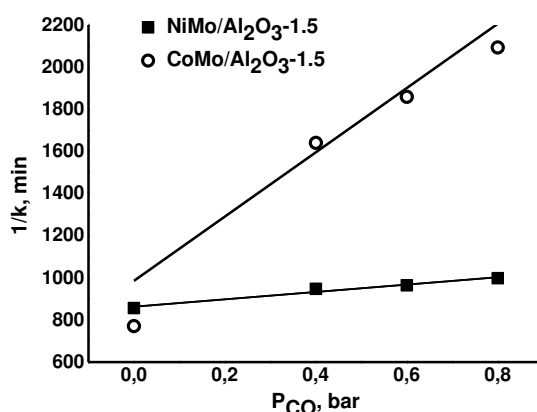


Рис. 4. Зависимость константы скорости реакции от давления CO в присутствии CoMo/Al₂O₃-1.5 и NiMo/Al₂O₃-1.5 катализаторов

Полученные выше закономерности подтвердились при получении ULSD из смеси 90 масс.% ПДФ / 10 масс.% РМ на пилотной установке в присутствии NiMo/Al₂O₃-1.2 и CoMo/Al₂O₃-1.2 катализаторов (табл.3). Из прямогонной дизельной фракции

дизельное топливо с содержанием серы 10 ppm удается получить при давлении водорода 4.0 МПа, $T = 343^{\circ}\text{C}$, $LHSV = 1,5 \text{ ч}^{-1}$ и соотношении $\text{H}_2/\text{сырьё} = 600 \text{ Нм}^3/\text{м}^3$. $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -1.2 катализатор обеспечивает получение сверхчистого дизельного топлива из смеси ПДФ и РМ в тех же условиях, в то время как при использовании $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -1.2 катализатора необходимо увеличить температуру \sim на 9°C . Таким образом, перспективной системой для использования в процессе совместной переработки прямогонной дизельной фракции и РМ в сверхчистое дизельное топливо, является $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатор.

Таблица 3. Влияние добавок РМ на свойства сверхчистого дизельного топлива

| Катализатор | РМ, масс.% | $T, ^{\circ}\text{C}$ | $\rho, \text{г}/\text{см}^3$ | Цетановый индекс | N, ppm |
|--|------------|-----------------------|------------------------------|------------------|---------|
| $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -1.2 | 0 | 343 | 0,836 | 56,7 | 0,5-1,0 |
| | 10 | 352 | 0,831 | 60,3 | 1,0-1,5 |
| $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -1.2 | 0 | 343 | 0,836 | 56,8 | 0,5-1,0 |
| | 10 | 343 | 0,830 | 60,8 | 1,0-1,5 |

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, проект № 14.575.21.0128, уникальный идентификатор проекта – RFMEFI57517X0128.

Литература

1. Choudhary T.V., Phillips C.B. Applied Catalysis A: General. 2011. Vol. 397. P. 1.
2. Melero J.A., Iglesias J., Garcia A. // Energy & Environmental Science. 2012. Vol. 5. P. 7393.
3. Deliy I.V., Vlasova E.N., Aleksandrov P.V. et al. International Journal of Environmental Science. 2017. Vol. 2. P. 386.
4. Philippe M., Richard F., Hudebine D. et al. Applied Catalysis B: Environmental. 2013. Vol.132. P. 493.
5. Bezergianni S., Dagonikou V., Sklari S. Fuel Processing Technology. 2016. Vol.144. P. 20.
6. Александров П.В., Бухтиярова Г.А., Носков А.С. Катализ в промышленности. 2014. №5. С. 88.

**СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТЫХ ДИЗЕЛЬНЫХ
ТОПЛИВ И ПУТИ ПОВЫШЕНИЯ ИХ КАЧЕСТВА**
Еремеева А.М.¹, Кондрашева Н.К.¹, Нелькенбаум К.С.²
**METHODS OF OBTAINING ENVIRONMENTALLY CLEAN DIESEL FUELS AND
WAYS OF IMPROVING THEIR QUALITY**

¹ Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург

E-mail: eremeevaanzhelika@rambler.ru

² Институт нефтехимии и катализа РАН, Уфа

В связи с дефицитом запасов нефти, а также низким уровнем переработки (85%) в Европейских странах [3], возникает необходимость в создании технологии и производстве альтернативных видов топлива. Одним из наиболее востребованных является биодизельное топливо, так как на долю всех автомобилей более половины приходится на транспорт с дизельными двигателями.

В России же использование автомобилей на дизельном двигателе значительно меньше, чем в Европе, но данный вид транспорта набирает популярность в связи с достоинствами топлива, такими как улучшенные экологические свойства (снижение выбросов углеводородов, дисперсных частиц, летучих органических соединений в атмосферу при сжигании дизельного топлива в двигателе автомобиля [2]), улучшенная смазывающая способность, повышенное цетановое число, использование возобновляемого сырья.

Существует несколько способов получения экологически чистых биодизельных топлив: этерификация жиров и жирных кислот, переэтерификация липидов и растительных масел и др.

Наибольшую популярность получил процесс этерификации жирных кислот, содержащихся в растительных маслах (например, подсолнечном, кукурузном, льняном и др.) и животном сырье (рыбий жир). Данная технология представляет собой реакцию взаимодействия органических кислот со спиртами с получением сложных эфиров [1]. Схема представлена на рисунке 1.

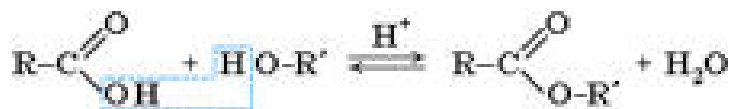


Рис.1 Схема реакции этерификации

Авторами для получения биотоплива по данному методу были выбраны следующие виды сырья: кислоты, содержащиеся в подсолнечном масле, и двухатомный

спирт (этиленгликоль). После проведения процесса этерификации происходило разделение фаз (эфирной и водной) с помощью отстаивания, сушки и перегонки.

Таблица 1. Физико-химические параметры биодизельного топлива после процесса этерификации

| Свойство | Единицы | ЖКПМ | Эфир |
|-------------------------------|--------------------|---------|---------|
| Плотность при 20°C | кг/м ³ | 0,90978 | 0,91400 |
| Вязкость при 40°C | мм ² /с | 27,995 | 23,25 |
| Температура вспышки | °C | 115 | 110 |
| Содержание серы | мг/кг | 13 | 71 |
| Смазывающая способность: СДПИ | мкм | 157 | 202 |

В таблице 1 представлены основные свойства биодизельного топлива, полученного по реакции этерификации подсолнечного масла и двухатомного спирта в сравнении с физико-химическими показателями жирных кислот (ЖКПМ), выделенных из масла.

Еще одним распространенным методом производства биодизеля является переэтерификация растительных масел – химическая реакция обмена структурных элементов жиров (рисунок 2). При переэтерификации изменяется молекулярный состав триглицеридов, вследствие чего меняются и физико-химические характеристики продуктов.



Рис.2 Схема процесса переэтерификации растительных масел [4]

Для получения сложных эфиров в процессе переэтерификации использовали нормальный бутиловый спирт, а также рыжиковое, льняное и кукурузное масло. В качестве катализатора была выбрана серная кислота.

Таблица 2. Физико-химические параметры эфиров растительных масел

| Свойство | Единицы | н-БЭРМ | н-БЭЛМ | н-БЭКМ |
|-------------------------------|--------------------|---------|--------|--------|
| Плотность при 20°C | кг/м ³ | 0,87659 | 0,8700 | 0,8758 |
| Вязкость при 40°C | мм ² /с | 4,5719 | 5,0 | 4,492 |
| Температура вспышки | °C | 150 | 135 | 120 |
| Содержание серы | мг/кг | 5,5 | 6,8 | 8,51 |
| Цетановое число | | 56 | 53 | 51 |
| Смазывающая способность: СДПИ | мкм | 553 | 601 | 592 |

Основные физико-химические характеристики полученных топлив представлены в таблице 2. Наилучшим сырьем для получения биодизеля по механизму переэтерификации является рыжиковое масло, т.к. в нем наименьшее содержание серы (5,5 ppm), наибольшая температура вспышки (150 °С), наибольшее цетановое число (56), а также наименьший диаметр пятна износа (553 мкм).

Литература

1. Сложные эфиры [электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://cnit.ssau.ru/organics/chem4/o46.htm> (дата обращения 15.02.2017)
2. Режим доступа: http://a4group.net/kupit_gotovyi_chertezh-chertezhi-teplotehnika_ventilyaciya_vodosnabzhenie/pereeterifikaciya_gidrooblagorazhivanie.html (дата обращения 20.10.2017)
3. Глубина переработки нефти в России, Европе и США [электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://neftegaz.ru/analysis/view/8485-Glubina-pererabotki-nefti-v-Rossii-Evrope-i-SShA> (дата обращения 20.10.2017)
4. Глубина переработки нефти в России, Европе и США [электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.findpatent.ru/patent/253/2533419.html> (дата обращения 20.10.2017)

**КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРОПРОЦЕССОВ НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ
РУТЕНИЯ, ИММОБИЛИЗОВАННЫХ НА ПОВЕРХНОСТИ МЕЗОПОРИСТЫХ
НАНОСФЕРИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ**

Шакиров И.И., Бороноев М.П.

**HYBRID HYDROGENATION CATALYSTS BASED ON RUTHENIUM NANOPARTICLES
IMMOBILIZED ON NANOSPHERICAL ORDERED MESOPOROUS POLYMERS**

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

E-mail: sammy-power96@yandex.ru

Большинство промышленных химических процессов осуществляются на гетерогенных катализаторах. Эффективность их использования зависит не только от химического и фазового состава, но и от текстурных характеристик: удельной поверхности, объёма пор и их распределения по размерам. Поэтому текущие исследования направлены на конструирование структур с высокими площадями поверхности, большими объёмами пор, контролируемыми размерами и формой пор, химической и термической стабильностью, структурной гибкостью и возможностью химической модификации. Этим требованиям отвечают мезопористые полимеры, обладающие высокоразвитой поверхностью в сочетании с большим объёмом пор и возможностью химического модифицирования их поверхности и последующим использованием в гетерогенном катализе. Так, модификация мезопористых полимеров сульфогруппами позволяет проводить реакции этерификации по Фишеру и ассиметричную альдольную конденсацию [1]. Кроме того, варьирование условий синтеза мезопористых носителей позволяет направленно регулировать их характеристики.

В нашей работе синтезирована серия мезопористых наносферических полимеров разных размеров с упорядоченной структурой на основе фенола и резорцина с помощью методов низких концентрациях реагентов [2]. Наносферы были исследованы следующими методами: ПЭМ, твердотельный ЯМР, низкотемпературная адсорбция азота, ДРС. Полученные мезопористые материалы были использованы в качестве носителей для рутенийсодержащих катализаторов для гидрирования модельного соединения бионефти - гваякола. Были проведены реакции в воде в присутствии метанола (10%, 50%) и додекана (10%, 50%), а также в чистом метаноле и додекане. С увеличением концентрации метанола или додекана конверсия значительно снижалась со 100% до $\approx 35\%$. В качестве модельной смеси бионефти был использован раствор гваякола в воде с добавлением 10 и 40% уксусной кислоты. С увеличением концентрации

уксусной кислоты растет выход циклогексанола с 12 до 25 %, однако конверсия падает от 100 % до 70%.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-00987.

Литература

1. Muylaert I., Verberckmoes A., Spileers J., Demuynck A., Peng L., De Clippel F., Sels B., Van Der Voort P. Synthesis of sulphonated mesoporous phenolic resins and their application in esterification and asymmetric aldol reactions // Mater. Chem. Phys. 2013. Vol. 138. № 1. P. 131–139.
2. Zhang F., Liang C., Wu X., Li H. A Nanospherical Ordered Mesoporous Lewis Acid Polymer for the Direct Glycosylation of Unprotected and Unactivated Sugars in Water // Angew. Chemie Int. Ed. 2014. Vol. 53. № 32. P. 8498–8502.

ГИДРОТЕРМАЛЬНАЯ КАРБОНИЗАЦИЯ БИОМАССЫ
Крысанова К.О.¹, Зайченко В.М.¹, Крылова А.Ю.²
HYDROTHERMAL CARBONIZATION OF BIOMASS

¹ *Объединенный институт высоких температур РАН, Москва*

E-mail:kristinakrysanova@gmail.com

² *ООО "Альтернативные технологии", Москва*

Одним из приоритетных направлений научно-технологического развития Российской Федерации является переход к экологически чистой и ресурсосберегающей энергетике, повышение эффективности добычи и глубокой переработки углеводородного сырья, формирование новых источников, способов транспортировки и хранения энергии.[1] Это обусловлено ухудшающейся экологической обстановкой на территории Российской Федерации, которая несмотря на принимаемые меры продолжает усугубляться. Одним из ключевых факторов ухудшения экологической ситуации – невозможность качественно утилизировать образовавшиеся отходы.

Переработка биомассы с целью получение углеродосодержащего материала одна из наиболее актуальных, особенно в Европе. Вторичная биомасса может представлять собой отходы растительного и животного происхождения. Одним из современных способов переработки биомассы в биоуголь является гидротермальная карбонизация.

Процесс гидротермальной карбонизации (Hydrothermal carbonization - НТС) в 1913 году впервые описал немецкий ученый Фридрих Бергиус (он известен также тем, что открыл способ получения из угля синтетических жидких моторных топлив, благодаря чему фашистская Германия во время Второй мировой войны покрывала значительную часть своей потребности в бензине и самолетном топливе).[2]

Процесс гидротермальной карбонизации протекает при температурах ~ 200°C и давлении, соответствующему давлению насыщенных паров при данной температуре, а также в присутствии значительных количеств воды.[3]

Этот процесс имеет преимущество, отличающее его от других термических способов переработки биомассы: гидротемальная карбонизация способна перерабатывать биомассу высокой влажности (до 80%), в том числе иловые осадки, отбросы сельскохозяйственной промышленности, пометно-подстилочный материал и т.д.

Получившийся продукт называется биоуголь. Биоуголь обладает высокой теплотворной способностью, приближающийся к каменноугольным углям, CO₂-

нейтрален, имеет длительный срок хранения и низкую влажность. В процессе гидротермальной карбонизации материал также обеззараживается.

В Объединенном институте высоких температур Российской академии наук была начато изучение влияние гидротермальной карбонизации на различные виды биомассы, в том числе и на гранулированный куриный помет, который являлся исходным сырьем для изучения.

Гидротермальную карбонизацию сырья проводили в стальном аппарате периодического действия при 180-210°C в течение 4 ч.

Исходное сырье характеризовалось низкой влажностью (12,46%) и высокой зольностью (17,8%). Элементный состав сырья, мас. %: 3,59 азот; 39,27 углерод; 5,46 водород; 0,764 сера; 30,54 кислород. Выход летучих веществ составлял 68,48%. Низшая теплотворная способность была равна 15,69 МДж/кг, а высшая 16,93 МДж/кг.

После обработки сырья методом гидротермальной карбонизации при разной температуре элементный состав значительно менялся (таблица 1).

Таблица 1 Влияние температуры гидротермальной карбонизации сырья на состав биоугля

| T, °C | Влажность, % | Состав, мас. % (на сухое вещество) | | | | | |
|-------|--------------|------------------------------------|-------|------|------|-------|-------|
| | | N | C | H | S | O | A |
| 180 | 3.68 | 3.31 | 49.10 | 5.47 | 0.49 | 24.28 | 16.70 |
| 210 | 2.9 | 3.97 | 53.33 | 5.56 | 0.48 | 13.79 | 22.20 |

После проведение гидротермальной карбонизации сырья при температуре 210°C концентрация углерода увеличилась на 25% больше в отличии от исходного материала. Заметно снизилась концентрация кислорода в образце (почти на 55% при температуре 210°C) в отличие от изначального сырья. Также полученные образцы обладали меньшей влажностью.

В таблице 2 также приведены теплотворные способности сырья и биоугля, полученного гидротермальной карбонизацией. Изначальной сырье характеризовалось высокой зольностью и большим количеством кислорода, что отражалось на теплотворной способности сырья. Проведения гидротермальной карбонизации привело к увеличению теплотворной способности получившегося биоугля.

Таблица 2. Влияние температуры гидротермальной карбонизации сырья на теплотворную способность биоугля

| T, °C | Теплотворная способность, МДж/кг | |
|-------|----------------------------------|--------|
| | Низшая | Высшая |
| 180 | 19,69 | 20,93 |
| 210 | 22,36 | 23,63 |

Было установлено, что для исходного сырья выход летучих веществ составил 68.48%. В таблице 3 представлены изменения выхода летучих веществ от температуры гидротермальной карбонизации

Таблица 3 Влияние температуры гидротермальной карбонизации на выход летучих веществ

| T, °C | Выход летучих веществ, % |
|-------|--------------------------|
| 180 | 59,28 |
| 210 | 52,59 |

Таким образом, проведение гидротермальной карбонизации гранулированного птичьего помета ~ 200°C позволило получить биоуголь, отличающийся большим количеством углерода в составе, меньшим показателем выхода летучих веществ, а следовательно намного большей теплотворной способностью, значение которой приближается к показателям бурых углей.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 17-08-01393 а.

Литература

1. Указ президента Президента Российской Федерации от 01.12.2016 г. № 642 «О Стратегии научно-технологического развития Российской Федерации».
2. С. Передерий Биоуголь – новое или хорошо забытое старое?/ ЛесПромИнформ №3 (101), 2014 год [Электронный ресурс]: ЛесПромИнформ.
[URL:http://lesprominform.ru/jarchive/articles/itemshow/3675](http://lesprominform.ru/jarchive/articles/itemshow/3675)
3. D.C. Elliot, P. Biuller, A.B.Ross, A.J.Schmidt, S.B.Jons // Bioresource Technology, 2015, V.178, P.147-156.

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА И ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ ПЕКТИНОВЫХ ПОЛИСАХАРИДОВ

Слободова Д.А.¹, Горшкова Р.М.², Панарин Е.Ф.²

CHROMATOGRAPHIC ISOLATION AND FRACTIONATION OF PECTIC POLYSACCHARIDES

¹ Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет
информационных технологий, механики и оптики

E-mail: dar.slobodova@gmail.com

² Институт высокомолекулярных соединений РАН, Москва

Возрастающая тенденция применения пектиновых полисахаридов в различных областях промышленности и медицины обуславливает необходимость поиска новых потенциально перспективных сырьевых источников и разработки эффективных технологий их получения. Решение данного вопроса позволяет рационально использовать сырьё, представляющее собой вторичные ресурсы пищевой промышленности, и удовлетворить потребности населения в биологически активных веществах и продуктах на их основе [1, 2].

В многостадийном процессе получения пектиновых полисахаридов важнейшим и наиболее сложным этапом является гидролиз-экстракция. От подбора технологических условий данного процесса зависит выход и качество целевых продуктов. Пектиновые полисахариды, выделяемые из растительного сырья при помощи гидролиз-экстракции не являются чистым веществом с определенными физико-химическими параметрами, а представляют собой смесь пектиновых макромолекул, значительно различающихся по структуре, составу и молекулярной массе, что существенно затрудняет их дальнейшее практическое применение, особенно в медицине и фармацевтике. Учитывая данный факт, возникает необходимость в разработке эффективных способов очистки пектиновых полисахаридов от сопутствующих низкомолекулярных фракций.

Из существующих способов очистки и фракционирования полимеров одним из наиболее эффективных является хроматографический метод, применение которого возможно даже для фракционирования полимеров с низким значением молекулярной массы [3]. Недостатком данного метода является то, что для его реализации пектиновые полисахариды необходимо выделить из растительной клетки, высушить, растворить, подвергнуть разделению на фракции, вновь выделить их из растворов и высушить, что приводит к дополнительным временным и экономическим затратам. Нами разработан метод, позволяющий совместить процессы гидролиз-экстракции, очистки и фракционирования и исключить повторные стадии выделения и растворения пектиновых полисахаридов [4]. Метод апробирован на корзинках подсолнечника (КП),

выжимках яблок (ЯВ) и цитрусовых корках (ЦК). Процесс проводили следующим образом: высушенное, измельчённое сырьё после набухания помещали в экстракционную колонку и подвергали экстракции при $T=85^{\circ}\text{C}$, скорости потока 6 мл/мин в течение 60 мин, используя в качестве гидролизующего агента раствор соляной кислоты с $\text{pH}=1,2$. Раствор-гидролизат выводился из системы со скоростью, равной скорости поступления гидролизующего агента в экстрактор. Раствор-гидролизат разделяли на восемь фракций, собирая в отдельные ёмкости. Из фракций центрифугированием при 6000 об/мин был выделен водонабухающий высокомолекулярный полимер с сетчатой структурой – микрогель (МГ), осаждением трехкратным количеством этанола был получен водорастворимый полимер с разветвленной структурой – пектиновые вещества (ПВ) и упариванием остаточного раствора были выделены низкомолекулярные вещества – олигосахариды (ОС) [4]. Для полученных фракций были определены основные физико-химические параметры, отвечающие за свойства целевых продуктов: содержание звеньев галактуроновой кислоты (ГК) [5], степень этерификации (СЭ) [6] и характеристическая вязкость [7].

Независимо от происхождения сырья, закономерности изменения выхода фракций пектиновых полисахаридов остаются схожими (рис. 1). В начале процесса экстрагируется МГ, с максимумом выхода, приходящимся на третью фракцию (V раствора=150мл, $t=18$ минут). Далее, выход МГ резко снижается, стремясь к нулю. В области снижения выхода МГ происходит резкое увеличение выхода ПВ, наблюдающееся до пятой фракции (V раствора = 250мл, $t = 35$ минут), после чего данная величина стабилизируется. После пятой фракции выход ОС непрерывно увеличивается. Последовательное увеличение численных значений выходов ПВ и ОС доказывают поэтапное превращение МГ в ПВ, а затем в ОС [4].

Данный факт подтверждают полученные результаты по содержанию звеньев галактуроновой кислоты в микрогеле и пектиновых веществах (табл. 1 и 2). В начале процесса гидролиз-экстракции, МГ и ПВ отличаются сравнительно невысоким содержанием звеньев ГК. Далее, экстрагируются вещества, обогащенные звеньями галактуроновой кислоты. Изменение степени этерификации и характеристической вязкости фракций также носит экстремальный характер (табл. 1 и 2). Изменение содержания данных параметров происходит по закономерности, аналогичной изменениям выхода, т.е. проходит через максимум, приходящийся для микрогеля на третью, а для пектиновых веществ на пятую фракции.

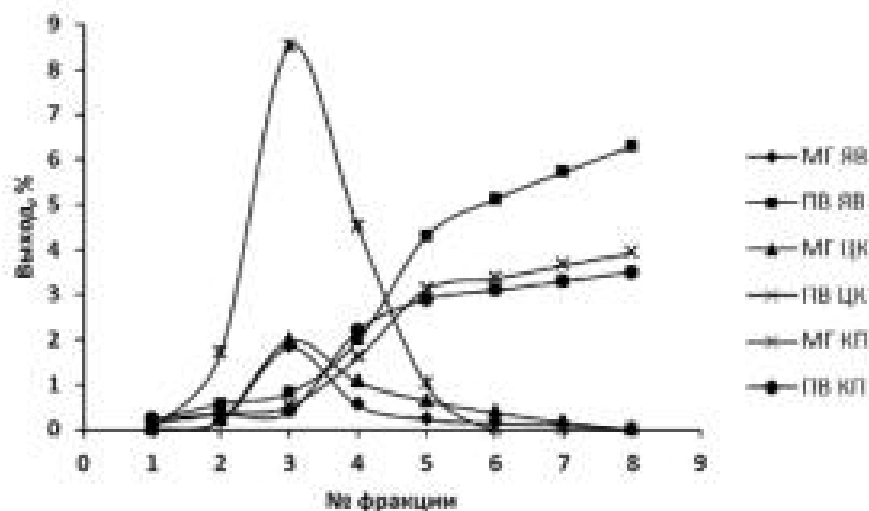


Рис. 1. Содержание фракций МГ, ПВ и ОС в различных сырьевых источниках

Таблица 1 Физико-химические параметры фракций микрогеля

| № фракции | ГК, % | | | СЭ, % | | | [η], см ³ /г | | |
|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------------------------------|------|------|
| | ЯВ | ЦК | КП | ЯВ | ЦК | КП | ЯВ | ЦК | КП |
| 1 | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 2 | 60,00 | 70,20 | 64,20 | 43,37 | 43,37 | 33,72 | 2,40 | 2,80 | 2,56 |
| 3 | 76,20 | 84,00 | 82,20 | 55,42 | 55,42 | 43,96 | 4,80 | 5,20 | 6,30 |
| 4 | 74,40 | 78,00 | 70,80 | 50,60 | 50,60 | 40,23 | 4,60 | 5,00 | 5,50 |
| 5 | 70,40 | 72,00 | 67,20 | 45,78 | 45,78 | 30,23 | 4,00 | 4,60 | 4,10 |
| 6 | 65,40 | 70,32 | - | 44,58 | 44,58 | - | 3,20 | 3,40 | - |
| 7 | 64,80 | 66,00 | - | 43,37 | 43,37 | - | 2,70 | 2,90 | - |
| 8 | - | - | - | - | - | - | - | 0,00 | - |

Таблица 2 Физико-химические параметры фракций пектиновых веществ

| № фракции | ГК, % | | | СЭ, % | | | [η], см ³ /г | | |
|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------------------------------|------|------|
| | ЯВ | ЦК | КП | ЯВ | ЦК | КП | ЯВ | ЦК | КП |
| 1 | 45,60 | 60,00 | 40,80 | 62,35 | 64,29 | 32,53 | 1,17 | 1,30 | 0,74 |
| 2 | 46,80 | 62,40 | 56,40 | 64,71 | 67,44 | 35,71 | 1,88 | 1,94 | 0,83 |
| 3 | 49,20 | 68,40 | 63,60 | 68,24 | 70,93 | 38,10 | 2,38 | 2,45 | 1,12 |
| 4 | 55,80 | 76,20 | 72,00 | 75,29 | 77,65 | 48,89 | 3,10 | 3,80 | 1,65 |
| 5 | 58,20 | 81,60 | 76,20 | 79,55 | 81,82 | 51,11 | 4,10 | 4,50 | 1,86 |
| 6 | 57,00 | 82,20 | 74,40 | 78,41 | 80,68 | 50,00 | 3,80 | 4,30 | 1,80 |
| 7 | 52,20 | 78,00 | 68,40 | 77,27 | 79,55 | 44,19 | 3,50 | 4,00 | 1,72 |
| 8 | 49,85 | 74,40 | 60,60 | 73,86 | 78,41 | 39,53 | 2,70 | 2,85 | 1,30 |

Необходимо отметить, что одним из признаков разделения полимера по молекулярной массе является совпадение значения характеристической вязкости

исходного полимера со средним значением величины $[\eta]$ по всем фракциям. Из данных табл. 3 следует, что оно достаточно высоко.

Табл. 3 Сопоставление значений характеристической вязкости исходного полимера и среднего значения величины $[\eta]$ фракций

| КП | | | |
|--------------------|-------------------|--------------------|-------------------|
| [η] сред ПВ | [η] исх ПВ | [η] сред МГ | [η] исх МГ |
| 1,38 | 1,36 | 4,62 | 4,85 |
| ЯВ | | | |
| [η] сред ПВ | [η] исх ПВ | [η] сред МГ | [η] исх МГ |
| 2,83 | 2,8 | 3,62 | 3,65 |
| ЦК | | | |
| [η] сред ПВ | [η] исх ПВ | [η] сред МГ | [η] исх МГ |
| 3,14 | 3,15 | 3,98 | 3,90 |

Таким образом, применение разработанного метода хроматографической очистки и фракционирования позволяет непосредственно в процессе гидролиз-экстракции отделять пектиновые полисахариды, обогащенные звеньями галактуроновой кислоты с высоким значением характеристической вязкости, от сопутствующих фракций.

Литература

1. Voragen A.G.J., Pilnik W., Thibault J.F. et al. Marcel Dekker. 1995. P. 287-339.
2. Davidenko N., Cameron R., Best S. Reference Module in Biomedical Sciences. 2018. Vol. 220. P. 113.
3. Рафиков С.Р., Павлова С.А., Твердохлебова И.И. Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений. Москва, Изд-во АН СССР, 1963. 336 с.
4. Горшкова Р.М., Халиков Д.Х., Слободова Д.А. и др. Известия СПбГТИ(ТУ). №40(66). С. 80-83.
5. Filizetti-Cozzi T.M.C.C., Carpite N.C. Anal. Biochem. 1991. Vol.197. P. 157-162.
6. Kelko C.P. Control metod. 2001. March 7. P.3.
7. Под ред. Кима В.Е., Гродского А.С. Коллоидная химия поверхностно-активных веществ и полимеров: практикум по технологии косметических средств. Москва, Топ-Книга, 2003. 144 с.

**КОНВЕРСИЯ ИЗОБУТАНОЛА И ЭТАНОЛА НА ЦЕОЛИТАХ MFI И
КОМПОЗИТЕ MFI/MCM-41, СИНТЕЗИРОВАННЫХ ГИДРОТЕРМАЛЬНО-
МИКРОВОЛНОВЫМ МЕТОДОМ**

**Караваяев А.А., Митиненко А.С., Локтев А.С., Дедов А.Г., Моисеев И.И.
ISOBUTANOL AND ETHANOL CONVERSION ON MFI AND MFI/MCM-41
SYNTHESIZED BY HYDROTHERMAL-MICROWAVE METHOD**

*Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина,
Москва*

E-mail: aleksankarav@yandex.ru, genchem@gubkin.ru

Расширение сырьевой базы нефтехимии за счет возобновляемого сырья растительного происхождения – актуальная стратегическая задача. Возрастающее внимание исследователей привлекает получение продуктов нефтехимии из алифатических спиртов биогенного происхождения, к числу которых относятся изобутанол и этанол.

В настоящей работе в качестве катализаторов превращения изобутилового и этилового спиртов впервые исследованы синтезированный гидротермально-микроволновым методом микро-мезопористый композит MFI/MCM-41, тот же композит, промотированный цинком и хромом - ZnCrMFI/MCM-41, синтезированные гидротермально-микроволновым методом цеолиты MFI с кремнеземным модулем 87 и 136, а также цеолит MFI (кремнеземный модуль 136), промотированный цинком и хромом - ZnCrMFI. Промотирование цеолита MFI и микро-мезопористого композита MFI/MCM-41 осуществляли методом пропитки растворами нитратов цинка и хрома. Содержание цинка и хрома в конечном катализаторе составило 1% масс. каждого.

Синтез цеолитов проводили при 190°C в течение 3 часов в тefлоновых автоклавах с датчиками температуры и давления, помещенных в микроволновую установку Speed Wave Berghof 4. Микро-мезопористый композит MFI/MCM-41 был впервые синтезирован гидротермально-микроволновым методом [1-2]. Стадия кристаллизации была впервые проведена при 190°C, что позволило не только сократить время синтеза в десятки раз, но и предотвратить разрушение мезопористой аморфной фазы MCM-41. Наличие в катализаторах фазы цеолита MFI подтверждено методом рентгеновской дифрактометрии, характеристические пики при $2\theta = 8-9^\circ$ и $23-25^\circ$, а фазы MCM-41-наличием характеристического пика при $2\theta = 2,5^\circ$ [2]. Удельная поверхность MFI/MCM-41 по данным низкотемпературной адсорбции-десорбции азота составила $454 \text{ м}^2/\text{г}$, при этом мезопористая фаза содержит мезопоры размером 3 и 3,8 нм. Суммарный объем пор составлял $0,321 \text{ см}^3/\text{г}$, в том числе 57% микропор и 43% мезопор.

Структура синтезированного MFI/MCM-41, по данным растровой электронной микроскопии, образована частицами цеолита характерной формы, декорированными аморфной силикатной матрицей (рис. 1).

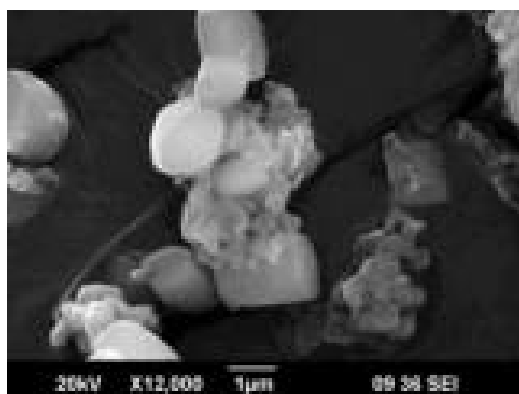


Рис. 1. РЭМ-микрофотография микро-мезопористого композита MFI/MCM-41.

Каталитические эксперименты проводили в кварцевом реакторе проточного типа при 320°C-600°C и атмосферном давлении.

В превращении изобутанола лучшие результаты показали катализаторы на основе MFI/MCM-41. В присутствии непрототированного MFI/MCM-41 конверсия изобутанола составила 100%, выход жидких углеводородов достигал 61% масс. при 400°C [3-4]. Методом хромато-масс-спектрологии показано, что жидкие углеводороды состоят из изо- и циклоалканов (19% масс.), ароматических углеводородов (26% масс.) и олефинов C₅ и выше (16% масс.). При этом, содержание бензола составляет 0,5% масс. Среди газообразных продуктов наиболее ценными являются пропилен (10% масс.) и бутены (11% масс.), включая изобутен. Повышение температуры привело к увеличению выхода газообразных продуктов и уменьшению выхода жидких углеводородов. При 500°C выход олефинов составил 40% масс., выход этилена составил 7% масс., пропилена – 16% масс., а бутенов – 17% масс.

При превращении изобутанола на катализаторе ZnCrMFI/MCM-41 при 450°C достигнут сравнительно высокий выход ксилолов - 9% масс, в том числе п-ксилола - 7% масс. Содержание п-ксилола в смеси изомеров составило 78%, а его доля в полученных жидких углеводородах - 17% масс. [5]. При 550°C наблюдалось увеличение выхода олефинов до 44% масс., в том числе этилена 11% масс., пропилена – 21% масс, бутенов - 12% масс.

Превращение этанола на цеолите MFI с кремнеземным модулем 136 и микро-мезопористом композите MFI/MCM-41 преимущественно протекало с образованием газообразных продуктов, в основном, этилена. Выход жидких углеводородов не

превышал 10-12% масс. от теоретически возможного. Промотирование цинком и хромом не оказало существенного влияния на выход продуктов.

Превращение этанола на цеолите с меньшим кремнеземным модулем - 87 позволило увеличить выход жидких углеводородов, который при 320-400 °С достигал 24-28% масс. Повышение температуры вело к снижению выхода жидких углеводородов за счет увеличения выхода газообразных продуктов. Максимальный выход жидких углеводородов – 28% масс. - наблюдался при 400 °С. В их составе преобладали ароматические углеводороды, выход которых составил 25% масс. Ароматические углеводороды содержали 4% бензола, 22% толуола и 27% этилбензола и ксилолов, остальное - ароматические углеводороды C₉₊. Выход газообразных углеводородов при 400 °С составил 50% масс., в том числе олефинов C₂-C₄ - 29% масс., этилена 16 % масс., пропилена 6 % масс., бутенов 7 % масс. При более высоких температурах выход этилена составил 50-60% масс., пропилена - 16-17% масс., бутенов – 9-10% масс.

Таким образом, на исследованных катализаторах изобутанол образовывал преимущественно жидкие углеводороды с заметным содержанием п-ксилола, а этанол в основном превращался в этилен и его гомологи.

Авторы выражают благодарность к.х.н. Черняку С.А., МГУ имени М.В. Ломоносова (растровая электронная микроскопия) и к.ф.-м.н. Маслакову К.И., МГУ имени М.В. Ломоносова (низкотемпературная адсорбция-десорбция азота).

Работа выполнена за счет средств РФФИ (грант 16-03-00273) и Минобрнауки России (государственное задание “Ведущие исследователи на постоянной основе”, проект 4.6718.2017/6.7 (анкета 1422)).

Литература

1. Патент 2613516 (РФ).
2. Дедов А.Г., Локтев А.С., Караваяев А.А., Баранчиков А. Е., Иванов В.К., Тюменова С.И., Моисеев И.И. Доклады Академии Наук, 2016, т. 468, №5, С. 530-533.
3. Патент 2617119 (РФ).
4. Дедов А.Г., Локтев А.С., Караваяев А.А., Карташева М.Н., Маркин С.В., Моисеев И.И. Доклады Академии Наук, 2016, т. 471, №3, С. 303-306..
5. Заявка на Патент 2017141987 от 01.12.2017 (РФ).

ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА БИОЭТАНОЛЬНОГО ТОПЛИВА E30**Григорьева Е.В., Ершов М.А.****STUDY AND DEVELOPMENT OF BIOETHANOL FUEL E30***Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти, Москва**E-mail: trifonovaev@vniinp.ru*

На сегодняшний день многими странами мира на законодательном уровне регулируется снижение выбросов CO₂ в атмосферу, где бóльшая часть приходится на транспортный сектор, для которого также немаловажным критерием в достижении этих целей является и увеличение топливной экономичности. Поэтому для двигателей внутреннего сгорания, применяемых в бензиновых автомобилях, наиболее актуальными тенденциями являются повышение степени сжатия за счет внедрения новых технологий в двигателестроении и использование высокооктановых топлив. Октановое число бензина можно повышать за счет использования кислородсодержащих соединений - оксигенатов, где наиболее популярным на сегодняшний день является биоэтанол, который не только обладает высокой антидетонационной эффективностью среди прочих, но и является основным драйвером развития сельского хозяйства.

В качестве стандартного бензина уже давно используются топлива с содержанием спирта от 5 до 10 %, где с целью достижения экологических требований и норм по вовлечению биотоплив в общий бензиновый пул, концентрация спирта может достигать 20-40 % для использования их в автомобилях без существенных модификаций в двигателе и топливной системе. Сегодня среднеэтанольные топлива – E20, E30, E40 применяются, например, в Бразилии, Тайланде, США, в ЕС и Индии ведутся работы в данном направлении.

В АО «ВНИИ НП» также были проведены научные исследования по разработке среднеэтанольных топлив. В рамках проекта были разработаны технические требования к биоэтанольному топливу E30, составлены топливные композиции, где в качестве углеводородной базы использована нефтяная гидрокрекинговая фракция, которая обладает низким содержанием серы, олефиновых и ароматических углеводородов, бензола, бóльшей объемной теплотой сгорания по сравнению, например, с прямогонным бензином. При исследовании влияния биоэтанола на испаряемость топлив была составлена эмпирическая математическая модель расчёта давления насыщенных паров (ДНП) среднеэтанольных топлив, которая показала зависимость конечного давления от концентрации ароматических углеводородов.

Для изучения влияния разработанных биоэтанольных топлив на работу двигателя и топливной системы автомобиля были проведены стендовые моторные испытания и испытания на совместимость с резинотехническими изделиями в сравнении со стандартными автомобильными бензинами. В качестве образцов сравнения были взяты: бензин марки АИ-95 экологического класса К5 по ГОСТ 32513 с 12 % об. МТБЭ, и бензин АИ-95, соответствующий европейскому стандарту ЕН 228, и содержащий 10 % об. биоэтанола. Оценивались показатели эффективности, топливной экономичности и токсичности отработавших газов двигателя.

Прирост, как часового, так и удельного эффективного расхода топлива образцов биоэтанольных топлив в среднем не превышает 5 %, что в целом коррелируется с изменением объемной теплоты сгорания. Была также оценена токсичность отработавших газов (без каталитического нейтрализатора), которая для бензиновых двигателей определяется в первую очередь концентрациями монооксида углерода (СО), несгоревших углеводородов (СН) и оксидов азота (NOx). Показано, что в общей тенденции наблюдается снижение окиси углерода (СО) в среднем на 10 %, углеводородов (СН) – на 20 %, оксидов азота (NOx) – на 6 %.

Испытания воздействия топлив на эластомеры по показателям твёрдость, условная прочность при растяжении, относительное удлинение при разрыве показали сравнимое с бензинами влияние на резины, используемые в топливной системе автомобиля.

Были также оценены оптимальные регионы России для производства и потребления разработанного биоэтанольного топлива Е30. Основными критериями оценки являлись урожайность региона по зерну, мощности по производству этилового спирта, средние сезонные температуры, объёмы потребления бензина, существующий автопарк. Исходя из анализа этих данных оптимальным был выбран Северо-Кавказский федеральный округ.

Таким образом, полученные результаты исследований и испытаний позволяют судить о возможности производства и применения биоэтанольного топлива Е30 с улучшенными экологическими характеристиками на стандартных автомобилях с инжекторными бензиновыми двигателями без их модификаций.

**СТАБИЛИЗАЦИЯ ПОТОКА И ФАКТОРА РАЗДЕЛЕНИЯ БУТАНОЛ/ВОДА В
НОВОМ ПРОЦЕССЕ ПЕРВАПОРАЦИОННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ
ФЕРМЕНТАЦИОННЫХ СМЕСЕЙ**

Голубев Г.С., Борисов И.Л., Василевский В.П., Волков В.В.

**STABILIZATION OF FLUX AND BUTANOL/WATER SEPARATION FACTOR IN
A NOVEL PERVAPORATION PROCESS FOR SEPARATION OF
FERMENTATION BROTH**

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

E-mail: GolubevGS@ips.ac.ru

Бутанол - это крупнотоннажный продукт химической промышленности, который используется в качестве растворителя в лакокрасочной промышленности, а также в качестве пластификатора при изготовлении резиновых композиций и пластиков [1]. Кроме того, биобутанол считается перспективным жидким топливом из-за его высокой энергетической ценности, низкого давления паров и способности смешиваться с бензином и дизельным топливом в большом соотношении [2]. Ацетон-бутанол-этанольная (АБЭ) ферментация с использованием бактерий *Clostridium acetobutylicum* используется в качестве основной технологии производства биобутанола [3]. Соотношение продуктов АБЭ ферментации составляет 3:6:1, при этом содержание бутанола в смеси составляет менее 2% масс. ввиду ингибирующего действия спирта на бактерии [4].

Проблема выделения продуктов ферментации считается одним из основных препятствий на пути биоспиртов к коммерциализации. Традиционно используемая для этих целей дистилляция является экономически дорогим процессом, из-за низких концентраций конечных продуктов ферментации и большого энергопотребления. [5].

Первапорация и, в частности, термопервапорация (ТПВ) привлекли внимание как перспективные методы выделения биобутанола из ферментационной смеси [6]. Однако, в процессе первапорационного *in situ* выделения целевых компонентов из ферментационных смесей, все органотфильные мембраны подвержены загрязнению побочными продуктами ферментации. Данный факт приводит к значительному снижению транспортных свойств мембран [7–9]. В то же время периодическая очистка мембран является обычной практикой.

В данной работе предложена новая концепция ТПВ с пористым конденсором для выделения и концентрирования бутанола, ацетона, этанола из модельных, и реальных ферментационных смесей [10], которая позволяет проводить периодическую регенерацию мембраны жидким пермеатом, при этом достичь максимальной компактности разделительного устройства.

Главное отличие новой концепции ТПВ заключается в конструкции мембранного модуля, в которой поверхностью конденсации является не сплошная пластина, а пористая металлическая перегородка. В качестве хладагента в этом случае используют сконденсированный пермеат.

Пилотная ТПВ установка с пористой металлической поверхностью конденсации пермеата схематически представлена на рис. 1. Модуль оснащен 2 мембранами, суммарная активная площадь которых составляет $33,6 \times 10^{-3} \text{ м}^2$. Регенерацию мембраны осуществляли путем заполнения воздушного зазора органической фазой пермеата и её последующего выдерживания в контакте с мембраной.

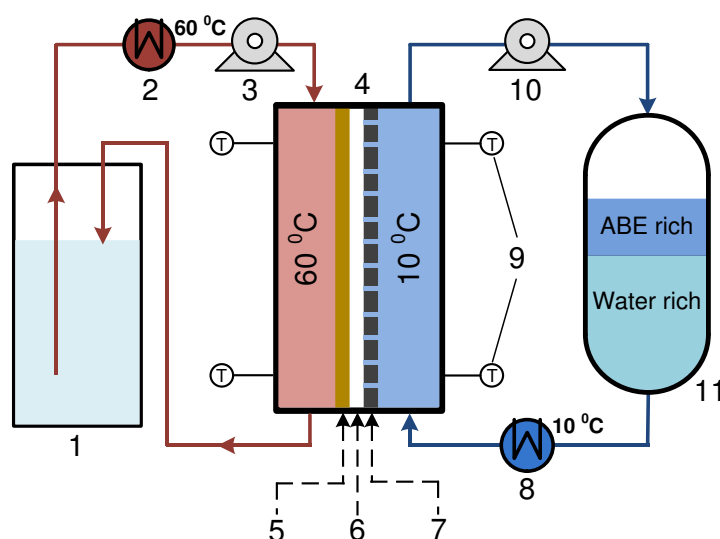


Рис. 1. Схема пилотной термопервапорационной установки с пористой перегородкой, использованной в эксперименте: (1) емкость с разделяемой смесью, (2) термостат, (3) насос разделяемой смеси, (4) термопервапорационный модуль, (5) мембрана, (6) мембрана, (7) металлическая пористая перегородка, (8) криостат, (9) датчики температуры, (10) насос хладагента, (11) сепаратор с хладагентом/пермеатом.

На первом этапе было проведено сравнение четырех доступных коммерческих органофильных мембран и гомогенных ПТМСП мембран на лабораторном стенде при разделении 1% масс. раствора бутанола в воде. Лучшие термопервапорационные характеристики из коммерческих мембран продемонстрировала МДК-3, производства ЗАО НТЦ «Владипор» (Россия). При сравнении мембраны МДК-3 с гомогенной ПТМСП мембраной, не смотря на более высокий общий поток пермеата через композиционную мембрану, селективность бутанол/вода для пленок ПТМСП оказалась гораздо выше. Таким образом, гомогенные ПТМСП мембраны демонстрируют лучшие термопервапорационные характеристики.

Таблица 1. ТПВ характеристики коммерческих гидрофобных мембран в процессе разделения 1% масс. раствора бутанола в воде, $T_{\text{разд}} = 60 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{конд}} = 10 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

| Мембрана | Поток, (кг/м ² ·ч) | Поток BuOH, (кг/м ² ·ч) | Фактор разделения | PSI, (кг/м ² ·ч) |
|--|----------------------------------|--|----------------------|--------------------------------|
| Pervap 4060, Sulzer Chemtech (Швейцария) | 0,9 | 0,10 | 11,9 | 9,8 |
| Pervatech PDMS Pervatech (Голландия) | 1,5 | 0,11 | 7,8 | 10,2 |
| PolyAn, POL_OR_M2, PolyAn GmbH (Германия) | 2,2 | 0,15 | 7,5 | 14,3 |
| МДК-3, ЗАО НТЦ “Владипор” (Россия) | 1,5 | 0,15 | 11,5 | 15,7 |
| ПТМСП | 0,57 | 0,21 | 59 | 33,1 |

На следующем этапе была охарактеризована пилотная ТПВ установка с пористой поверхностью конденсации при использовании гомогенной ПТМСП мембраны, толщиной 42 мкм при разделении модельной и реальной ферментационных смесей. Результаты длительного эксперимента по выделению целевых компонентов из АБЭ ферментационной смеси, с последующей периодической регенерацией ПТМСП мембраны органической фазой пермеата, представлены на рис. 2. Концентрация ацетона:бутанола:этанола в разделяемых модельной и реальной ферментационных смесях составляла 0,62:1,2:0,15 % масс., соответственно. При переходе от модельной к реальной ферментационной смеси происходит резкое падение транспортных свойств. В течении последующих 55 дней проведения эксперимента происходит плавное снижение всех разделительных характеристик мембраны за счет загрязнения её поверхности побочными продуктами ферментации. Так поток пермеата уменьшился с 0,31 кг/м²·ч до 0,17 кг/м²·ч, а фактор разделения с 43 до 22. Далее была проведена периодическая регенерация мембраны, путем заполнения воздушного зазора органической фазой пермеата и её последующего выдерживания в контакте с мембраной. Применение регенерации в течении последующих экспериментов позволило стабилизировать разделительные характеристики ПТМСП мембраны и продемонстрировать высокие значения как потока бутанола (0,27 кг/м²·ч), так и фактора разделения (31) в течении 50 дней.

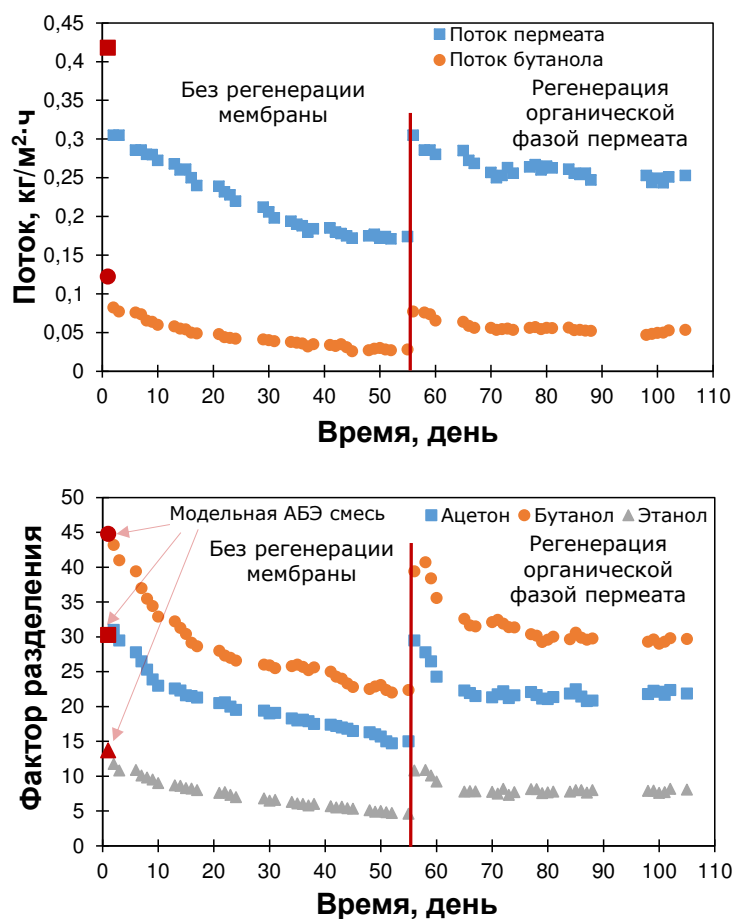


Рис. 2. Длительные испытания ПТМСП мембраны в процессе разделения реальной АБЭ ферментационной смеси с последующей периодической регенерацией мембраны органической фазой пермеата, $T_{\text{разд}} = 60 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{конд}} = 10 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Таким образом, в данной работе была предложена и исследована новая концепция ТПВ с пористым конденсором, позволяющая проводить периодическую регенерацию мембраны жидким пермеатом, при этом достичь максимальной компактности разделительного устройства. Впервые реализован процесс, обеспечивающий стабильный поток бутанола и высокий фактор разделения бутанол/вода в течение более 50 дней в процессе первапорационного разделения ферментационных смесей.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН.

Литература

1. Green E.M. Current Opinion in Biotechnology. 2011. Vol. 22. P. 337.

2. Jin C., Yao M., Liu H. et al. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2011. Vol. 15. P. 4080.
3. Lee S., Park, J.H., Jang, S.H. et al. *Biotechnol. Bioeng.* 2008. Vol. 101. P. 209.
4. Ezeji T.C., Qureshi N., Blaschek H.P. *Current opinion in biotechnology*. 2007. Vol. 18. P. 220.
5. Oudshoorn A., van der Wielen L.A.M., Straathof A.J.J. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2009. Vol. 48. P. 7325.
6. Huang H.J., Ramaswamy S. *Separation and Purification Technology*. 2014. Vol. 132. P. 513.
7. Dubreuil M.F., Vandezande P., Van Hecke W.H. et al. *Journal of Membrane Science*. 2013. Vol. 447. P. 134.
8. Fadeev A., Meagher M., Volkov V. et al. *Journal of Membrane Science*. 2000. Vol. 173. P. 133.
9. Liu G., Wei W., Wu H. et al. *Journal of Membrane Science*. 2011. Vol. 373. P. 121.
10. Borisov I.L., Golubev G.S., Vasilevsky V.P. et al. *Journal of Membrane Science*. 2017. Vol. 523. P. 291.

**КИНЕТИКА ГИДРОГЕНОЛИЗА ГЛИЦЕРИНА
ДО 1,2-ПРОПИЛЕНГЛИКОЛЯ**

**Мельчаков И.С., Дмитриев Г.С., Занавескин Л.Н., Хаджиев В.И.
KINETICS OF GLYCEROL HYDROGENOLYSIS TO 1,2-PROPYLENE GLYCOL**

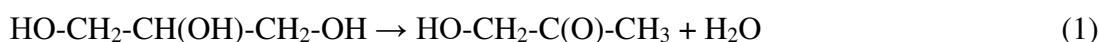
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

E-mail: melchakov.is@ips.ac.ru

Пропиленгликоль-1,2 является сырьем для синтеза полиэфирных ненасыщенных смол, косметических средств, пищевых продуктов, антифризов и др. В настоящее время 1,2-пропиленгликоль (ПГ) производят в промышленности гидратацией окиси пропилена [1]. Синтез ПГ из глицерина является альтернативным способом его получения, основанным на использовании природного возобновляемого сырья.

Одними из наиболее активных катализаторов гидрогенолиза глицерина в ПГ являются бифункциональные системы, состоящие из восстановленной меди на носителе кислотного типа $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [2,3].

Гидрогенолиз глицерина в 1,2-ПГ протекает через промежуточное образование ацетола (гидроксиацетона):



Для определения оптимального состава катализатора $\text{Cu/Al}_2\text{O}_3$ и кинетического уравнения гидрогенолиза глицерина в ПГ на этом катализаторе были проведены экспериментальные исследования на образцах катализаторов $\text{Cu/Al}_2\text{O}_3$, полученных совместным осаждением из нитратов с последующей прокалкой при 450°C и восстановлением при 300°C . Размер частиц образцов катализаторов составлял 0,1-0,16 мм. Испытания катализаторов проводились в стальном автоклаве объемом 300 мл. В автоклав загружалось 150 г 80% масс. глицерина и 7,5 г катализатора. Температура 200°C , давление 20 атм. Время проведения процесса 18 часов.

Результаты экспериментальных данных представлены в таблице 1. В качестве побочных продуктов были обнаружены только этиленгликоль и CO_2 .

Из данных таблицы 1 видно, что Al_2O_3 , не содержащий медь, не проявляет активности даже в реакции образования ацетола (1), несмотря на то, что дегидратация глицерина является кислотно-катализируемым процессом [4]. С ростом содержания меди на носителе Al_2O_3 активность катализаторов меняется нелинейно и проходит через максимум при 60% масс. Cu.

Таблица 1. Конверсия глицерина и селективности образования ацетола и 1,2-пропиленгликоля в зависимости от состава катализатора Cu/Al₂O₃.

| № п/п | Содержание Cu на носителе Al ₂ O ₃ , % масс. | Конверсия глицерина, % | Селективность по ацетолу, % | Селективность по ПГ, % |
|-------|--|------------------------|-----------------------------|------------------------|
| 1 | 0 | 0 | - | - |
| 2 | 2 | 2,5 | 1,4 | 97,1 |
| 3 | 20 | 36,8 | 1,2 | 97,6 |
| 4 | 40 | 50,18 | 0,5 | 99,0 |
| 5 | 60 | 55,15 | 0,6 | 98,8 |
| 6 | 80 | 54 | 1,0 | 97,9 |
| 7 | 90 | 40,4 | 1,2 | 97,1 |
| 8 | 100 | 18,13 | 0,4 | 99,2 |

Результаты экспериментов с изменением начальной концентрации глицерина от 50 до 98,6% масс. показало, что скорость гидрогенолиза глицерина имеет первый порядок по глицерину. Изменение давления от 15 до 45 атм. не оказало никакого влияния на наблюдаемую конверсию глицерина и скорость его гидрогенолиза. И это является вполне логичным, поскольку водород не участвует в реакции (1) образования ацетола. Таким образом, скорость гидрогенолиза глицерина в ПГ описывается кинетическим уравнением $w=k \cdot C_{\text{гл}}$ и представляет собой, по сути, скорость дегидратации глицерина в ацетол.

Таким образом, совершенствование процесса и активности катализатора должно быть направлено, главным образом, на увеличение скорости дегидратации глицерина с образованием ацетола.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИХХС РАН при финансовой поддержке ФАНО России.

Литература

1. Международный деловой журнал «Евразийский химический рынок». 2018г, №2.
2. Шарада М.Е. Химия, физика и технология поверхности. 2012. Т3. №1. С 61.
3. Akiyama M. Applied Catalysis A: General. 2009. Vol. 371. P. 60.
4. Kongpatpanich K., Nanok T., Boekfa B., Probst M., Limtrakul J. Phys Chem Chem Phys. 2011. Vol 13. P.6462.

**ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ АЛКИЛИРОВАНИЕ ГЛИЦЕРИНА АЦЕТОНОМ
НА ПАЛЛАДИРОВАННОМ УГЛЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГОМОГЕННОГО
СОКАТАЛИЗАТОРА**

Ни Д.С., Самойлов В.О., Максимов А.Л.

**REDUCTIVE ALKYLATION OF ACETONE BY GLYCEROL
OVER PALLADIUM ON CARBON WITH A HOMOGENEOUS CO-CATALYST**

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

E-mail: nidenis@ips.ac.ru

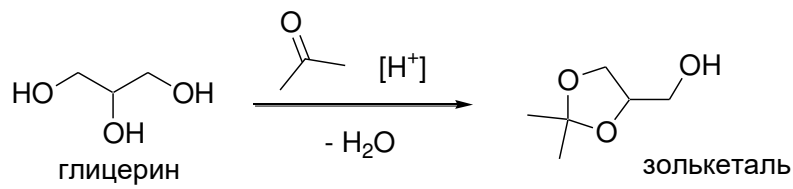
Одним из перспективных направлений переработки биоглицерина, в значительных количествах образующегося при производстве биодизельного топлива, является получение оксигенатных добавок к моторным топливам [1]. Ввиду высокой гидрофобности, низкой теплоты сгорания, летучести и термоокислительной стабильности для получения компонентов моторных топлив на основе биоглицерина требуется его химическая дериватизация, направленная на получение соединений, обладающих приемлемыми физико-химическими свойствами для вовлечения в состав топлива. Ранее были предложены способы превращения глицерина путем этерификации уксусной кислотой [2], ацетализации с низшими [3,4] и высшими [5] альдегидами, *O*-алкилирования олефинами [6] или спиртами [7–9]. В ряде работ было показано, что прямое *O*-алкилирование глицерина первичными и вторичными спиртами требует относительно высоких температур (вплоть до 170°C), провоцирующих разложение глицерина, и протекает с невысокой региоселективностью, что является недостатком указанного подхода.

Альтернативным путем синтеза простых эфиров глицерина является восстановительное алкилирование глицерина карбонильными соединениями, к преимуществам которого относятся чрезвычайно высокая региоселективность (до 99% по 1-*O*-алкилглицерину в изомерной смеси моноэфиров) и возможность проведения в мягких условиях ($T = 100-140^\circ\text{C}$). Для реакции были предложены различные катализаторы – бифункциональные гетерогенные [10] и палладированный уголь в сочетании с гомогенными кислотами [11] – и различные восстановители – тетраметилдисилоксан, водород и алюмогидрид лития. Следует отметить, что протекание реакции в присутствии каталитической системы Pd/C + толуолсульфо кислота было изучено при использовании большого избытка глицерина относительно карбонильного соединения (до сорокакратного), что гарантировало полноту протекания ацетализации и последующего гидрирования. Для дальнейшего установления закономерностей протекания каталитического гидрирования кеталей глицерина и восстановительного алкилирования карбонильных соединений глицерином

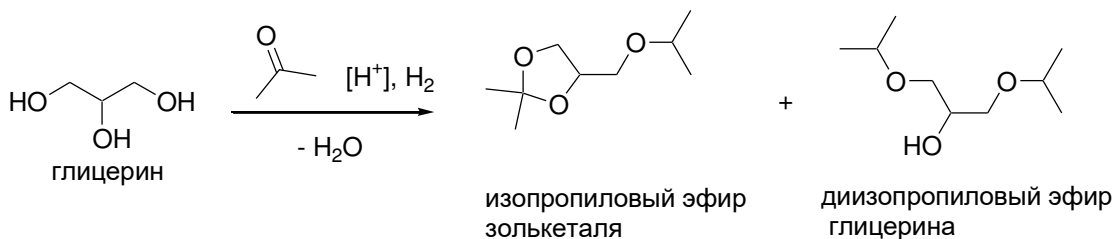
эти реакции были изучены нами в присутствии каталитической системы Pd/C + толуолсульфокислота.

В качестве исходных реагентов использовали глицерин (ч.д.а., Компонент-Реактив), ацетон (о.с.ч, Компонент-Реактив) и золькеталь (97%, Acros). Эксперименты проводили в стальном реакторе периодического действия, снабженном мешалкой, термопарой и манометром. Состав полученных смесей анализировали методами ГХ (Кристаллюкс-4000М, детектор - ПИД, колонка – Supelcowax 10) и ГХ-МС (Thermo DSQ, колонка – DB-1ms, ионизация электронами). В качестве катализаторов использовали палладированный уголь (5% масс. палладия) и *para*-толуолсульфокислоту (п-ТСК) (хч, Реахим).

При восстановительном алкилировании ацетона глицерином на первой стадии происходит кетализация глицерина с образованием золькеталья:



сопровождающееся каталитическим гидрированием. Общая схема реакции с образованием продуктов гидрирования:



Было установлено, что выход целевых и побочных продуктов реакции в значительной степени зависит от соотношения гидрирующего (Pd/C) и кислотного (п-ТСК) компонентов каталитической системы (Рис. 1). Как видно, при уменьшении мольного отношения Pd/п-ТСК с 1,0 до 0,5 происходит заметное снижение выхода продуктов гидрирования (с 25 до 18%). Дальнейшее увеличение концентрации кислоты сопровождается ростом выхода побочных продуктов, что связано с активизацией побочных реакций. Основными побочными продуктами при этом являются кетали метилизобутилкетона, образующиеся при кротоновой конденсации ацетона с последующей кетализацией глицерина. В то же время, увеличение соотношения Pd/п-ТСК с 1,0 до 2,0 не приводит к увеличению выхода целевых продуктов.

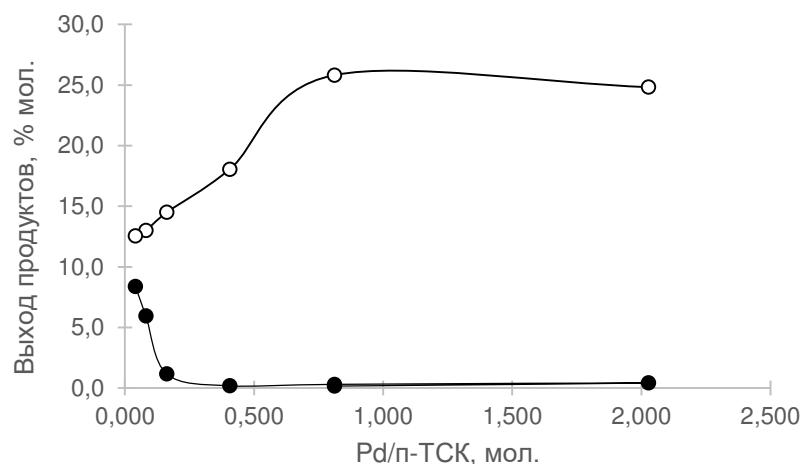


Рис. 1. Зависимость выхода продуктов гидрирования (○) и побочных продуктов (●) от мольного соотношения пара-толуолсульфокислота/золькеталь. $T = 120^{\circ}\text{C}$, $p(\text{H}_2) = 20$ бар, время реакции 6 ч, $\text{Pd/золькеталь} = 0,117\%$ мол.

При добавлении небольшого количества глицерина в золькеталь наблюдалось заметное увеличение выхода целевых продуктов (с 26 до 36% мол.) (Рис. 2). Дальнейшее увеличение концентрации глицерина приводило к снижению выхода, что, вероятно, связано с блокированием активных центров катализатора свободными молекулами глицерина.

При проведении в тех же условиях реакции между глицерином и ацетоном выход продуктов был значительно ниже, чем при восстановлении чистого золькеталья и золькеталья в смеси с глицерином (Таблица 1). Даже при увеличении времени реакции в 5 раз выход продуктов повышался незначительно, что свидетельствует о низкой активности использованной каталитической системы в присутствии свободного глицерина.

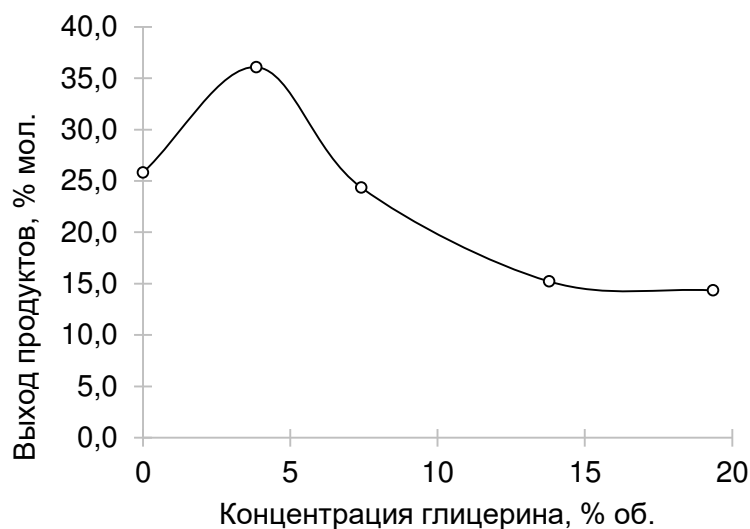


Рис. 2. Зависимость выхода продуктов гидрирования от концентрации глицерина в исходном золькетале. $T = 120^{\circ}\text{C}$, $p(\text{H}_2) = 20$ бар, время реакции 6 ч, $\text{Pd}/\text{золькеталь} = 0,117\%$ мол.

Таблица 1. Выход продуктов при восстановительном алкилировании ацетона глицерином. $T = 120^{\circ}\text{C}$, $p(\text{H}_2) = 20$ бар, время реакции 6 ч, $\text{Pd}/\text{золькеталь} = 0,117\%$ мол.

| Состав сырья, частей (мол.) | | Выход продуктов гидрирования, % мол. |
|-----------------------------|----------|--------------------------------------|
| Ацетон | Глицерин | |
| 1 | 2 | 5,4 |
| 1 | 2 | 7,4* |
| 1 | 1 | 8,6 |

*-время реакции 30 часов

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-00533.

Литература

1. Cornejo A., Barrio I., Campoy M. et al. *Renew Sustain Energy Rev.* 2017. Vol. 79. P. 1400.
2. Melero J.A., Vicente G., Morales G. et al. *Fuel.* 2010. Vol. 89. P. 2011.
3. Deutsch J., Martin A., Lieske H. *J Catal.* 2007. Vol. 245. P. 428.
4. Güemez M.B., Requies J., Agirre I. et al. *Chem Eng J.* 2013. Vol. 228. P. 300.
5. Silva P.H.R., Goncalves V.L.C., Mota C.J.A. *Bioresour Technol.* 2010. Vol. 101. P. 6225.

6. Izquierdo J.F., Montiel M., Palés I. et al. *Renew Sustain Energy Rev.* 2012. Vol. 16. P. 6717.
7. Pariente S., Tanchoux N., Fajula F. *Green Chem.* 2009. Vol. 11. P. 1256.
8. Klepáčová K., Mravec D., Bajus M. *Chem Pap.* 2006. Vol. 60. P. 224.
9. Samoïlov V.O., Ramazanov D.N., Nekhaev A.I., Maksimov A.L. *Petroleum chemistry.* 2016. Vol. 56. P. 144.
10. Samoïlov V., Onishchenko M., Ramazanov D., Maximov A. *ChemCatChem.* 2017. Vol. 9. P. 2839.
11. Shi Y., Dayoub W., Favre-Réguillon A. et al. *Tetrahedron Lett.* 2009. Vol. 50. P. 6891.

**ИЗУЧЕНИЕ ГИДРОГЕНИЗАЦИОННЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ГВАЯКОЛА НА
ФОСФИДЕ НИКЕЛЯ, СФОРМИРОВАННОМ *IN SITU* ИЗ
МАСЛОРАСТВОРИМЫХ ПРЕКУРСОРОВ**

Винникова М.А.¹, Максимов А.Л.^{1,2}

**INVESTIGATION OF GUAIACOL HYDROGENATION PROCESS ON NICKEL
PHOSPHIDE, GENERATED *IN SITU* FROM OIL-SOLUBLE PRECURSORS**

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

E-mail: vinnikova@ips.ac.ru

² *Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва*

В настоящее время спрос на энергию и топливо в особенности в крупных городах постоянно возрастает. В то же время многие страны стараются привлечь внимание общественности к проблеме экологии. В связи с этим мировой интерес обращают на себя экологически благоприятные источники возобновляемой энергии, такие как биомасса. Для преобразования биомассы в топливо используют различные термохимические процессы, которые включают в себя сжигание, газификацию, сжижение, гидрирование и пиролиз [1].

Среди гетероатомных соединений биотоплив преобладают кислородсодержащие соединения. Традиционные катализаторы гидрооблагораживания, сульфиды переходных металлов, плохо подходят для использования в биотопливах, т.к. постепенно теряют свою активность из-за вымывания серы и замещения ее на кислород при использовании в низкосернистом сырье. Для катализаторов на основе благородных металлов характерна, в первую очередь, высокая стоимость.

Интересным классом катализаторов, заслуживающим более широкого изучения, представляются фосфиды переходных металлов. Их получают из водо- и маслорастворимых прекурсоров. В качестве водорастворимых прекурсоров используют фосфаты, фосфиты, гипофосфиты и неорганические соли металлов. В качестве маслорастворимых прекурсоров используют органические производные фосфина и соли металлов, растворимые в неполярных средах [2].

В данной работе осуществлялся синтез фосфида никеля из маслорастворимых прекурсоров. В качестве источника фосфора использовались органические производные фосфина, такие как трифенил- и триоктилфосфин, а в качестве источника никеля – ацетилацетонат никеля и 2-этилгексаноат никеля. Фосфид никеля получали *in situ* в условиях реакций гидрирования-гидродеоксигенации гваякола (мономера лигнина, одного из компонентов бионефти). Эксперименты проводили в диапазоне температур 350-400°C и начальных давлений водорода 50-70 атм. Катализатор охарактеризовали с

помощью комплекса физико-химических методов. Идентификация продуктов проводилась с помощью методов ГХ-МС, ГХ-ПИД. Основными продуктами гидрирования-гидродеоксигенации гваякола являлись циклогексан, циклогексанол и циклогексанон.

Работа выполнена за счет средств Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант № 18-03-01186 А)

Литература

1. Goyal H.B., Seal D., Saxena R.C. Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2008. V.12. PP. 504–517.
2. Oyama S.T., Gott T., Zhao H., Lee Y.-K. Catalysis Today. 2009. V.143. I.1-2. PP.94-107.

**ВЛИЯНИЕ АЦЕТОНА НА ПРЕВРАЩЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ В
КАТАЛИТИЧЕСКОМ КРЕКИНГЕ**
Паланкоев Т.А., Дементьев К.И.
**INFLUENCE OF ACETONE ON HYDROCARBON REACTIONS IN CATALYTIC
CRACKING**

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

E-mail: tpalankoev@ips.ac.ru

Сокращение запасов ископаемых углеводородов и возрастающая стоимость добычи углеводородов обуславливают необходимость разработки новых путей получения энергоносителей из более доступных возобновляемых источников. В частности, в литературе встречается всё больше работ, посвященных переработке био-масел – жидких продуктов пиролиза биомассы. В отличие от ископаемых углеводородов, био-масло является сложной смесью различных кислородсодержащих органических веществ: кетонов, кислот, спиртов, сахаров и прочих. Высокое содержание в её составе кислорода, обычно от 35 до 40 %, создаёт основную проблему, препятствующую переработке био-масел в ценные продукты: из-за своего состава это сырьё отличается термической нестабильностью, склонностью к полимеризации, коррозионной активностью^[1]. Согласно имеющимся на данный момент исследованиям, перспективным способом переработки продуктов пиролиза биомассы может быть совместная с углеводородами переработка на цеолитных катализаторах в условиях каталитического крекинга^[2,3]. Однако на сегодняшний день нет систематических исследований взаимного влияния на превращение кислородсодержащих соединений и углеводородов в присутствии цеолитных катализаторов.

Целью данной работы является изучение закономерностей каталитического крекинга модельных смесей ацетона и C₆ углеводорода, представляющего один из классов органических соединений: н-гексана, гексена-1, циклогексана. Каждому из перечисленных углеводородов отвечает свой набор химических реакций, протекающих при превращении в условиях каталитического крекинга. Для установления влияния катализатора использовались два типа цеолитов: Y, характеризующийся средним размером пор и наличием сильных кислотных центров и центров средней силы, а также цеолит типа MFI с малым размером пор и преимущественно сильными кислотными центрами. Каталитические эксперименты проводились при температуре 500 °С и варьируемом отношении катализатор/сырьё для достижения различных степеней превращения смеси.

В результате проведенных экспериментов обнаружено влияние ацетона на превращение н-гексана, выражающееся в изменении закономерности выхода продуктов. Так, при превращении н-гексана на цеолите в отсутствие ацетона первичным продуктом является пропан, вторичным – пропилен, тогда как при превращении модельной смеси наблюдается обратная закономерность: первичным продуктом становится пропилен, вторичным – пропан. Это иллюстрируется отношением пропан/пропилен, которое при превращении н-гексана без ацетона и низкой конверсии (около 4 %) близко к значению 1,0 для обоих цеолитов, что свидетельствует о преимущественном протекании мономолекулярного крекинга исходного углеводорода. В свою очередь, при превращении модельной смеси гексан-ацетон при той же конверсии это отношение снижается до значения 0,5 – 0,7 для цеолита типа Y и MFI, соответственно. Для цеолита типа MFI отношение непрерывно возрастает с увеличением конверсии углеводорода, в свою очередь, при превращении смеси н-гексана с ацетоном отношение парафины/олефины проходит через максимум с возрастанием конверсии реагентов (рис. 1).

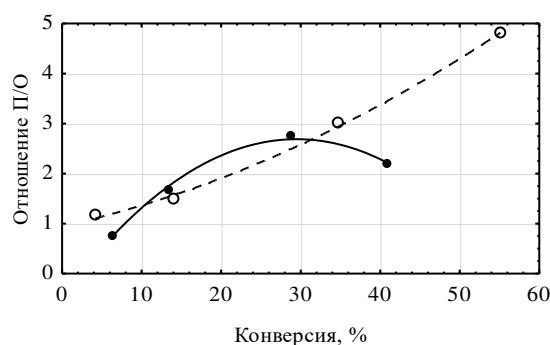


Рис. 1. Отношение пропан/пропилен при превращении на цеолите типа MFI гексана (незакрашенные точки) и смеси гексан-ацетон (закрашенные точки).

Таким образом, было показано влияние ацетона на характер зависимости выхода продуктов превращения смеси гексан-ацетон от конверсии. Такой эффект может быть объяснен включением кислородсодержащего соединения в реакции переноса водорода в роли акцептора водорода. При превращении других модельных смесей с гексеном-1 и циклогексаном эффект не обнаружен, по всей видимости, из-за неподходящих условий конверсии.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИХХС РАН при финансовой поддержке ФАНО России.

Литература

1. Qi Z., Jie C., Tijun W., Ying X. Energy Conversion and Management, **2007**, 48, pp.87-92
2. Хаджиев С.Н., Герзелиев И. М., Дементьев К.И. Нефтехимия, **2014**, 54, стр. 3-11.
3. Graca I., Ribeiro F.R., Cerqueira H.S., et. al. Applied Catalysis B: Environmental, 2009, 90, pp. 556-563

НОВЫЙ МЕТОД МОДИФИКАЦИИ ПЕКТИНОВЫХ ПОЛИСАХАРИДОВ**Слободова Д.А.¹, Горшкова Р.М.², Панарин Е.Ф.²****NEW METHOD OF MODIFICATION OF PECTIC POLYSACCHARIDES**¹ *Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики**E-mail: dar.slobodova@gmail.com*² *Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург*

Ухудшение экологической обстановки привели к необходимости поиска и создания веществ с энтеросорбционными свойствами по отношению к ионам тяжёлых металлов. Особое внимание уделено продуктам природного происхождения, в частности, пектиновым полисахаридам, получаемым в процессе распада протопектина, ввиду их высокой биосовместимости, малой токсичности, биodeградируемости и отсутствия побочных явлений при пероральном применении [1-3].

Известно, что сорбционная активность пектиновых полисахаридов зависит от количества свободных карбоксильных групп (Кс) и степени этерификации (СЭ) галактуроновой кислоты (ГК) [4]. Данные параметры, в свою очередь, зависят от происхождения сырьевого источника, а также от способа получения пектина. Степень этерификации и количество свободных карбоксильных групп возможно регулировать путём варьирования параметров процесса гидролиз-экстракции, а также при помощи модификации. В подавляющем большинстве случаев модификации подвергают готовые порошкообразные пектиновые полисахариды, воздействуя на них различными реагентами, освобождающими этерифицированные карбоксильные группы (Кэ) ГК от нейтральных сахаров. Нами разработан новый метод модификации пектинов, преимущество которого заключается в обработке не готового продукта, а набухшего пектинового геля, до выделения из него порошкообразных полисахаридов. Данный метод модификации был апробирован на традиционном сырьевом источнике - яблочных выжимках (ЯВ), и на перспективном – мандариновых корках (Мн). Гидролиз-экстракция проводилась в закрытой системе, при непрерывном перемешивании, температуре 85°C, гидромодуле 1:20, продолжительности 60 минут и рН гидролизующего агента 1,2 [5]. Далее, пектиновый гидролизат был осаждён трёхкратным количеством этанола. Образовавшийся пектиновый набухший гель был подвергнут обработке 0,5 М раствором HCl с последующей промывкой этиловым спиртом до отрицательной реакции на хлорид-ионы. Физико-химические параметры исходных (ПВ-ЯВ и ПВ-Мн) и модифицированных (ПВ-ЯВ-М и ПВ-Мн-М) пектиновых полисахаридов, использованных в работе, представлены в таблице 1. Предложенный метод

модификации позволяет увеличить содержание звеньев галактуроновой кислоты и количество свободных карбоксильных групп, а также снизить степень этерификации.

Таблица 1. Физико-химические параметры исходных и модифицированных пектиновых полисахаридов

| Образец | ГК, % | СЭ, % | Кс, % | Кэ, % |
|---------|-------|-------|-------|-------|
| ПВ-ЯВ | 49,8 | 71,59 | 4,5 | 11,34 |
| ПВ-ЯВ-М | 69,4 | 36,47 | 9,72 | 5,58 |
| ПВ-Мн | 73,2 | 75,00 | 3,96 | 11,88 |
| ПВ-Мн-М | 84,6 | 25,88 | 11,34 | 3,96 |

Сорбционная активность модифицированных пектиновых веществ по отношению к ионам свинца и меди была изучена в сравнении с исходными пектиновыми веществами, а также модельным энтеросорбентом - активированным углем. Полученные данные были обработаны согласно уравнениям Лэнгмюра и Фрейндлиха [6]. Уравнение Лэнгмюра позволило определить количество сорбционных центров в молекуле сорбента (q_{max}) и степень аффинитета между сорбентом и сорбатом (b). Уравнение Фрейндлиха позволило оценить прочность связывания и интенсивность химических связей между сорбентом и сорбатом. Коэффициент аппроксимации (R^2) был рассчитан для оценки релевантности использования уравнений.

Результаты обработки данных представлены в таблицах 2 и 3. Установлено, что сорбция ионов протекает по модели Лэнгмюра. Максимальная сорбционная ёмкость (q_{max}) отмечается у модифицированных полисахаридов мандарина. Данный образец показал высокую прочность образовавшихся связей (KF) и интенсивность сорбционных процессов (n).

Хорошие результаты сорбции ионов меди и свинца наблюдались также у модифицированных яблочных полисахаридов. Активированный уголь показал наилучшие результаты во всех случаях.

Таблица 2. Коэффициенты связывания ионов меди пектиновыми полисахаридами

| Образец | Модель Лэнгмюра | | | Модель Фрейндлиха | | |
|------------|-----------------|-------------------------|----------------|-------------------|------|----------------|
| | b | q _{max} , мг/г | R ² | KF | n | R ² |
| ПВ-ЯВ-М | 0,002 | 150,00 | 0,9962 | 5,01 | 2,29 | 0,8851 |
| ПВ-МН-М | 0,003 | 200,00 | 0,9909 | 1,99 | 2,00 | 0,9567 |
| МГ-МН | 0,002 | 105,26 | 0,9962 | 1,74 | 1,82 | 0,9522 |
| ПВ-ЯВ | 0,001 | 89,28 | 0,9945 | 0,63 | 1,71 | 0,9587 |
| Акт. уголь | 0,002 | 57,69 | 0,9966 | 1,82 | 2,36 | 0,9719 |

Таблица 3. Коэффициенты связывания ионов свинца пектиновыми полисахаридами

| Образец | Модель Лэнгмюра | | | Модель Фрейндлиха | | |
|------------|-----------------|-------------------------|----------------|-------------------|------|----------------|
| | b | q _{max} , мг/г | R ² | KF | n | R ² |
| ПВ-ЯВ-М | 0,0012 | 828,28 | 0,9929 | 5,01 | 1,73 | 0,9589 |
| ПВ-МН-М | 0,0020 | 1000,00 | 0,9921 | 12,59 | 2,00 | 0,9843 |
| ПВ-ЯВ | 0,0006 | 312,01 | 0,9980 | 3,16 | 3,10 | 0,9750 |
| ПВ-МН | 0,0008 | 653,71 | 0,9989 | 10,00 | 2,70 | 0,9601 |
| Акт. уголь | 0,0007 | 231,75 | 0,9970 | 2,51 | 1,07 | 0,9770 |

Таким образом, пектиновые полисахариды, модифицированные разработанным способом, по своей сорбционной активности по отношению к ионам тяжёлых металлов превосходят исходные образцы, а также препарат сравнения – активированный уголь и могут быть использованы в качестве энтеросорбентов и лечебно-профилактической пищевой добавки при комплексной терапии отравлений тяжёлыми металлами.

Литература

1. Davidenko N., Cameron R., Best S. Reference Module in Biomedical Sciences. 2018. Vol. 220. P. 113.
2. Naushad M., Sharma G., Kumar A., et al. International Journal of Biological Macromolecules. 2018. Vol. 106. P. 1-10.
3. Günter E.A., Melekhin A.K., Belozarov V.S. et al. International Journal of Biological Macromolecules. Vol. 112. 2018. P. 900-908.
4. Михалева Н.Я., Борисенков М.Ф., Гюнтер Е.А. и др. Химия растительного сырья. 2010. №3. С. 29-36.
5. Горшкова Р.М., Халиков Д.Х., Слободова Д.А. и др. Известия СПбГТИ(ТУ). №40(66). С. 80-83.
6. Фролов, Ю.Г. Поверхностные явления и дисперсные системы. 1982. С. 400.

СИНТЕЗ ИЗОБУТИЛЕНА ИЗ ЭТАНОЛА НА ZnO/ZrO₂
Шапошник П. А.¹, Пономарева О.А.^{1,2}, Коц П.А.¹, Коннов С.В.², Иванова И.И.^{1,2}
SYNTHESIS OF ISOBUTHENE FROM ETHANOL ON ZnO/ZrO₂

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

E-mail: polinashaposhnik@gmail.com

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

Одной из наиболее актуальных задач современной химии является исследование и внедрение химических процессов, использующих в качестве сырья возобновляемые ресурсы, в частности, получение изобутилена из этанола. Изобутилен является сырьем многотоннажных процессов получения метилметакрилата, полимеров и метилтретбутилового эфира, однако в настоящее время его получают переработкой нефти, запасы которой быстро истощаются. Поэтому как научный, так и практический интерес представляет разработка эффективного способа прямого получения изобутилена из этанола – одного из наиболее доступных видов сырья, получаемого ферментацией растительной массы.

Процесс синтеза изобутилена из этанола изучали на смешанных оксидных катализаторах ZnO/ZrO₂ различного состава с отношением Zn:Zr 1:2, 1:6, 1:8, 1:14, 1:20, 1:40, которые получали пропиткой ZrO(OH)₂ нитратом цинка с последующим прокаливанием при 550 °С. Также для сравнения был синтезирован ZrO₂.

Полученные образцы исследовали методами низкотемпературной адсорбции азота, РФА, ИК адсорбированного СО, ТГА-ДТА. Каталитические эксперименты проводили в проточном реакторе при атмосферном давлении, в интервале температур 440-500 °С, массовых скоростей подачи сырья (50% раствор этанола в воде) 1,3-14,5 г/гч, в присутствии азота (10 мл/мин). Состав сырья варьировали, изменяя содержание этанола в воде от 20 до 80 мас%. Жидкие и газообразные продукты реакции анализировали с помощью газожидкостной хроматографии.

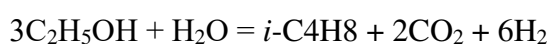
Все образцы ZnO/ZrO₂ после прокаливания при 550 °С имеют удельную площадь поверхности 30-40 м²/г, при этом диаметр пор у них примерно одинаков и составляет около 45-65 Å, тогда как у оксида циркония диаметр пор 90 Å.

Исследование полученных образцов методом СЭМ показало, что их морфология не зависит от состава. Образцы представляют собой агломераты частиц неправильной формы с большим распределением по размерам. Сами агломераты состоят из мелких кристаллов неправильной формы размером от 400 нм и меньше.

По данным РФА ZrO_2 , полученный в результате прокаливании при $550\text{ }^\circ\text{C}$ $ZrO(OH)_2$, представляет собой смесь двух фаз - тетрагональной и моноклинной. После модифицирования $ZrO(OH)_2$ нитратом цинка и прокаливании при $550\text{ }^\circ\text{C}$ в образце $ZnO/40ZrO_2$ еще присутствуют рефлексы, относящиеся к моноклинной фазе, хотя их интенсивность заметно ниже, чем в ZrO_2 , тогда как при увеличении содержания цинка наблюдали рефлексы, относящиеся только к тетрагональной фазе оксида циркония. Это свидетельствует о том, что оксид цинка находится в высокодисперсном состоянии и препятствуют фазовому переходу ZrO_2 из тетрагональной фазы в моноклинную.

Природу и количество кислотных центров изучали с помощью ИК спектроскопии адсорбированного СО. В спектрах присутствуют полосы поглощения 2204 см^{-1} , которые соответствуют адсорбции СО на Zn^{2+} , 2154 см^{-1} , которые соответствуют адсорбции СО на слабых бренstedовских центрах, 2168 см^{-1} - на слабых льюисовских центрах, 2180 см^{-1} - на сильных льюисовских центрах. Увеличение содержания цинка практически не влияет на количество СО, адсорбированного на катионах цинка, что свидетельствует о том, что с увеличением содержания оксида цинка идет укрупнение частиц. Также увеличение содержания цинка не приводит к увеличению количества сильных льюисовских центров (ЛКЦ), тогда как количество адсорбированного СО на слабых льюисовских и слабых бренstedовских кислотных центрах (БКЦ) уменьшается. Если предположить, что сильные льюисовские центры находятся на гранях кристаллов, тогда как слабые льюисовские и бренstedовские на плоскостях кристаллов, то полученные данные свидетельствуют о том, что при модифицировании оксид цинка располагается на плоскостях кристаллов, приводя к уменьшению количества слабых ЛКЦ и БКЦ в ZrO_2 .

Уравнение реакции образования изобутилена из этанола представлено ниже:



Предполагаемая схема реакции и возможные пути образования наблюдаемых продуктов представлены на рисунке 1. Каталитическое превращение этанола в изобутилен протекает через дегидрирование этанола до ацетальдегида, с последующим диспропорционированием по реакции Тищенко до этилацетата, который далее гидролизуеться до уксусной кислоты и этанола. Далее протекает реакция кетонизации уксусной кислоты с образованием ацетона с последующей альдольной конденсацией ацетона в диацетоновый спирт, который далее образует целевой продукт изобутилен и уксусную кислоту. В результате побочных реакций дегидратации, гидрирования,

конденсации, изомеризации, олигомеризации, дегидроциклизации и др. образуется широкий набор наблюдаемых продуктов.

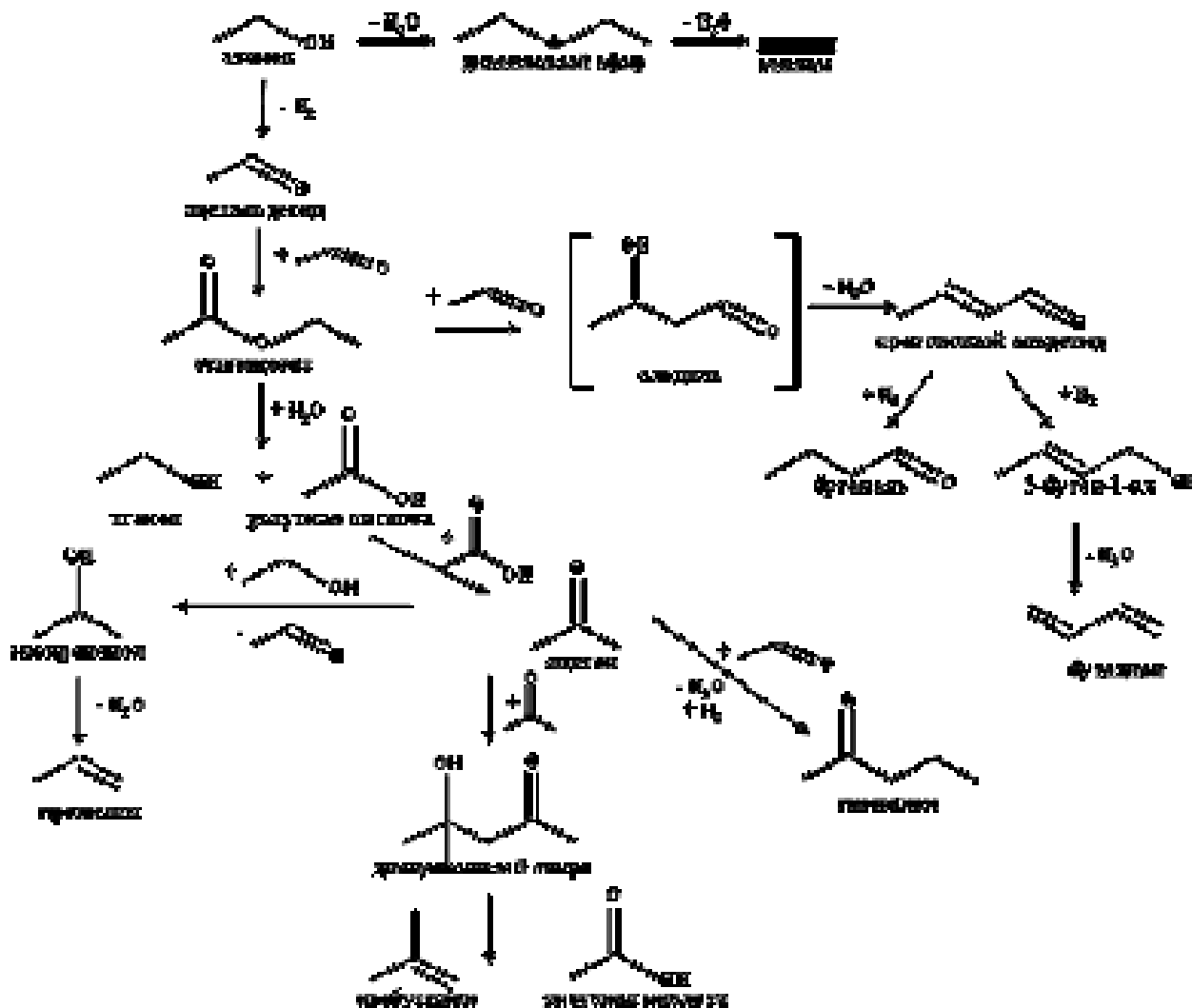


Рисунок 1 – Предполагаемая схема превращения этанола в изобутилен

Исследование конверсии этанола в изобутилен на ZrO_2 и образцах ZnO/ZrO_2 разного состава показало, что на ZrO_2 основными продуктами реакции являются этилен и пропилен, селективность образования которых составила 79 мольн% соответственно. При этом селективность по целевому продукту изобутилену не превышала 1,2%. Это свидетельствует о том, что на этих катализаторах протекают процессы дегидратации с образованием этилена. Все Zn-содержащие катализаторы активны в образовании изобутилена, при этом с увеличением содержания оксида цинка в образцах от 1,6 ($ZnO:ZrO_2=1:40$) до 24,5 мас% ($ZnO:ZrO_2=1:2$) селективность образования изобутилена проходит через максимум. Оптимальным составом образцов, при котором селективность по изобутилену составляет 44-48%, является $ZnO:ZrO_2=1:20-1:8$, при этом выход

изобутилена от теоретического на них составил 73-66%. Сравнение кислотных и каталитических свойств позволяет предположить, что образование изобутилена протекает на сильных Льюисовских кислотных центрах.

Все ZnO/ZrO₂ катализаторы работали стабильно в течение времени проведения эксперимента, за исключением ZnO/40ZrO₂, у которого активность снизилась на 20% за 2,5 часа реакции.

Для дальнейших исследований по изучению влияния условий проведения реакции на показатели процесса был выбран образец состава ZnO:8ZrO₂.

Изучение влияния температуры на показатели конверсии этанола позволило установить, что увеличение температуры от 440 до 500 °С приводит к росту селективности образования метана с 0,8 до 4,0%, пропилена с 5,8 до 12,0%, уменьшению селективности образования ацетона с 61,6 до 12,2%. При этом селективность образования целевого продукта изобутилена увеличивается с 7 до 45%, выход изобутилена от теоретического с 11 до 67%.

Увеличение массовой скорости подачи сырья от 1,3 до 3,1 ч⁻¹ при 500 °С не приводит к существенным изменениям в распределении продуктов, тогда как увеличение до 14,5 ч⁻¹ приводит к заметному росту селективности по ацетону и снижению селективности по изобутилену, пропилену и метану, что свидетельствует о том, что изобутилен, пропилен и метан образуются в результате вторичных превращений из ацетона, что согласуется со схемой, представленной на рисунке 1. При всех временах контакта ZnO/8ZrO₂ работал стабильно в течение времени проведения эксперимента. Наибольшую селективность образования изобутилена (43,9 мольн%) наблюдали при скорости подачи сырья 3,1 г/г·ч, при этом выход его от теоретического составил 65,8 %.

Исследование состава сырья при варьировании содержания этанола в воде от 20 до 80 мас% позволило установить, что оптимальной является смесь, содержащая 50 мас.% этанола. При этом составе сырья выход изобутилена от теоретического составил 67%. Катализатор работал стабильно, если в качестве сырья использовали 20 или 50% раствор этанола в воде. При высоком содержании этанола в сырье катализатор быстро дезактивируется. Вероятно, это связано с тем, что в этом случае образуется изобутилен, который в отсутствие разбавления парами воды легко олигомеризуется, что приводит к быстрой дезактивации катализатора.

Было установлено, что ZnO/ZrO₂ катализаторы восстанавливают каталитическую активность после регенерации при температуре 530-550 °С в токе воздуха в течение 4-6 часов.

Таким образом, исследование влияния состава катализатора и условий проведения эксперимента позволило установить, что в процессе синтеза изобутилена из этанола оптимальным мольным отношением $Zr:Zn$, позволяющем получать изобутилен с селективностью 45-50%, является 8-20, оптимальными условиями проведения превращения этанола в изобутилен являются 500 °С, скорость подачи сырья 3 г/г.ч, сырье, представляющее собой 50% раствор этанола в воде.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН.

**МЕМБРАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ
ПОЛИМЕТИЛАЛКИЛСИЛОКСАНОВ С РАЗЛИЧНОЙ ДЛИНОЙ БОКОВОГО
ЗАМЕСТИТЕЛЯ ДЛЯ ПЕРВАПОРАЦИОННОГО ВЫДЕЛЕНИЯ
ОКСИГЕНАТОВ ИЗ ВОДЫ**

**Подтынников И.А., Грушевенко Е.А., Голубев Г.С., Шарова О.А., Волков В.В.,
Борисов И.Л.**

**MEMBRANE MATERIAL BASED ON POLYMETHYLALKYLSILOXANES
WITH VARIOUS LENGTH SIDE-CHAIN SUBSTITUTED FOR PERVAPORATION
REMOVAL OXYGENATE FROM WATER**

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

E-mail: podtynnikov@ips.ac.ru

Оксигенаты – загрязняющие вещества в стоках нефтеперерабатывающих и нефтехимических производств. Существующие методы очистки сточных вод, такие как биоочистка, не выделяют оксигенаты, как продукт высокой добавочной стоимости, а утилизируют их микроорганизмами, что нецелесообразно с экологической и экономической точки зрения [1]. Первапорация является одним из наиболее перспективных методов выделения кислородсодержащих органических соединений из водных сред [2]. Первапорацией называют процесс испарения через мембрану, т.е. жидкая разделяемая смесь приводится в контакт с одной стороной непористой мембраны селективной по целевым компонентам, а с обратной стороны мембраны продукт, обогащенный по целевым компонентом разделяемой смеси, удаляется в виде пара. К основным преимуществам первапорационного выделения оксигенатов можно отнести безреагентность, возможность выделения оксигенатов при относительно низких температурах (30-60 °С), отсутствие регенерации вспомогательной фазы (адсорбент, экстрагент, сдувочный газ и т.д.), а также возможность дальнейшего использования оксигенатов, являющихся продуктами с высокой добавочной стоимостью.

Селективность первапорационного выделения оксигенатов из воды определяется разделительными свойствами мембраны. В настоящее время в промышленности для выделения кислородсодержащих органических веществ из водных сред применяются первапорационные мембраны на основе силиконовых каучуков (преимущественно на основе полидиметилсилоксана (ПДМС)) [3, 4]. Мембраны на основе ПДМС не обеспечивают достаточно высокую селективность, чтобы сделать первапорационное разделение конкурентоспособным по сравнению с традиционной дистилляцией жидкостей [3].

Цель данной работы является создание мембранных материалов на основе полиметилсилоксанов с повышенной селективностью в процессе выделения оксигенатов из воды методом первапорации.

Формовочный раствор и сплошные мембраны получали по недавно предложенной методике [5], согласно которой предлагается новый одностадийный *in situ* метод синтеза и вулканизации замещенного по боковой цепи полиметилсилоксана. В боковую цепь полиметилгидросилоксана по реакции гидросилилирования вводились такие заместители, как гексил (ПГекМС), гептил (ПГептМС), децил (ПДецМС), путем замещения атома водорода в полиметилгидросилоксане на углеводородный радикал по реакции гидросилилирования α -олефинами. Схема реакции представлена на рис. 1. В качестве сшивающего агента использовали 1,7-октадиен. Полноту протекания реакции гидросилилирования подтверждали методом ИК-Фурье спектроскопии. Регистрация ИК спектров проводилась в режиме отражения с поверхности пленок на ИК микроскопе HYPERION-2000, сопряженным с ИК фурье спектрометром IFS 66 v/s Bruker (кристалл Ge, скан.- 50, разрешение 2 см^{-1} , диапазон $600\text{-}4000\text{см}^{-1}$). Мембраны получали методом полива на сетку из нержавеющей стали (размер ячейки 40 мкм), закрепленную на тефлоновой поверхности, с последующей сушкой при температуре 60°C в течение 24 часов. Остатки растворителя удаляли путем сушки в вакуумном шкафу. Толщина пленок варьировалась в интервале 40-50 мкм.

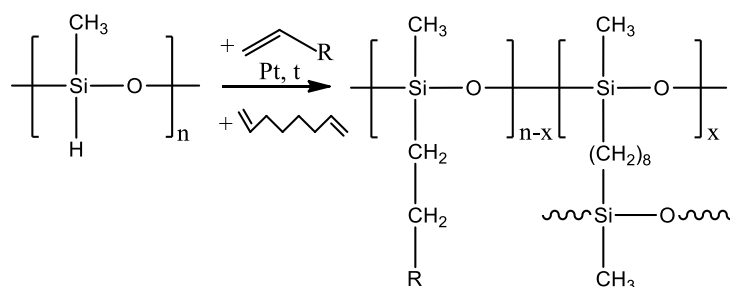


Рис. 1. Схема реакции получения замещенных по боковой цепи полиметилсилоксанов.

В качестве объекта сравнения была исследована мембрана на основе ПДМС. Мембрану получали путем полива, аналогично мембранам на основе замещенного полиметилсилоксана. В качестве сшивающего агента винилтерминированного ПДМС применяли ПМГС. Сшивку проводили в присутствии катализатора Карстеда (соотношение ПДМС:ПМГС:катализатор составляло 10:1:0.01). Изучение первапорационных свойств полученных мембран проводили на лабораторной установке вакуумной первапарации на модельных бинарных растворах (1 масс. %) этанола, *n*-пропанола и *n*-бутанола в воде.

Результаты исследования первапорационных свойств при температуре 30°C полученных мембран приведены в таблице 1 в сравнении с мембраной ПДМС.

Таблица 1. Певарпорационное разделение бинарной модельной смеси
1 масс. % н-бутанол/вода

| Мембрана | Общий поток, кг/м ² ч | Поток н-бутанола, кг/м ² ч | Фактор разделения (X/H ₂ O) |
|----------|----------------------------------|---------------------------------------|--|
| ПДМС | 0,0291 | 0,0081 | 38,50 |
| ПГекМС | 0,0135 | 0,0063 | 85,46 |
| ПГептМС | 0,0086 | 0,0045 | 105,73 |
| ПДецМС | 0,0050 | 0,0027 | 114,59 |

Из табл. 1 видно, что с увеличением длины углеводородного заместителя боковой цепи поток пермеата снижается, при этом существенно увеличивается фактор разделения с 38,50 (метил) до 114,59 (децил). По-видимому, это связано с увеличением гидрофобности материала [6].

Все полученные в ходе работы мембраны с алкильными заместителями C₆-C₁₀ обладают существенно большими факторами разделения по смесям спирт/вода, чем ПДМС. Для определения оптимального материала для первапорационного выделения спиртов из воды был рассчитан первапорационный индекс разделения (PSI) по уравнению (1):

$$PSI = J \cdot (\alpha - 1) \quad (1)$$

Где J – общий поток через мембрану, α - фактор разделения. Значения полученных первапорационных индексов разделения для мембран приведены в табл. 2.

Таблица 2. Певарпорационные индексы разделения (PSI) смеси н-бутанол/вода для мембран на основе замещенных по боковой цепи полиметилсилосанов.

| Мембрана | PSI (BuOH /H ₂ O) |
|----------|------------------------------|
| ПГекМС | 1,14 |
| ПГептМС | 0,90 |
| ПДецМС | 0,57 |

Как можно видеть из табл. 2 наибольшим PSI по смеси бутанол/вода обладает мембрана ПГекМС, что говорит о ее наибольшей эффективности при использовании в процессе первапорационного разделения водно-спиртовых смесей.

Исследование выполнено за счет средств Российского Научного Фонда (проект № 17-79-20296).

Литература

1. Борисов И.Л., Ушаков Н.В., Волков В.В., Финкельштейн Е.Ш. Нефтехимия. 2016 Т. 56. № 6. С. 578.
2. Ezeji T.C., Qureshi N., Blaschek H.P. The Chemical Record. 2004. V. 4. P. 305.
3. Vane L.M. Journal of Chemical Technology and Biotechnology. 2005. V. 80. № 6. P. 603.
4. Liu G., Wei W., Jin W. ACS Sustainable chemistry & engineering. 2013. V. 2. № 4. P. 546.
5. Грушевенко Е.А., Борисов И.Л., Бахтин Д.С. и др. Мембраны и мембранные технологии. 2017. Т. 7. №2. С. 117.
6. Stern S.A., Shah V.M., Hardy B.J. Journal of Polymer Science. Part B. 1987. V. 25. № 6. P.1263
7. Van Krevelen D. W., Te Nijenhuis K. Properties of polymers: their correlation with chemical structure; their numerical estimation and prediction from additive group contributions. Elsevier. 2009. P. 1031.

**ЭФФЕКТИВНЫЙ МЕМБРАННЫЙ МЕТОД ВЫДЕЛЕНИЯ БИОСПИРТОВ
КАК АЛЬТЕРНАТИВНЫХ ИСТОЧНИКОВ ЭНЕРГИИ**

Козлова А.А., Шалыгин М.Г., Тепляков В.В.

**EFFECTIVE MEMBRANE METHOD OF BIOALCOHOLS RECOVERY AS
ALTERNATIVE SOURCES OF ENERGY**

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

E-mail: a_a_kozlova@ips.ac.ru

Человеку нужна энергия, причем потребности в ней увеличиваются с каждым годом. На сегодняшний день суммарное потребление тепловой энергии составляет около 200 млрд. кВт·ч в год (эквивалентно 36 млрд. т усл. топлива), из них на долю России приходится около 5% [1]. Основным источником получения энергии являются традиционные энергоносители: нефть, уголь и природный газ. Одним из альтернативных источников является биомасса, которая может быть переработана различными методами в синтез-газ, биогаз, биоспирты (этанол, бутанол). Биоспирты могут быть использованы напрямую как жидкое биотопливо либо преобразованы в компоненты традиционных моторных топлив.

Получают биоспирты ферментационной переработкой биомассы в результате чего образуются разбавленные водно-спиртовые растворы с содержанием этанола 7–10 масс.% и бутанола – 1–1.5 масс.%. Достижение этого процентного содержания спирта в смеси приводит к ингибированию биопроцесса, поэтому для увеличения производительности и глубины переработки требуется непрерывное удаление органического продукта в ходе ферментационного процесса. Традиционно для разделения водно-спиртовых растворов ферментации используется ректификационный метод, позволяющий получать этанол и бутанол с чистотой 96 и 99 масс.%, соответственно. Однако в связи с низким содержанием спирта в исходной смеси ректификация характеризуется значительными энергозатратами, например для бутанола 20 МДж/кг, что делает невыгодным его производство для использования в качестве топлива поскольку это сравнимо с удельной теплотой сгорания бутанола (36 МДж/кг). Существенно уменьшить энергозатраты (до 7 МДж/кг(бутанола)) позволяет применение мембранного первапорационного процесса, основанного на селективном испарении спирта из ферментационной среды через мембрану. Однако данный метод имеет свои недостатки: засорение мембраны биосредой и низколетучими компонентами смеси; невысокая селективность мембран по отношению к спиртам, в связи с чем требуется дополнительная стадия концентрирования спирта, например, ректификацией.

В данной работе для эффективного выделения и концентрирования спиртов из ферментационных смесей предлагается использование парофазного мембранного метода [2], основанного на комбинации отдувки ферментационной смеси газом-носителем с последующим мембранным разделением получаемой паро-газовой смеси и конденсацией обогащённых паров спирта (рис.1). Применение парофазного метода для данной задачи представляется наиболее перспективным, в том числе по сравнению с первапорацией, поскольку он обладает рядом существенных преимуществ [3]. Наличие паровой фазы снимает проблему возможного засорения мембраны биосредой и низколетучими компонентами. Данный метод, как и первапорация, позволяет реализовать процесс непрерывного извлечения биоспиртов непосредственно во время ферментации, что увеличивает производительность биореактора и повышает глубину переработки сырья. В отличие от первапорации возможно варьирование условий процесса (температуры, давления, активности паров) в широком диапазоне без существенного повышения температуры ферментационной среды, способной повлиять на жизнедеятельность микроорганизмов.

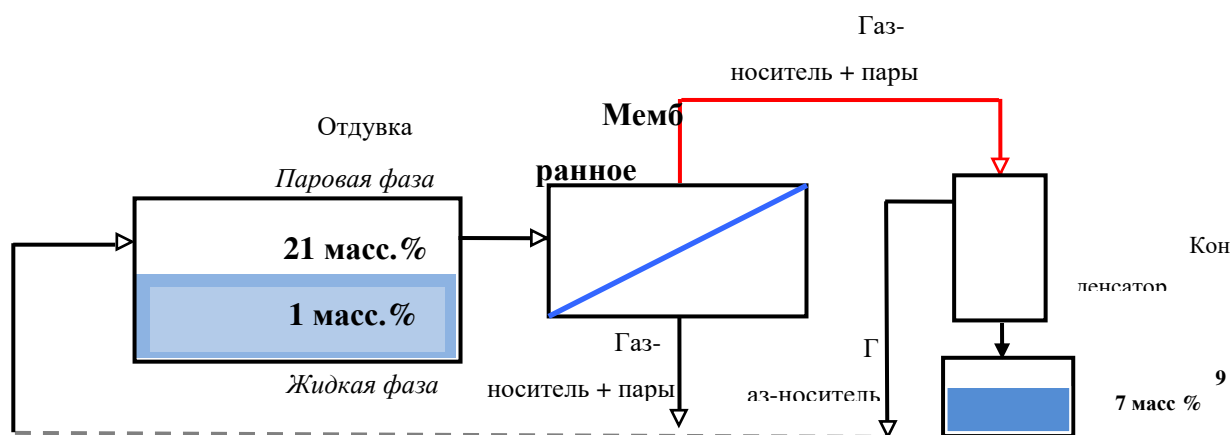


Рис. 1. Схема процесса парофазного мембранного разделения водно-бутанольной смеси с применением водоселективной мембраны

Эффективность метода достигается, в том числе, за счет того, что в разбавленных системах спирт-вода наблюдается существенное положительное отклонение от закона Рауля – содержание спирта в паровой фазе значительно выше, чем в исходной жидкой фазе. В связи с этим парофазный мембранный метод допускает возможность применения не только спиртоселективных, но и водоселективных мембран, что позволяет эффективно концентрировать спирты в одну стадию без необходимости испарения основной массы воды.

Экспериментальные исследования переноса паров водно-этанольной и водно-бутанольной смесей проводились на лабораторной установке с применением водоселективных мембран на основе целлюлозы (целлофан), поливинилтриметилсилана (ПВТМС) и полипиперазинамида (промышленная мембрана HaPM). На основе данных по проницаемости паров спиртов и воды проведено математическое моделирование процесса, полученные зависимости представлены на рис. 2 и 3.

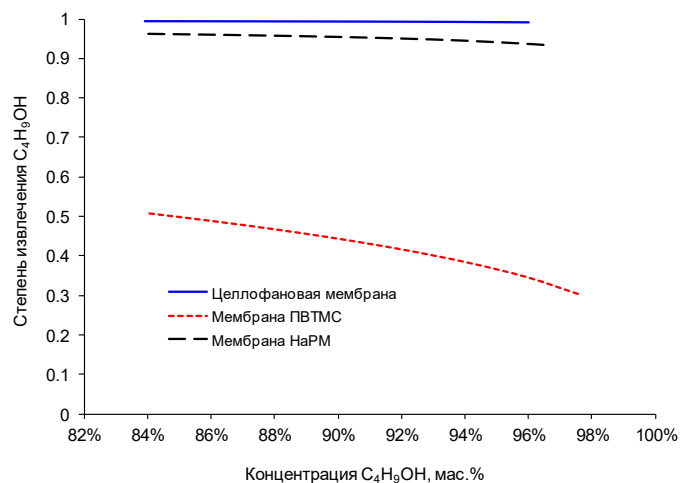


Рис. 2. Зависимость степени извлечения бутанола от концентрации бутанола в конденсате и применяемой мембраны

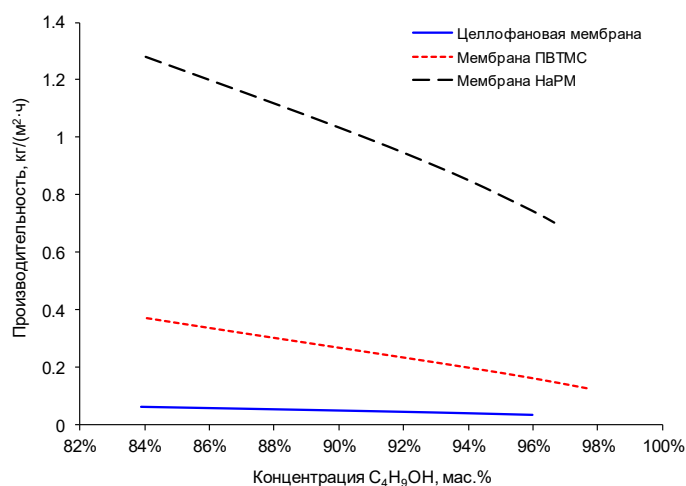


Рис. 3. Зависимость удельной производительности от получаемой концентрации бутанола в конденсате и применяемой мембраны

Из зависимостей, представленных на рис. 2 и 3 можно сказать, что предлагаемый процесс позволяет осуществлять одностадийное концентрирование биобутанола до 98 масс.% при сохранении высокого уровня извлечения спирта – 0,9 (исходное содержание бутанола 1 масс.%). Аналогичные зависимости получены для водно-этанольного раствора. Представленные данные показывают, что получаемая концентрация спирта существенно выше по сравнению с первапорационным методом.

Таким образом, результаты моделирования подтверждают возможность реализации эффективного парофазного разделения водно-спиртовых смесей с использованием водоселективных мембран, в том числе промышленных, российского производства. Более того, применение парофазного мембранного метода позволит снизить стоимость получаемых биоспиртов и способствовать развитию производства альтернативных возобновляемых источников энергии.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект №16-08-01187.

Литература

1. Ягафарова Г.Г., Насырова Л.А. Альтернативные источники топлива – перспективный способ энергосбережения. Нефтегазовое дело. 2006. Том. 3. № 4. С.67-75.
2. Шалыгин М.Г., Козлова А.А., Тепляков В.В.. Парофазное мембранное концентрирование биоэтанола и биобутанола с применением гидрофобных мембран на основе стеклообразных полимеров. Мембраны и мембранная технология. 2016. Том.6. № 3. С.313-321.
3. Тепляков В.В., Шалыгин М.Г., Козлова А.А., Чистяков А.В., Цодиков М.В., Нетрусов А.И. Мембранные технологии в биопереработке лигноцеллюлозы в компоненты моторных топлив // Мембраны и мембранные технологии. 2017. Том.7. № 4. С.228–245.

ТРОЙНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ CO₂ С ПРОПИЛЕНОКСИДОМ И БУТЕНОКСИДОМ

Коренков К.О.¹, Чуканова О.М.², Седов И.В.²

COPOLYMERIZATION OF CO₂ WITH PROPYLENE OXIDE AND BUTENE OXIDE

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

E-mail: konstantinkorenkov@mail.ru

² *Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка*

В настоящее время основой органического синтеза являются различные продукты нефтепереработки, однако низкая глубина переработки нефти (80 – 90 %) и низкая энергетическая эффективность современных процессов нефтехимии обуславливают перспективность поисков альтернативных источников сырья [Стратегия научно-технологического развития Российской Федерации. Утверждена Указом Президента Российской Федерации от 1 декабря 2016 г. № 642]. Диоксид углерода – дешевый возобновляемый источник углерода, что актуализирует задачу исследования реакционной способности данной молекулы как альтернативы углеводородному сырью. Одним из перспективных процессов, протекающих с использованием CO₂, является синтез сополимеров при взаимодействии углекислого газа с эпоксидами [1-3].

Данная реакция эффективно протекает в присутствии катализатора. В настоящий момент разработаны различные каталитические комплексы на основе кобальта, цинка, алюминия и других металлов [1,2]. Природа эпоксида оказывает значительное влияние на скорость реакции. Поэтому различные каталитические системы могут быть эффективны в реакциях с различными эпоксидами.

Целью данной работы является изучение влияния соотношения пропиленоксида (ПО) и бутеноксида (БО) в реакционной смеси на скорость сополимеризации и состав формирующегося тройного сополимера.



Рис. 1. Общее уравнение реакции.

Реакцию проводили с использованием известной каталитической системы (salen)Co(DNP)/[PPN]Cl (salen = (1R, 2R)-N,N'-бис-(3,5-ди-трет-бутилсалицилиден)-1,2-диаминоциклогексан, DNP = 2,4-динитрофеноксид, [PPN]Cl = бис-

(трифенилфосфин)иминия хлорид). В присутствии этой каталитической системы сополимеризация CO_2 с пропиленоксидом протекает с высокой скоростью [4].

Для определения скорости реакции измеряли поглощение CO_2 с течением времени на установке, спроектированной в ИПХФ РАН. Состав сополимера изучали, регистрируя спектры ЯМР реакционной смеси сразу после завершения опыта.

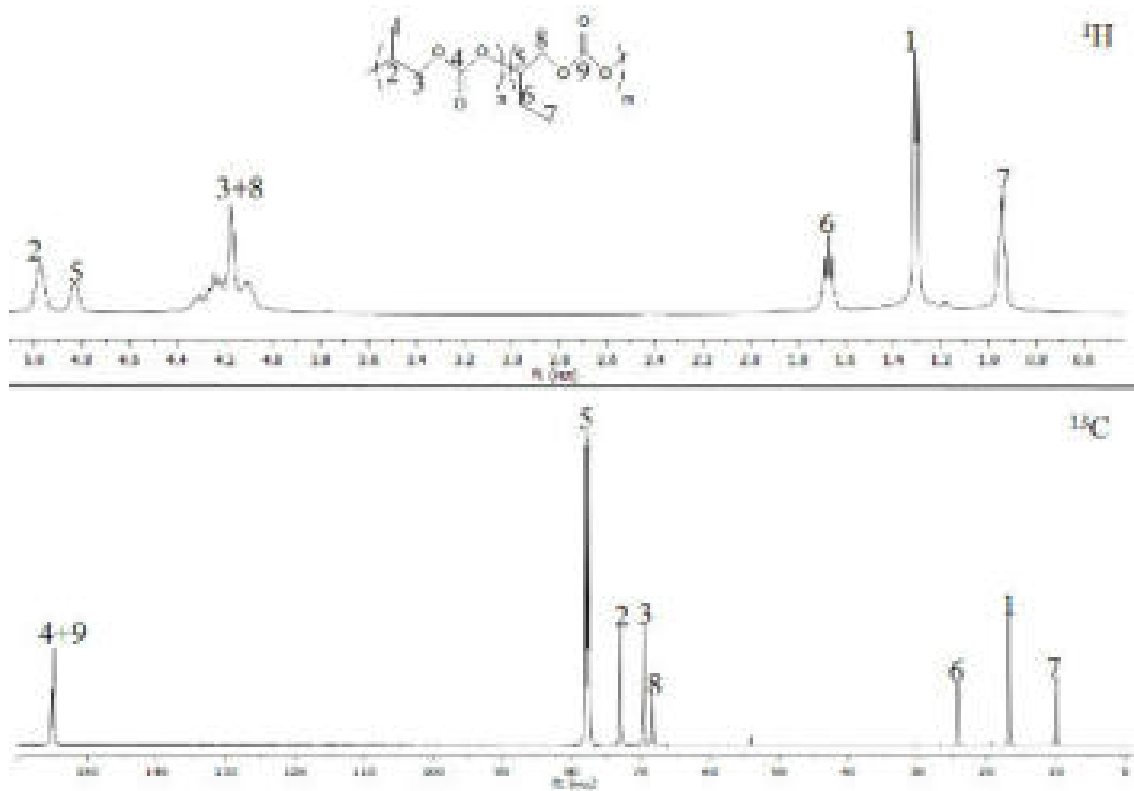


Рис. 2. Спектры ЯМР очищенного тройного сополимера CO_2 с ПО и БО.

Синтез проводили при постоянном давлении 0.6 МПа, температуре 45°C . В данных условиях реакция селективно протекает с образованием тройного сополимера CO_2 с пропиленоксидом и бутенноксидом. Поглощение углекислого газа длительное время идет при постоянной скорости (рисунок 3). Скорость реакции оценивали по поглощению CO_2 в расчете на моль катализатора за час (TOF, ч^{-1}). При изменении состава смеси наблюдалось плавное изменение значений TOF от 780 ч^{-1} для сополимеризации $\text{CO}_2/\text{ПО}$ до 200 ч^{-1} для сополимеризации $\text{CO}_2/\text{БО}$. Одновременно изменяется состав тройного сополимера. Получены тройные сополимеры различных составов с содержанием бутеновых звеньев от 14% до 80%. Содержание бутеновых звеньев в полимере линейно растет с увеличением доли бутенноксида в реакционной смеси.

Все полученные образцы характеризовались узким молекулярно-массовым распределением с индексом полидисперсности 1,2. Молекулярные массы растут с увеличением конверсии эпоксида. При конверсии 40% среднечисленная молекулярная масса составляла 9600 г/моль.

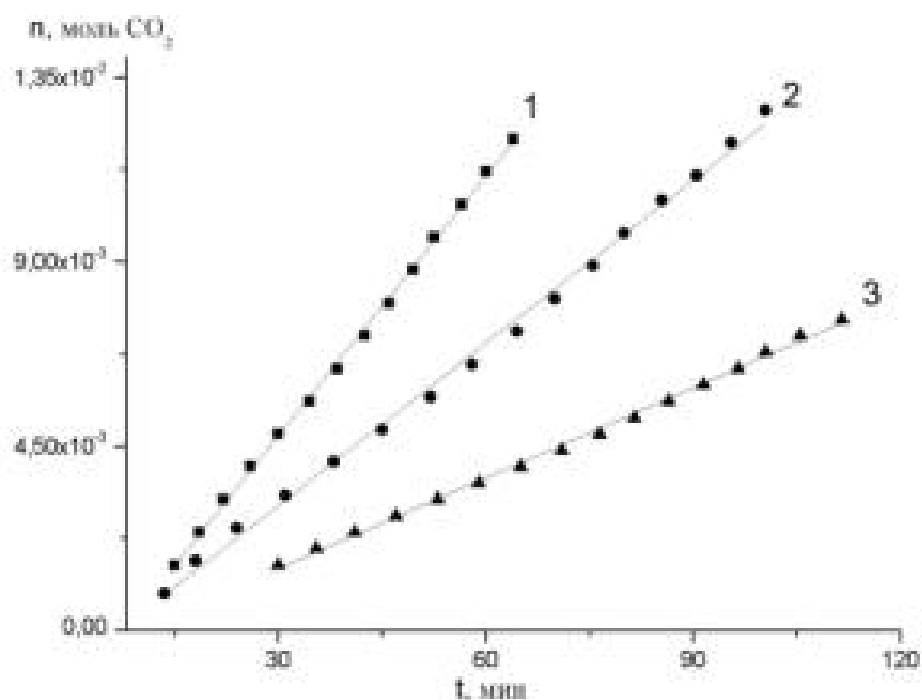


Рис. 3. Поглощение CO₂ со временем в процессе тройной сополимеризации с ПО и БО при мольной доле БО 24% (1), 65% (2), 100% (3).

Полученные результаты подтверждают возможность получения тройных сополимеров разных составов. Состав сополимера легко регулируется путем изменения мольного соотношения пропиленоксида и бутеноксида.

Литература

1. D.J. Danesbourg Chemical Reviews. 2007. V.107. P. 2388
2. M.R. Kember, A. Buchard, C. Williams Chem. Commun. 2011. V. 47. P. 141.
3. M. Taherimehr, P.P. Pescarmona. J. Appl. Polym. Sci. 2014. V. 131. P. 41141
4. О.М. Чуканова, Е.О. Перепелицина, Г.П. Белов. Высокомолек. Соед., сер. Б. 2014. Т. 56. С. 447.

ГИДРОДЕОКСИГЕНАЦИЯ МОДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ БИОНЕФТИ В УСЛОВИЯХ НАНОГЕТЕРОГЕННОГО КАТАЛИЗА

Засыпалов Г.О.¹, Тополюк Ю.А.^{1,2}, Нехаев А.И.²

HYDRODEOXYGENATION OF BIOOIL MODEL COMPOUNDS IN THE CONDITIONS OF NANOGETHEROGENEOUS CATALYSIS

¹ *Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина*

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

E-mail: topolyuk.y@gubkin.ru

Развитие технологий переработки возобновляемого сырья в традиционные продукты органического синтеза является одним из актуальных направлений диверсификации нефтехимических производств. Наиболее перспективными на сегодняшний день являются технологии переработки продуктов пиролиза древесной биомассы в различные виды биотоплива 2-го поколения и продукты тонкого химического синтеза [1]. При каталитическом гидрооблагораживании продуктов пиролиза биомассы – бионефти – в них существенно снижается количество кислорода, таким образом достигаются перспективы дальнейшей переработки бионефти как в биотопливо, так и выбора технологии получения различных ценных органических веществ – сырья для производства полимеров [2].

Как правило, для изучения реакций каталитического удаления кислорода из бионефти в качестве модельных соединений используют фенол, анизол и гваякол. Считается, что реакции гидродеоксигенации (ГДО) могут протекать по нескольким маршрутам: прямое удаление кислорода с образованием ароматического углеводорода и воды и гидрирование бензольного кольца с последующим отщеплением воды и гидрированием с образованием циклогексана и его производных (Рис. 1).

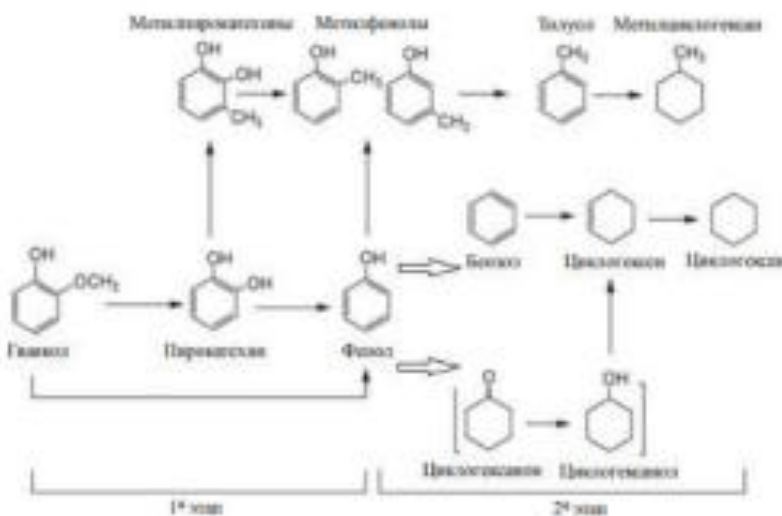


Рис. 1. Схема превращений гваякола в условиях реакции гидродеоксигенации [3]

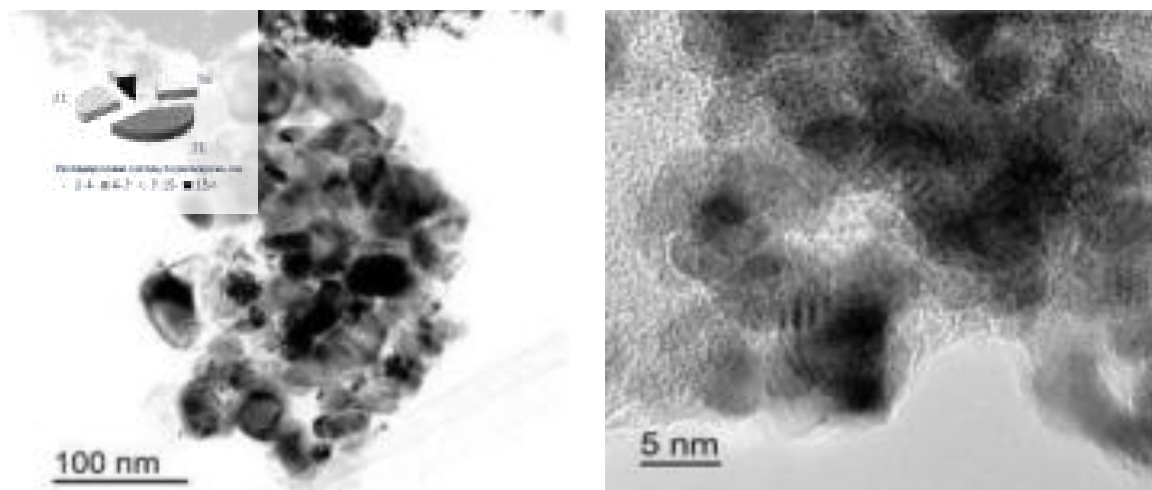


Рис. 2. Микрофотографии катализатора Ru-nano-TiO₂ после реакции

В работе исследовалась каталитическая активность наноразмерных дисперсных катализаторов Ru-nano-TiO₂ и Ru-nano-AlO₂, полученных *in situ*, в реакции гидродеоксигенации гваякола. Изучалось влияние природы металлических прекурсоров, соотношения металлов в каталитической системе, температуры и давления водорода, присутствия в модельной смеси метанола и воды на степень превращения гваякола и выход целевых продуктов реакции ГДО. Реакции проводились в стальном автоклаве при давлении H₂ 3-5 МПа в диапазоне температур 250-350 °С.

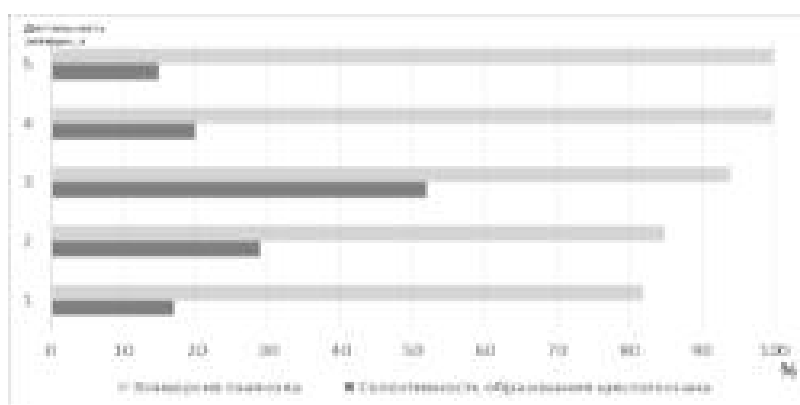


Рис. 3. Зависимости конверсии гваякола и селективности образования циклогексана от времени реакции, 280 °С, 0,5 МПа, катализатор Ru-nano-TiO₂

Состав продуктов определяли с использованием методов ГЖХ и хроматомасс-спектрометрии. Основными продуктами реакций, проводившихся при температурах ниже 260 °С, являлись метоксифенолы, конверсия гваякола не превышала 60%. В экспериментах, проводившихся при 310 °С и выше наблюдалось образование

значительных количеств продуктов уплотнения, при этом достигалась полная конверсия гваякола. Наиболее селективной в гидрокаталитическом превращении гваякола в циклогексан оказалась каталитическая система, полученная из прекурсоров $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и нано- TiO_2 , соотношение металлов $\text{Ru}:\text{Al} = 4$, при температуре 300°C и начальном давлении H_2 0,5 МПа. Конверсия гваякола составила 80%, а селективность по циклогексану 73%. Для изучения морфологии и структуры катализаторов был использован комплекс физико-химических методов анализа.

Работа выполнена в ИНХС РАН (№79) в рамках Госзадания.

Литература

1. Kunkes E.L., Simonetti D.A., West R.M. et al. Science. 2008. Vol. 322. P. 417.
2. Hong D.Y., Miller S.J., Agrawal P.K. and Jones C.W.. Chem. Commun. 2010. Vol. 46. P.1038.
3. Şenol O. İ., Viljava T.-R., Krausede A. O. I. Catalysis Today. 2005. Vol. 10. № 3-4, P. 331.

СВОЙСТВА НИКЕЛЬ-СУЛЬФИДНОГО КАТАЛИЗАТОРА В ПРОЦЕССЕ ДЕОКСИГЕНАЦИИ ЖИРНЫХ КИСЛОТ

Карпов В.М., Иванов Г.А., Данюшевский В.Я., Кацман Е.А.

EFFICIENCY OF NICKEL-SULFIDE CATALYST IN FATTY ACIDS DEOXYGENATION

*Московский технологический университет (институт тонких химических технологий
им. М.В. Ломоносова), Москва
E-mail: mikki_992@mail.ru*

В настоящее время большое внимание уделяется роли размера и формы частиц катализатора в каталитических процессах, однако в литературе имеются лишь фрагментарные сведения о влиянии этих факторов на процесс [1-4]. В разных каталитических системах размерные эффекты могут проявляться по-разному [5]. Однако для решения таких проблем необходимо изучить зависимость показателей катализатора от условий его приготовления.

Ранее было проведено исследование различных нанесенных каталитических систем в процессе деоксигенации жирных кислот до высших олефинов. Установлено, что наибольшей эффективностью в этом процессе обладает никелевый катализатор на силикагеле, полученный с использованием соответствующего сульфата [6].

Были приготовлены катализаторы с содержанием никеля 1,5, 3, 6 и 9 % на силикагеле. Изучена зависимость степени превращения и селективности в реакции декарбонилирования стеариновой кислоты от содержания металла в катализаторе. В этом случае содержание металла в реакционной смеси переменное (рисунок 1). На рисунке 2 представлена зависимость показателей работы катализатора от содержания металла в нем при постоянном содержании металла и носителя в реакционной смеси.

Максимум удельной активности наблюдается при содержании Ni в катализаторе около 3 %. Такое поведение может быть связано с агрегацией активного компонента на поверхности носителя при повышении его содержания в катализаторе. Катализаторы с содержанием металла 6 и 9 % изучали с использованием просвечивающей электронной микроскопии и электронной дифракции. Обнаружены дифракционные полосы, соответствующие межплоскостным расстояниям 1,78 и 3,05 Å, которые близки к расстояниям в кристаллических решетках металлического никеля (1,76 Å) и сульфида никеля Ni₃S₂ (2,88; 1,78 Å) [7].

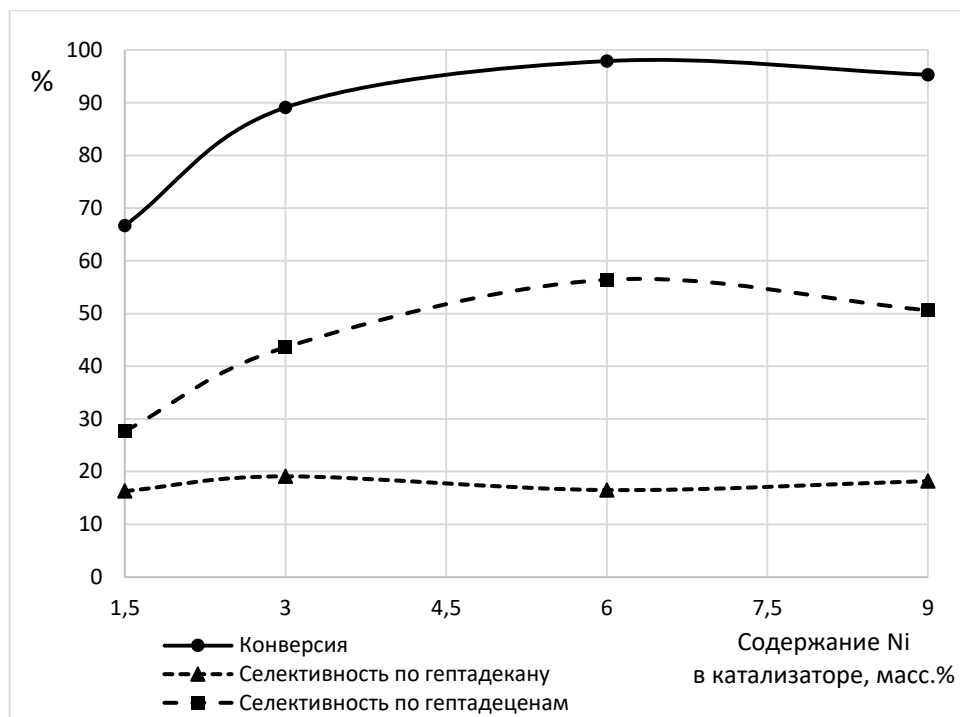


Рис. 1. Зависимость степени превращения сырья и селективности по продуктам от содержания металла в катализаторе при постоянной загрузке катализатора 0.5 г.

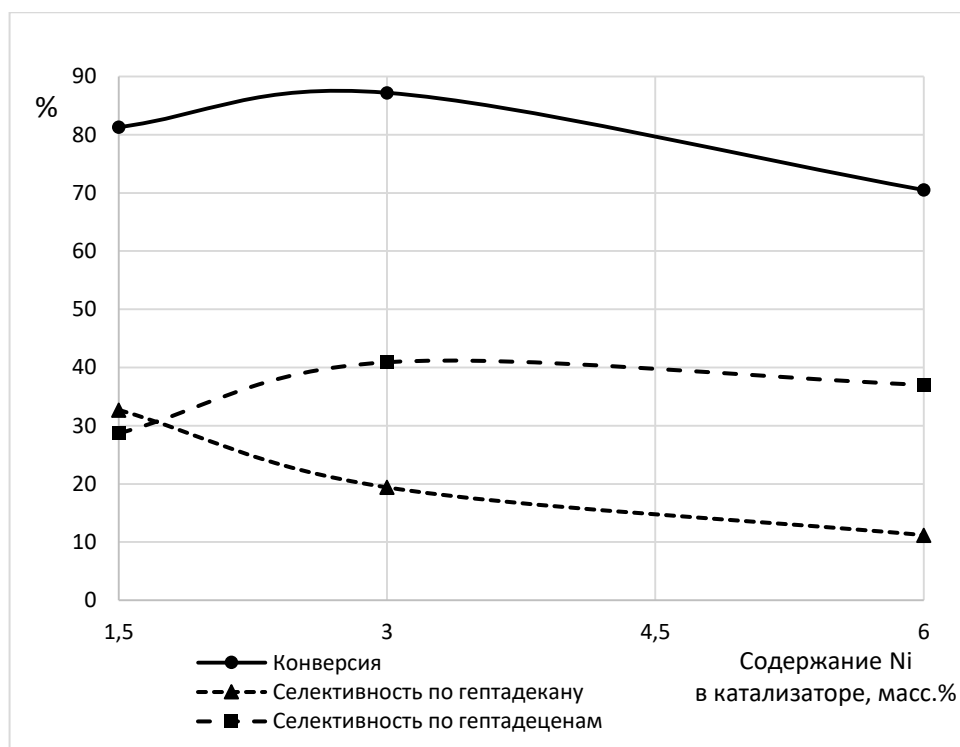


Рис. 2. Зависимость степени превращения сырья и селективности по продуктам от содержания металла в катализаторе (количество металла и носителя в реакционной смеси постоянно).

Кроме того, изучили зависимость показателей работы катализатора с содержанием Ni 6 % в зависимости от температуры восстановления (рисунок 3) Восстановление катализатора проводили в течение 3 часов.

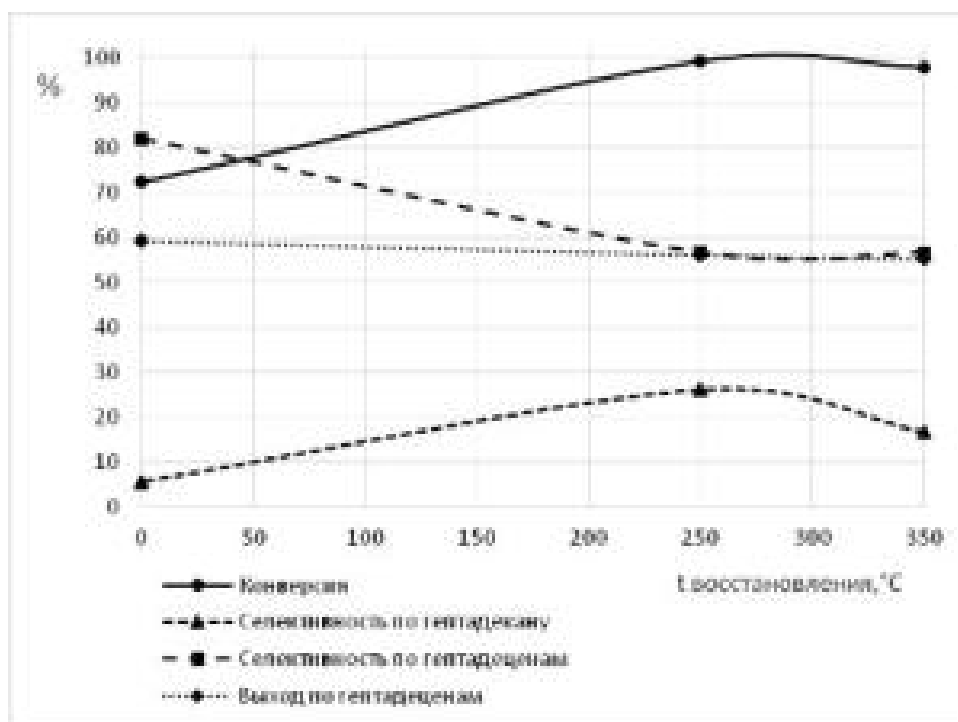


Рис. 3. Зависимость степени превращения сырья и селективности по продуктам, а также выхода по гептадецанам от температуры восстановления катализатора. Точка 0°С соответствует катализатору, не подвергавшемуся предварительному восстановлению

Характер зависимости показывает, что при снижении температуры восстановления катализатора с 350 до 250°С происходит увеличение селективности по гептадецанам и снижение – по гептадекану, что может быть связано с увеличением доли остаточной серы в катализаторе и уменьшением размера частиц активного компонента из-за снижения температуры восстановления.

Литература

1. Bergamaski K., Pinheiro A. L. N., Teixeira-Neto E., Nart F. C. Nanoparticle Size Effects on Methanol Electrochemical Oxidation on Carbon Supported Platinum Catalysts // J. Phys. Chem. B 2006, N. 110, P. 19271-19279.

2. Wilson O. M., Knecht M. R., Garcia-Martinez J. C., Crooks R. M. Effect of Pd Nanoparticle Size on the Catalytic Hydrogenation of Allyl Alcohol // *J. Am. Chem. Soc.* 2006, N. 128, P. 4510-4511.
3. Zhou W. P., Lewera A., Larsen R., Masel R. I., Bagus P. S., Wieckowski A. Size Effects in Electronic and Catalytic Properties of Unsupported Palladium Nanoparticles in Electrooxidation of Formic Acid // *J. Phys. Chem. B* 2006, N. 110, P. 13393-13398.
4. Reske R., Mistry H., Behafarid F., Cuenya B. R., Strasser P. Particle Size Effects in the Catalytic Electroreduction of CO₂ on Cu Nanoparticles // *J. Am. Chem. Soc.* 2014, No. 136, P. 6978–6986.
5. Cuenya B. R. Synthesis and catalytic properties of metal nanoparticles: Size, shape, support, composition, and oxidation state effects // *Thin Solid Films* 2010, N. 518, P. 3127–3150.
6. Кузнецов П.С. Каталитическая деоксигенация жирных кислот, получаемых из масел и жиров, в высшие олефины // дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04, Москва, 2017.
7. Hanawalt J.D., Rinn H.W., Frevel L.K. Chemical analysis by X-Ray diffraction. Classification and Use of X-Ray Diffraction patterns // *Ind. Eng. Chem.* 1938, V. 10, N.9, P 457-512.

**РАЗРАБОТКА КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ МЕЗОПОРИСТЫХ
МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ГИДРООБЛАГОРАЖИВАНИЯ БИО-НЕФТИ**
Ролдугина Е.А.¹, Шаяхметов Н.Н.¹, Максимов А.Л.^{1,2}, Караханов Э.А.¹
**DEVELOPMENT OF CATALYSTS BASED ON MESOPOROUS MATERIALS FOR
HYDROTREATING OF PYROLYSIS BIO-OIL**

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

E-mail: rolduginakate@mail.ru

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

Частичная замена нефти на возобновляемые ресурсы при производстве высококачественного транспортного топлива является актуальной темой многих экологических, химических и технологических исследований [1]. Биомасса (остаток сельского и лесного хозяйства) является одним из перспективных видов возобновляемого сырья, а получаемая из нее путем быстрого пиролиза био-нефть может быть использована в производстве био-топлива. Из-за большого содержания кислорода, придающего био-нефти свойства (высокая вязкость и кислотность, несмешиваемость с углеводородами, высокая коррозионность), затрудняющие ее внедрение в промышленность, био-нефть непригодна для прямого использования в качестве моторного топлива, поэтому требуется её дальнейшая переработка. Представляющей интерес технологией повышения качества био-нефти является процесс каталитического гидрооблагораживания (гидродеоксигенации, ГДО) [2].

Вследствие специфического состава био-нефти, в частности большого содержания воды и ароматических кислородсодержащих соединений, катализатор гидрооблагораживания должен содержать гидрирующие и деоксигенирующие активные центры [3]. В данной работе в качестве деоксигенирующего (кислотного) агента предлагается использовать структурированные мезопористые материалы на основе оксидов алюминия, циркония и титана, модифицированных оксидом кремния, обладающие различными кислотными и текстурными характеристиками. В работе разработаны методики синтеза моно- и биметаллических катализаторов, содержащих нано-частицы Ru и Pt-Pd в качестве гидрирующих компонентов. Полученные катализаторы охарактеризованы комплексом физико-химических методов анализа.

Наличие в био-нефти большого количества воды и органических низкомолекулярных кислот и спиртов (~45%) существенно влияет на процесс гидрирования и может снижать активность катализаторов гидрооблагораживания [4]. Поэтому полученные катализаторы были протестированы в гидродеоксигенации модельных соединений био-нефти (гваякола, анизол, ванилина, метоксибензилового спирта) в присутствии воды, метанола и уксусной кислоты. Эксперименты проводили

при соотношении субстрат/растворитель 1:1, температуре 200°C и начальном давлении 50 атм. Состав продуктов определяли методами ГЖХ и хроматомасс-спектрометрии. Основными продуктами гидродеоксигенации модельных соединений в указанных условиях являлись циклогексаны, бензолы и фенолы различного строения. Активность катализаторов при замене растворителя снижалась в следующем порядке: вода > метанол > уксусная кислота.

На катализаторах на основе мезопористых алюмосиликатов Ru/Al-HMS (Si/Al = 10), проявивших наибольшую активность в гидродеоксигенации модельных соединений, были проведены предварительные эксперименты по гидрооблагораживанию реальной био-нефти (Таблица 1).

Таблица 1. Результаты по гидрооблагораживанию био-нефти на Ru/Al-HMS катализаторе

| | Био-нефть | ГДО био-нефть (органическая фракция) |
|---------------------------|-----------|--------------------------------------|
| рН | 3.2 | 6.6 |
| Содержание воды (мас.%) | 22.67 | 3.45 |
| Элементный состав (мас.%) | | |
| Н | 9.5 | 33.0 |
| О | 40.3 | 33.8 |
| С | 50.1 | 53.2 |
| N | 0.2 | - |

Условия: 0.25 г кат-ра, содержание металла в кат-ре 1 мас.%, 4 мл сырья, 250°C, 5 МПа, 4 ч.

После гидрооблагораживания атомное отношение Н/С увеличивалось от 1.66 до 2.10, что свидетельствовало о повышении качества био-нефти, однако содержание кислорода оставалось на достаточно высоком уровне – 33.8 мас.%.

Разрабатываемые системы на основе упорядоченных мезопористых материалов с нанесенными на них с высокой степенью дисперсности нано-частицами металлов, проявили высокую активность в гидрооблагораживании био-нефти, которое сопровождается своими специфическими особенностями, такими как высокое содержание воды и полярных соединений, быстрая полимеризация, а также снижение доли жидкого продукта вследствие газо- и коксообразования [1]. Разработка катализатора с активным гидрирующим компонентом, обладающего развитой площадью поверхности, оптимальной кислотностью и высокой стабильностью, может помочь решить проблему получения качественного топлива из био-нефти.

Литература

1. Talmadge M.S., Baldwin R.M., Bidy M.J. et al. *Green Chemistry*. 2014. Vol. 16. P. 407.
2. Mortensen P.M., Grunwaldt J.-D., Jensen P.A. et al. *Applied Catalysis A: General*. 2011. Vol. 407. P. 1.
3. Robinson A.M., Hensley J.E., Medlin J.W. *ACS Catalysis*. 2016. Vol. 6(8). P. 5026.
4. Feng G., Liu Z., Chena P., Lou H. *RSC Advances*. 2014. Vol. 4. P. 49924.

СЕКЦИЯ V.

**ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ
ПОЛУЧЕНИЯ СМАЗОЧНЫХ
МАТЕРИАЛОВ И ПРИСАДОК**

ПОЛУЧЕНИЕ БЕЛЫХ МАСЕЛ ИЗ ПРОДУКТОВ ГИДРОКРЕКИНГА
Пиголева И.В.¹, Шабалина Т.Н.², Заглядова С.В.¹, Китова М.В.¹
PRODUCTION OF WHITE OILS FROM HYDROCRACKING PRODUCTS

¹ ООО «РН-ЦИР», Москва

E-mail: pigolevaiv@rn-rdc.ru

² Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Москва

Согласно программе развития нефтепереработки в России намечено широкое освоение новых технологических процессов, большую роль среди которых будут выполнять процессы гидрокрекинга вакуумного газойля, обеспечивающие глубокую переработку любого типа сырья и позволяющие получать нефтепродукты высокого уровня качества. Продукты гидрокрекинга представляют собой смесь с преобладанием парафино-нафтеновых углеводородов, небольшим содержанием ароматических соединений и практическим отсутствием гетероатомных углеводородов, что делает их ценным сырьем для получения масел высокого качества [1].

Белые масла составляют особую категорию масел, характеризующихся наиболее глубокой степенью очистки от ароматических соединений, и имеют весьма обширные области применения, включающие производство парфюмерно-косметических изделий, медицину и ветеринарию, синтез и переработку полимеров, текстильных материалов, упаковку продуктов питания и др. В то время как зарубежные нефтяные компании производят белые масла с использованием гидрокаталитических процессов, отечественное производство представлено предприятиями, специализирующимися на производстве медицинских субстанций и выпускающими вазелиновые масла по устаревшей технологии сернокислотной очистки. Таким образом, разработка гидрокаталитической технологии по получению высококачественных белых масел позволит вырабатывать масла, конкурентоспособные с маслами зарубежных производителей. Являясь малотоннажным производством, выпуск белых масел целесообразно осуществлять на имеющихся или вновь строящихся мощностях по производству базовых масел с применением гидрокаталитических процессов, в первую очередь, гидрокрекинга.

Целью данной работы является исследование возможности получения масел, отвечающих требованиям на белые масла, из продуктов гидрокрекинга двух типов. Основные физико-химические свойства сырья – продуктов гидрокрекинга (ПГК) – представлены в табл. 1.

Таблица 1. Физико-химические характеристики продуктов гидрокрекинга

| № | Наименование показателя | Метод определения | ПГК №1 | ПГК №2 |
|---|--|----------------------------|-------------|-------------|
| 1 | Плотность при 20°C, г/см ³ | ASTM D 1298 | 0,8415 | 0,8412 |
| 2 | Вязкость кинематическая при 40°C, мм ² /с | ASTM D 445 | 8,144 | 16,82 |
| 3 | Показатель преломления при 20°C | ASTM D 1218 | 1,4635 | 1,4680 |
| 4 | Температура застывания, °C | ГОСТ 20287-91 (Метод Б) | плюс 6 | плюс 36 |
| 5 | Температура вспышки, °C | ASTM D 92 | 150 | 200 |
| 6 | Содержание общей серы, % масс. | ASTM D 4294 | 0,0001 | 0,0003 |
| 7 | Содержание ароматических углеводородов, % масс. | ASTM D7419 | 0,08 | 4,3 |
| 8 | Распределение углерода по структурам, %: парафиновые/нафтеновые/ароматические | ASTM D 2140 | 64,7/35,3/0 | 70,5/29,5/0 |
| 9 | Фракционный состав, температура, °C: - начала кипения - конца кипения | ASTM D2887 | 210 494 | 282 538 |

Оба типа сырья характеризуются практически полным отсутствием сернистых соединений, высоким содержанием насыщенных углеводородов. Более вязкий ПГК №2 в отличие от ПГК №1 характеризуется большим содержанием парафиновых углеводородов и утяжеленным фракционным составом. В ПГК №2 содержание ароматических углеводородов составляет 4,3 % масс. против незначительного количества 0,08 % масс. в ПГК №1. Кроме того, оба продукта не выдерживают основные испытания на белые масла [2 – 4], такие как, цвет по шкале Сейболта, проба на присутствие органических примесей (ASTM D565) и испытание при УФ-поглощении (ASTM D2269), что свидетельствует о содержании полициклических ароматических углеводородов и органических примесей, присутствие которых недопустимо в белых маслах. Также следует отметить неудовлетворительные для белых масел значения температуры застывания. Получение белых масел из выбранного сырья требует проведения процессов доочистки, а также улучшения низкотемпературных характеристик, в связи с чем в качестве основных процессов выбраны гидроизомеризация и гидрирование.

Установлено, гидроизомеризация ПГК №1 с использованием алюмоплатинового цеолитсодержащего катализатора в диапазоне температур 240-260°C, давлении 4 МПа, объемной скорости подачи сырья (ω) 1ч⁻¹, соотношении водород:сырье=1000 нл/л позволяет получить продукт с приемлемой температурой застывания (-45°÷-24°C), однако продукты данного процесса не выдерживают пробу на присутствие органических примесей и УФ-испытание. Для достижения требуемого уровня качества белых масел

проведена дополнительная стадия гидрирования продукта гидроизомеризации на алюмоплатиновом катализаторе при температуре 150-170°C, давлении 4 МПа, объемной скорости подачи сырья (ω) 1 ч⁻¹, соотношении водород:сырье=1000:1 нл/л, что позволило получить образец масла, соответствующий требованиям по качеству на белые масла.

Гидроизомеризацией ПГК №2 в присутствии алюмоплатинового цеолитсодержащего катализатора при давлении 4 МПа, объемной скорости подачи сырья (ω) 0,5÷1 ч⁻¹, соотношении водород:сырье =1000 нл/л в диапазоне температур 300-320°C достигнуты значения температуры застывания образцов масел в интервале -41°÷-19°C, в то время как содержание ароматических углеводородов снижено только до 1,5 % масс. и, как следствие, испытание на присутствие органических примесей и УФ-поглощение показало отрицательные результаты. Доочистку гидрированием проводили в присутствии алюмоплатинового катализатора в диапазоне температур 150-240°C, давлении 4 МПа, объемной скорости подачи сырья 1,0 ч⁻¹ и соотношении водород:сырье=1000:1 нл/л.

Таким образом, показана возможность получения белых масел из двух типов продукта гидрокрекинга. Установлено, что производство белых масел из данного сырья при выбранных условиях требует проведения предварительной стадии гидроизомеризации для улучшения низкотемпературных характеристик и последующей доочистки путем гидрирования в присутствии платинового катализатора для удаления остаточных количеств полициклических ароматических углеводородов.

Литература

1. Капустин В.М. Основные проблемы в развитии промышленных гидрокаталитических процессов нефтепереработки России // Тр. научно- технологического симпозиума «Нефтепереработка: катализаторы и гидропроцессы». – Новосибирск. – 2014. – С. 23.
2. FDA 21 CFR 172.878. Food Additives Permitted For Direct Addition to Food for Human Consumption. White mineral oil.
3. Государственная Фармакопея Российской Федерации, XIII издание, том 3. Москва. – 2015. Фармакопейная статья 2.2.0004.15.
4. Lynch T. R. Process Chemistry of Lubricant Base Stocks / T. R. Lynch. - New York: CRC Press, Taylor & Francis Group, 2008. – 369 p.

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТИЛИЗОБУТИЛКЕТОНА В КАЧЕСТВЕ
РАСТВОРИТЕЛЯ ДЛЯ ПРОЦЕССА ДЕПАРАФИНИЗАЦИИ РАФИНАТОВ
СЕЛЕКТИВНОЙ ОЧИСТКИ**

Косарева О.А., Антонов С.А., Заглядова С.В.

**THE USE OF METHYL ISOBUTYL KETONE AS A SOLVENT
FOR DEWAXING OF SOLVENT REFINING RAFFINATES**

ООО «РН-ЦИР», Москва

E-mail: KosarevaOA@rn-rdc.ru

Одним из способов интенсификации процесса сольвентной депарафинизации является поиск и применение новых растворителей. Перспективными растворителями для данного процесса считаются кетоны с числом атомов углерода 5-8, например, метилизобутилкетон (МИБК). Его отличительными особенностями являются возможность использования без добавления ароматического компонента, практически нулевой температурный эффект депарафинизации (ТЭД) и высокая скорость фильтрования [1]. Более того, использование одиночного растворителя упрощает обслуживание установки депарафинизации. К недостаткам МИБК относят дефицитность [2], которую можно устранить путем организации собственного производства данного растворителя. Так, в ООО «РН-ЦИР» разработана технология одностадийного каталитического синтеза МИБК из отечественных компонентов.

Для установления особенностей использования МИБК была проведена серия сравнительных экспериментов по депарафинизации сырья различной вязкости с использованием МИБК и смеси метилэтилкетона (МЭК) и толуола для получения депарафинированных масел с температурой застывания не выше минус 15°C. Условия депарафинизации и основные параметры процесса представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Условия процесса депарафинизации и основные показатели качества депарафинированных масел при использовании различных растворителей

| Растворитель | Тк.о, °С | Кр:с, об. | Рх.п, об. | Тз, °С | ТЭД, °С | W _ф , кг/м ² ·ч | Выход, % мас. |
|---|-------------|--------------|--------------|--------|---------|--|------------------|
| Рафинат средневязкий (КВ при 100°C 6,53 мм ² /с) | | | | | | | |
| МЭК+толуол | -25 | 3,0 | 1,0 | -17 | 8 | 1720 | 79,45 |
| МИБК | -17 | 3,0 | 1,0 | -17 | 0 | 1897 | 83,67 |
| Рафинат маловязкий (КВ при 100°C 4,21 мм ² /с) | | | | | | | |
| МЭК+толуол | -25 | 2,3 | 1,0 | -17 | 8 | 1280 | 84,75 |
| МИБК | -17 | 2,3 | 0,5 | -17 | 0 | 1534 | 85,64 |
| Рафинат остаточный (КВ при 100°C 20,62 мм ² /с) | | | | | | | |
| МЭК+толуол | -20 | 4,5 | 1,8 | -15 | 5 | 896 | 76,52 |
| МИБК | -15 | 5,0 | 1,5 | -15 | 0 | 932 | 80,52 |
| Рафинат маловязкий (КВ при 100°C 4,74 мм ² /с) | | | | | | | |
| МЭК+толуол | -25 | 2,3 | 1,0 | -17 | 8 | 1592 | 85,70 |
| МИБК | -17 | 2,3 | 1,0 | -17 | 0 | 1999 | 89,02 |

Примечание: Тк.о – температура конечного охлаждения; Кр:с – кратность растворителя к сырью; Рх.п – кратность растворителя холодной промывки; Тз – температура застывания депарафинированного масла; W_{ϕ} – скорость фильтрования суспензии; КВ – кинематическая вязкость.

Анализ полученных результатов свидетельствует о преимуществах МИБК как растворителя для процесса депарафинизации: для получения депарафинированных масел с одинаковой температурой застывания при применении МИБК требуется менее глубокое охлаждение (примерно на 5-8°C), что скажется на экономии энергоресурсов, также наблюдается увеличение скорости фильтрования суспензии, что отразится на повышении производительности установки, и повышение выхода депарафинированных масел на 3-4 %.

При использовании МИБК в качестве растворителя процесса сольвентной депарафинизации можно заключить следующее:

- с понижением температуры конечного охлаждения понижается температура застывания депарафинированных масел и их выход;
- при депарафинизации МИБК изменение кратности растворителя к сырью в пределах 1-5:1 не оказывает заметного влияния на температуру застывания депарафинированных масел;
- при увеличении кратности растворителя возрастает скорость фильтрования суспензии, однако при превышении оптимального для каждого сырья значения начинает повышаться температура застывания депарафинированных масел;
- для каждого вида сырья существует оптимальное количество растворителя для промывки лепешки твердых углеводов, превышение данного значения сказывается на повышении температуры застывания депарафинированных масел.

Также необходимо отметить, что в отличие от МЭЖ и толуола, МИБК не входит в список прекурсоров, оборот которых в Российской Федерации ограничен и в отношении которых устанавливаются меры контроля в соответствии с законодательством Российской Федерации и международными договорами Российской Федерации (список IV) (в ред. Постановления Правительства РФ от 02.07.2015 N 665).

Таким образом, в ходе проведенной работы выявлены основные закономерности использования МИБК в качестве растворителя процесса депарафинизации и показаны его технологические преимущества, заключающиеся в экономии энергоресурсов для

выработки масел с заданной температурой застывания, упрощении обслуживания установки депарафинизации за счет применения одиночного растворителя, повышении выхода депарафинированных масел и увеличении производительности установки.

Литература

1. Казакова Л.П., Крейн С.Э. Физико-химические основы производства нефтяных масел. М.: Химия, 1978. 320 с.
2. Переверзев А.Н., Богданов Н.Ф., Рощин Ю.Н. Производство парафинов. М.: Химия, 1973. 224 с.

ИССЛЕДОВАНИЯ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ СТАБИЛЬНОСТИ ГИДРАВЛИЧЕСКИХ МАСЕЛ

Петров Л.В.¹, Психа Б.Л.¹, Тыщенко В.А.², Шейкина Н.А.², Куликова И.А.²,
Гаврилова И.А.²

THE STUDY OF OXIDATIVE STABILITY OF HYDRAULIC OILS

¹ *Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка*

E-mail: psi@icp.ac.ru

² *Средневолжский НИИ по нефтепереработке, Новокуйбышевск*

В качестве гидравлических жидкостей в системах управления ракетно-космической техники применяют минеральные маловязкие масла, основным требованием к которым является продолжительность ресурса работы. Для обеспечения этого требования гидравлические масла должны обладать рядом важных характеристик, в частности, высокой термоокислительной стабильностью. Гидравлическое масло получают добавлением в специальную углеводородную основу антиокислительной присадки. Таким образом, качество масла зависит как от окислительной стабильности этой основы, так и от эффективности действия антиокислительной присадки.

В [1-4] была разработана методика исследования механизма окисления углеводородных основ гидравлических масел и механизма ингибирующего действия антиокислительных присадок в них.

Изучен механизм окисления новой углеводородной основы масла МГ-7-Б. При 120, 130, 140°C идентифицированы ключевые реакции в механизме окисления, определены численные значения и энергии активации кинетических параметров. Получена математическая модель процесса окисления, которая количественно описывает экспериментальные кривые поглощения кислорода и накопления гидропероксидов и может служить основой для количественного изучения механизма действия ингибиторов в масле МГ-7-Б.

Детально исследован механизм тормозящего действия двух антиоксидантов – дифениламина и ионола. В механизме обоих антиоксидантов идентифицированы ключевые реакции и определены соответствующие кинетические параметры. Полученная математическая модель процесса количественно описывает кинетические кривые поглощения кислорода в процессе авто- и инициированного окисления гидравлического масла МГ-7-Б в широком диапазоне изменения начальных условий (концентрации антиоксиданта, скорости инициирования, содержания гидропероксидов в образце).

Таким образом, в результате проведенной работы были заложены теоретические основы прогнозирования окислительной стабильности гидравлических масел. Для

разработки методов практического прогнозирования необходимо было установить связь между данными по окислительной стабильности, полученными в лабораторных условиях, и результатами стандартных испытаний качества масел, в частности, – ускоренных климатических испытаний (УКИ), которые имитируют различные условия и сроки хранения масел (15, 20, 25, 30, 35, 40 лет). Сущность УКИ заключается в выдерживании металлической пластинки в испытуемом продукте при температуре 70°C. В качестве металлов используются сталь, алюминиевые и медные сплавы. В ходе УКИ фиксируется изменение внешнего вида пластинки, характеризующего коррозионное воздействие масла на металл, а также определяются характеристики качества гидравлических масел.

Были выработаны основные показатели, характеризующие окислительную стабильность образцов гидравлического масла, прошедших ускоренные климатические испытания. Такими показателями являются [5]:

- 1). Концентрация гидропероксидов, накопившихся в образце в процессе УКИ.
- 2). Остаточная концентрация ингибитора – дифениламина в образце после УКИ.
- 3). Кинетические закономерности окисления образцов масел, прошедших ускоренные климатические испытания. Кинетические кривые поглощения кислорода являются суммарным показателем, который в целом характеризует окислительную стабильность исследуемых образцов и позволяет сравнивать их между собой.

В соответствии с разработанной методикой проведено исследование окислительной стабильности масла МГ-7-Б (образец 2015 года) в процессе ускоренных климатических испытаний. Испытания проведены в присутствии следующих металлов: сталь СТ45, алюминиевый сплав Д16 и медный сплав ЛС59.

Методом йодометрического титрования определены концентрации гидропероксидов, накопившихся в образце в процессе ускоренных климатических испытаний. В качестве примера на рис. 1 приведена соответствующая зависимость для образца масла в присутствии Д16. В образцах масла в присутствии СТ45 и Д16 после проведенных испытаний содержание гидропероксидов $[ROOH] \sim 10^{-3}$ моль/л, что приводит к некоторому уменьшению их окислительной стабильности. В образце масла в присутствии ЛС59, в отличие от образцов масла со СТ45 и с Д16, после всех проведенных испытаний наличия гидропероксидов практически не наблюдается.

Результаты хроматографического определения концентрации дифениламина в исследованных образцах показывают, что в ходе ускоренных климатических испытаний содержание дифениламина в образцах постепенно уменьшается (рис. 2). После УКИ-40

концентрация дифениламина в образце масла в присутствии СТ-45 снизилась на 30%, а в образцах масла с Д16 и с ЛС-59 – на 20%. Это привело к уменьшению окислительной стабильности образцов, в наибольшей степени – для образца масла со СТ45, и в наименьшей – с ЛС-59.

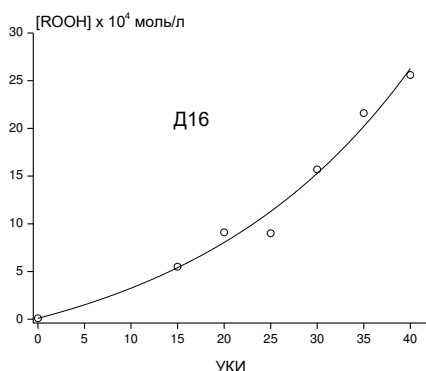


Рис. 1. Накопление гидропероксидов ROOH в гидравлическом масле МГ-7-Б в ходе ускоренных климатических испытаний в присутствии металла Д16.

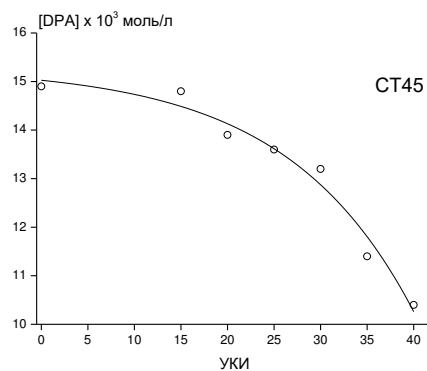


Рис. 2. Расходование дифениламина DPA в гидравлическом масле МГ-7-Б в ходе ускоренных климатических испытаний в присутствии металла СТ45.

Зависимость количества кислорода, поглощенного в процессе окисления, от времени измеряли на высокочувствительной дифференциальной манометрической установке [6] в определенных, строго заданных условиях: температура 140°C, инициированное окисление (инициатор – дикумилпероксид) при скоростях инициирования $W_i = (2, 4, 6) \cdot 10^{-6}$ моль/л·с.

Проведено сравнение окислительной стабильности образцов масла, прошедших ускоренные климатические испытания, между собой и сопоставление с исходным образцом (рис 3). Видно, что окислительная стабильность образцов убывает с увеличением продолжительности испытаний. В наибольшей степени это характерно для образца масла в присутствии СТ45, а в наименьшей – в присутствии ЛС-59, окисление которого после всех проведенных испытаний мало отличается от окисления исходного образца. Причиной этого может служить способность латуни разлагать гидропероксиды, причем на молекулярные продукты, а концентрация дифениламина в масле остается еще достаточно большой. В результате, окислительная стабильность образца масла в присутствии ЛС59 изменилась незначительно.

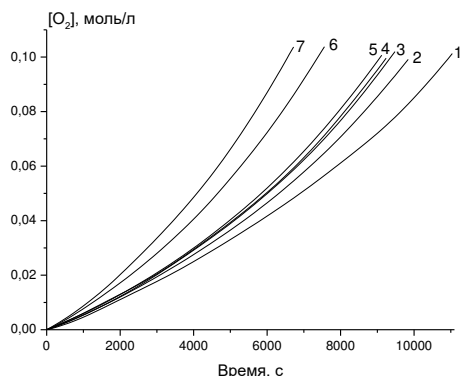


Рис. 3. Кинетические кривые поглощения кислорода при 140°C в иницированном окислении исходного образца (1) гидравлического масла МГ-7-Б и после УКИ 15, 20, 25, 30, 35, 40 (2 – 7) в присутствии металла СТ45. Скорость иницирования $W_i = 4 \cdot 10^{-6}$ моль/(л·с).

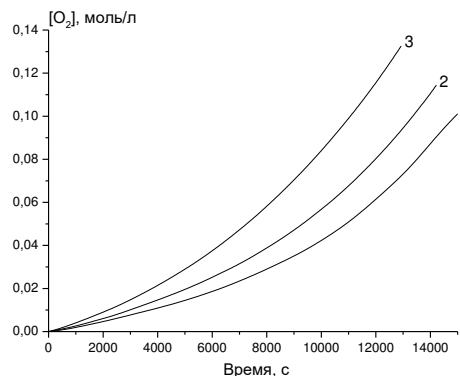


Рис. 4. Кинетические кривые поглощения кислорода при 140°C в иницированном окислении образцов гидравлических масел после УКИ-25 в присутствии металла ЛС59: 1 – МГ-7-Б (2015 г.), 2 – масло РМ (2005 г.), 3 – МГ-7-Б (2005 г.). Скорость иницирования $W_i = 2 \cdot 10^{-6}$ моль/(л·с).

Проведено сравнение окислительной стабильности исследованного масла МГ-7-Б (2015 г.) с ранее изученным образцом МГ-7-Б (2005 г.) и маслом РМ, которое использовалось в качестве эталона сравнения (результат исследования 2005 г.). Данные представлены на рис. 4 и в таблицах 1 и 2.

Таблица 1. Содержание гидропероксидов в гидравлических маслах после ускоренных климатических испытаний

| Гидравл. масло | Образец | | | | |
|--|---------------------|--------|----------------------|----------------------|----------------------|
| | Исходный | УКИ | СТ45 | Д16 | ЛС59 |
| Концентрация гидропероксидов $[ROOH]_0$, (моль/л) | | | | | |
| МГ-7-Б (2015) | $\sim 10^{-5}$ | УКИ-15 | $0.37 \cdot 10^{-3}$ | $0.55 \cdot 10^{-3}$ | $\sim 10^{-5}$ |
| | | УКИ-25 | $0.73 \cdot 10^{-3}$ | $0.90 \cdot 10^{-3}$ | $\sim 10^{-5}$ |
| | | УКИ-35 | $2.05 \cdot 10^{-3}$ | $2.16 \cdot 10^{-3}$ | $5 \cdot 10^{-5}$ |
| РМ (2005) | $< 5 \cdot 10^{-5}$ | УКИ-15 | $1.8 \cdot 10^{-3}$ | $1.9 \cdot 10^{-3}$ | $1.3 \cdot 10^{-3}$ |
| | | УКИ-25 | $2.2 \cdot 10^{-3}$ | $3.2 \cdot 10^{-3}$ | $0.66 \cdot 10^{-3}$ |
| | | УКИ-35 | $8.7 \cdot 10^{-3}$ | $3.2 \cdot 10^{-3}$ | $0.35 \cdot 10^{-3}$ |
| МГ-7-Б (2005) | $< 5 \cdot 10^{-5}$ | УКИ-15 | $6.0 \cdot 10^{-3}$ | $25.0 \cdot 10^{-3}$ | $21.0 \cdot 10^{-3}$ |
| | | УКИ-25 | $18.1 \cdot 10^{-3}$ | $17.1 \cdot 10^{-3}$ | $4.4 \cdot 10^{-3}$ |
| | | УКИ-35 | $3.4 \cdot 10^{-3}$ | $4.6 \cdot 10^{-3}$ | $3.2 \cdot 10^{-3}$ |

Таблица 2. Содержание дифениламина в гидравлических маслах после ускоренных климатических испытаний

| Гидравл. Масло | Образец | | | | |
|---|-----------------------|--------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| | Исходный | УКИ | СТ45 | Д16 | ЛС59 |
| Концентрация дифениламина [ДФА] ₀ , (моль/л) | | | | | |
| МГ-7-Б (2015) | 1.49·10 ⁻² | УКИ-15 | 1.48·10 ⁻² | 1.46·10 ⁻² | 1.42·10 ⁻² |
| | | УКИ-25 | 1.36·10 ⁻² | 1.24·10 ⁻² | 1.25·10 ⁻² |
| | | УКИ-35 | 1.14·10 ⁻² | 1.21·10 ⁻² | 1.21·10 ⁻² |
| PM (2005) | 1.50·10 ⁻² | УКИ-15 | 1.40·10 ⁻² | 1.43·10 ⁻² | 1.33·10 ⁻² |
| | | УКИ-25 | 1.35·10 ⁻² | 1.35·10 ⁻² | 1.29·10 ⁻² |
| | | УКИ-35 | 1.25·10 ⁻² | 1.32·10 ⁻² | 1.26·10 ⁻² |
| МГ-7-Б (2005) | 1.51·10 ⁻² | УКИ-15 | 1.44·10 ⁻² | 1.40·10 ⁻² | 1.05·10 ⁻² |
| | | УКИ-25 | 1.08·10 ⁻² | 1.04·10 ⁻² | 0.82·10 ⁻² |
| | | УКИ-35 | 0.81·10 ⁻² | 0.81·10 ⁻² | 0.85·10 ⁻² |

Результаты сравнения показывают, что по окислительной стабильности исследованное масло МГ-7-Б (2015 г.) превосходит образец МГ-7-Б (2005 г.) и сопоставимо с эталонным гидравлическим маслом PM.

Работа выполнена по теме государственного задания (№ гос. регистрации 01201361859) и за счет средств договора между ИПХФ РАН и СвНИИ НП № 621/16/17061 от 30.11.2016.

Литература

1. Тыщенко В.А., Психа Б.Л., Харитонов В.В., Шабалина Т.Н., Шейкина Н.А. // Нефтехимия. 2003. Т. 43. № 5. С. 366 – 372.
2. Шейкина Н.А., Петров Л.В., Психа Б.Л., Харитонов В.В., Тыщенко В.А., Шабалина Т.Н. // Нефтехимия. 2004. Т. 44. № 4. С. 284 – 288.
3. Шейкина Н.А., Петров Л.В., Психа Б.Л., Харитонов В.В., Тыщенко В.А., Шабалина Т.Н. // Нефтехимия. 2005. Т. 45. № 4. С. 310 – 314.
4. Шейкина Н.А., Петров Л.В., Психа Б.Л., Харитонов В.В., Тыщенко В.А., Шабалина Т.Н. // Нефтехимия. 2006. Т. 46. № 1. С. 37 – 43.
5. Петров Л.В., Психа Б.Л., Соляников В.М., Харитонов В.В., Тыщенко В.А., Шейкина Н.А. // Высокие технологии, исследования, образование, экономика. Санкт-Петербургский политехнический университет. 2012. Т.1. С. 132-135.
6. Харитонов В.В., Станиловский А.И., Житенев Б.Н. Установка для измерения скорости химических реакций. // А.с. 582481 СССР // Б.И. 1977. № 44.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ТРИБОЛОГИЧЕСКОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ
КОМПОЗИЦИЙ БЕЗЗОЛЬНЫХ ДИТИОФОСФАТОВ И ДИТИОКАРБАМАТОВ
В СРЕДЕ УГЛЕВОДОРОДНОГО МАСЛА**

Золотов В.А., Селезнев М.В., Матвеев П.В.

**THE TRIBOLOGICAL STUDY OF THE EFFECTIVENESS OF THE COMPOSITIONS
ASHLESS DITHIOPHOSPHATES AND DITHIOCARBAMATES
IN THE ENVIRONMENT OF HYDROCARBON OIL**

ФАУ «25 ГосНИИ химмотологии Минобороны России», Москва

E-mail:pavelmatveev04@gmail.com

Для снижения уровня выбросов вредных веществ в конструкциях ДВС предусматривается применение систем рециркуляции отработанных газов, сажевых фильтров и каталитических (селективных) нейтрализаторов, что в целом отвечает требованиям экологических категорий *Euro-X*. Указанное оборудование является чувствительным к повышенному содержанию атомов металлов, приводящих к образованию сульфатной золы, фосфора и серы в моторных маслах [1,2]. Современные отечественные масла лишь частично отвечают указанным требованиям вследствие использования в их составах присадок, содержащих цинковую соль дитиофосфорной кислоты. Поэтому исследования, направленные на изучение трибологической активности соединений в составе пакетов присадок, не только не содержащих металл, но и фосфора, являются актуальными [3]. При этом недостаточно изучена трибологическая эффективность композиций, сочетающих беззольные дитиофосфаты и дитиокарбаминовые соединения в среде углеводородного масла, а именно динамика изменения противоизносных и антифрикционных свойств этих композиций в результате их высокотемпературного каталитического окисления.

В табл. 1 и 2 и на рис. 1 и 2 представлены результаты оценки противоизносных и антифрикционных свойств исходных и окисленных композиций смазочного масла, состоящих из основы - поли- α -олефинового масла (*PAO-4*), беззольных дитиофосфатов, включающих в вариантах состава композиций аминные соли диалкилдитиофосфорной (АДТФ) или диалкилфенилдитиофосфорной кислоты (ВНИИ НП-715), метилен-бис-дибутилдитиокарбамат (*DTC*) и детергенты - среднещелочной нефтяной сульфонат кальция (С-150) и сверхщелочной синтетический сульфонат кальция (ССК-400).

Высокотемпературное окисление испытуемых композиций проводилось на установке, состоящей из нагревательного блока и системы подачи воздуха в следующих условиях: расход воздуха, барботируемого через объем испытуемых композиций, составил 300 мл/мин, температура – 180 °С, продолжительность окисления - 20 ч. Окисление проводили с добавлением в испытуемые образцы промотора окисления -

нафтената меди $(RCOO)_2Cu$ в концентрации 0,1 % об. [4].

Табл. 1 Трибологические характеристики исходных композиций масла

| Трибологические характеристики | Состав исследуемых композиций на основе <i>РАО-4</i> | | | | | | |
|---|--|--------------------------------------|-------------------------------|--|--|---|---|
| | Исходное масло | 0,5 % ВНИИ НП-715 + 0,5 % <i>DTC</i> | 0,5 % АДТФ + 0,5 % <i>DTC</i> | 0,5 % ВНИИ НП-715 + 2,4 % ССК-400 + 0,5 % <i>DTC</i> | 0,5 % ВНИИ НП-715 + 7,4 % С-150 + 0,5 % <i>DTC</i> | 0,5 % АДТФ + 2,4 % ССК-400 + 0,5 % <i>DTC</i> | 0,5 % АДТФ + 7,4 % С-150 + 0,5 % <i>DTC</i> |
| Средний диаметр пятна износа шарика ($d_{ш}$), мм | 0,785 | 0,732 | 0,677 | 0,715 | 0,654 | 0,567 | 0,649 |
| Объем износа шарика ($W_{V,шар}$), 10^3 мкм ³ | 1781 | 1482 | 924 | 1451 | 856 | 318 | 754 |
| Объем износа пластинки ($W_{V,пласт}$), 10^3 мкм ³ | 3495 | 2750 | 2687 | 2550 | 2258 | 1956 | 2149 |

Табл. 2 Трибологические характеристики окисленных (20 ч) композиций масла

| Трибологические характеристики | Состав исследуемых композиций на основе <i>РАО-4</i> | | | | | | |
|---|--|-------------------------------------|-----------------------------|--|---|---|---|
| | Исходное масло | 0,5 % ВНИИ НП-715 + 0,5% <i>DTC</i> | 0,5% АДТФ + 0,5% <i>DTC</i> | 0,5 % ВНИИ НП-715 + 2,4 % ССК-400 + 0,5 % <i>DTC</i> | 0,5% ВНИИ НП-715 + 7,4 % С-150 + 0,5 % <i>DTC</i> | 0,5 % АДТФ + 2,4 % ССК-400 + 0,5 % <i>DTC</i> | 0,5 % АДТФ + 7,4 % С-150 + 0,5 % <i>DTC</i> |
| Средний диаметр пятна износа шарика ($d_{ш}$), мм | 0,922 | 0,717 | 0,706 | 0,698 | 0,575 | 0,498 | 0,559 |
| Объем износа шарика ($W_{V,шар}$), 10^3 мкм ³ | 4330 | 1338 | 1312 | 1236 | 473 | 114 | 258 |
| Объем износа пластинки ($W_{V,пласт}$), 10^3 мкм ³ | 3594 | 2633 | 2262 | 2382 | 1799 | 1798 | 2096 |

Трибологические характеристики смазочного масла оценивали на универсальном трибометре *UMT-3* («Bruker», США) с использованием изготовленной из стали ШХ-15 пары трения «плоскость пластины - шарик». Условия испытаний были следующими: длина хода пластины – 1 мм, частота осцилляций пластины – 50 Гц, диаметр шарика – 12,7 мм, нормальная нагрузка – 175 Н, температура нагрева масла – 80 °С, продолжительность нагрева масла – 90 мин, продолжительность испытаний – 120 мин. Шероховатость поверхности пластины составляла 0,14 мкм, нагрузка на шарик в процессе теста поддерживалась постоянной. Дрейф нулевой линии датчика нагрузки ΔF_z за время опыта принят величиной постоянной. Критериями противоизносных и антифрикционных свойств исследуемых

композиций служили величины линейного ($d_{ли}$) и объёмного ($W_{V,шар}$, $W_{V,пласт}$) износа используемой пары трения, а также коэффициент трения (COF) [5].

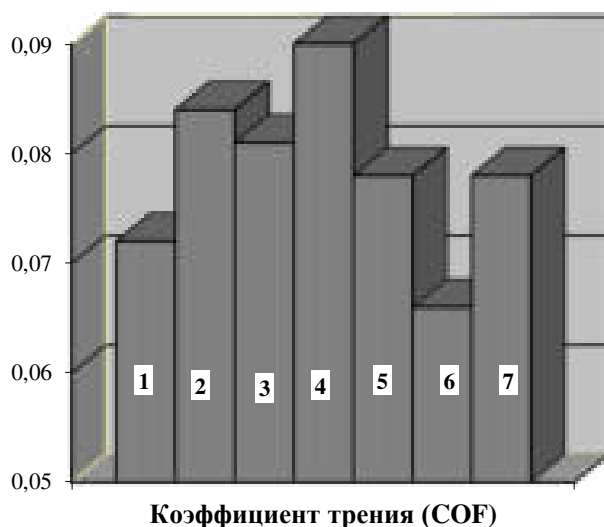


Рис. 1 Антифрикционные свойства исходных композиций смазочного масла
 1- PAO-4; 2 - PAO-4 + ВНИИ НП-715 + DTC; 3 - PAO-4 + АДТФ + DTC; 4 - PAO-4 + ВНИИ НП-715 + ССК-400 + DTC; 5 - PAO-4 + ВНИИ НП-715 + С-150 + DTC; 6 - PAO-4 + АДТФ + ССК-400 + DTC; 7 - PAO-4 + АДТФ + С-150 + DTC

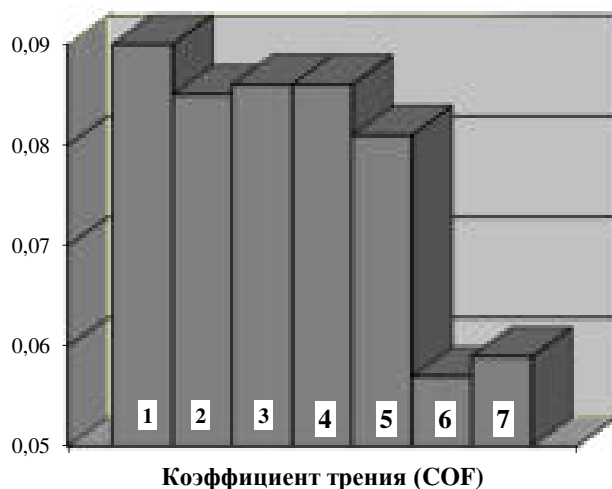


Рис. 2 Антифрикционные свойства окисленных (20 ч) композиций смазочного масла
 1- PAO-4; 2 - PAO-4 + ВНИИ НП-715 + DTC; 3 - PAO-4 + АДТФ + DTC; 4 - PAO-4 + ВНИИ НП-715 + ССК-400 + DTC; 5 - PAO-4 + ВНИИ НП-715 + С-150 + DTC; 6 - PAO-4 + АДТФ + ССК-400 + DTC; 7 - PAO-4 + АДТФ + С-150 + DTC

По результатам исследований установлено, что трибологическая эффективность смеси поли- α -олефинового масла в сочетании с аминной солью диалкилдитиофосфорной кислоты с метилен-бис-дибутилдителиокарбаматом заметно повышается с вовлечением в

состав композиции сверхщелочного синтетического сульфоната кальция в сравнении с эффективностью той же композиции, но в присутствии аминной соли диалкилфенилдитиофосфорной кислоты. Трибологическая активность указанной композиции связана с синергизмом действия *DTC* и АДТФ. В то же время композиция *РАО-4* в сочетании АДТФ с *DTC*, содержащая ССК-400, по своей трибологической эффективности превосходит композицию, содержащую С-150. Этот эффект вероятно связан со значительно бóльшим содержанием алкилсульфонатных групп в сульфонате кальция С-150 на единицу щелочного числа. В этом случае трибохимический слой на основе фосфатного стекла существенно обогащается сульфатными группами, ухудшающими его противоизносные свойства.

Литература

1. Spikes H. The history and mechanisms of ZDDP//Tribology letters. - 2004, (17), № 3, - 469-489.
2. Barnes A.M., Bartle K.D., Thibon V.R.A. A review of zinc dialkyldithiophosphates (ZDDPS): characterization and role in the lubricating oils //Tribology International. – 2001, (34), - 389-395.
3. Золотов В.А., Селезнев М.В., Морозов А.В. Трибологическая активность беззольных дитиофосфатов в композиции с детергентами в среде углеводородного масла/В книге: Трибология - Машиностроению. Труды XI Международной научно-технической конференции, посвящённой 100-летию со дня рождения выдающегося учёного проф. Р.М. Матвеевского: сборник тезисов докладов. Институт машиноведения им. А.А. Благонравова РАН, - 2016, - С. 95-97.
4. Золотов В.А., Селезнев М.В., Марандыкина С.О. Трибологическая активность беззольных дитиофосфатов в среде синтетического смазочного масла/Нефтепереработка и нефтехимия. 2017. №8. С. 38-41.
5. Золотов В.А., Бартко Р.В., Селезнев М.В., Марандыкина С.О., Цехан В.И. Эффективность трибологических свойств беззольных дитиофосфатов в среде нефтяного смазочного масла/Нефтепереработка и нефтехимия. - №11. – 2017. – С.37-40.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ
НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ЛИТИЕВЫХ ПЛАСТИЧНЫХ СМАЗОК,
СОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИЦИИ ТВЕРДЫХ ДОБАВОК**

Глядяев Д.Ю.

**RESEARCH OF OPERATIONAL PROPERTIES OF LOW-TEMPERATURE
LITHIUM LUBRICATING GREASES,
CONTAINING COMPOSITIONS OF ADDITIVES**

*ФАУ «25 Государственный научно-исследовательский институт химмотологии
Минобороны России», Москва
E-mail: glyadyaevd12@yandex.ru*

Анализ отечественного и зарубежного опыта применения пластичных смазок (ПС), в том числе, проведенные патентные исследования показали, что для обеспечения высоких эксплуатационных свойств (ЭС) современных низкотемпературных ПС должны содержать в своем составе как индивидуальные добавки (MoS_2 , графит, ПТФЭ, порошки мягких металлов и др), так и их смеси, состоящие из двух – трех добавок, в определенной концентрации.

Поэтому, с целью определения наиболее эффективных противозадирных и противоизносных твердых добавок были проведены исследования ЭС опытных образцов низкотемпературных ПС.

Технология изготовления опытных образцов, заключалась в следующем:

- 1) введение добавки в смазку;
- 2) механическое перемешивание;
- 3) выдержка смазки в течение 24-30 ч.

После введения наполнителей в смазку проводили механическую обработку при температуре $25 \pm 3^\circ\text{C}$ в перемешивающем устройстве для определения пенетрации смазок (500 двойных ходов поршня). Готовую смазку анализировали через 24-30 ч после механической обработки.

Трибологические характеристики определяли на четырехшариковой машине трения по ГОСТ 9490. В качестве основных показателей противозадирных свойств приняты: индекс задира (Из), критическая нагрузка (P_k), нагрузка сваривания (P_k); показатель противоизносных свойств – средний диаметр пятна износа (Ди) при часовых испытаниях и осевой нагрузке 196 Н. Низкотемпературные характеристики определяли по ASTM D 4693-03 «Метод оценки максимального крутящего момента пластичных смазок в роликовых подшипниках при низких температурах» и ASTM D 1478-07 «Метод определения страгивающего и установившегося крутящих моментов пластичных смазок

в шариковых подшипниках при низких температурах». Остальные ЭС определялись по стандартным методикам квалификационной оценки ПС.

В ходе работы были выявлены твердые добавки, показавшие наибольшее улучшение трибологических характеристик литиевых низкотемпературных ПС. Проведены исследования совместного действия традиционных (MoS_2 , графит и др.) и перспективных (ультрадисперсный тетрафторэтилен (УПТФЭ), TiO_2 , интеркалированный графит, WS_2 в форме фуллеренов и др.) твердых добавок на трибологические и низкотемпературные характеристики основы смазки Арктол.

Результаты исследования свидетельствуют, что введение в состав пластичных смазок TiO_2 , MoS_2 и WS_2 в форме фуллеренов (IF- WS_2) улучшает противозадирные свойства смазок в 1,5-4 раза. Введение в ПС УПТФЭ приводит к улучшению противоизносных и особенно пусковых свойств при низких температурах (в 2 раза).

Получен синергетический эффект улучшения смазывающих свойств от совместного введения в смазку УПТФЭ, TiO_2 , MoS_2 , а также добавок IF- WS_2 и УПТФЭ.

С помощью метода математического планирования эксперимента установлено оптимальное соотношение представленных композиций твердых добавок в основе многоцелевой морозостойкой смазки Арктол.

Установлено влияние полученных композиций твердых добавок, введенных в ПС, на реологические и защитные свойства последних.

Выявлено, что смазка Арктол с комплексами добавок (TiO_2 , УПТФЭ, MoS_2) и (IF- WS_2 , УПТФЭ) по ЭС значительно превосходят применяемые в настоящее время низкотемпературные литиевые ПС.

БИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПРИСАДКИ ДЛЯ ДИЗЕЛЬНЫХ ТОПЛИВ
Верещагина Н.В., Полянский К.Б., Земцов Д.Б., Сенин А.А., Беспалова Н.Б.
BIFUNCTIONAL ADDITIVES FOR DIESEL FUELS

ООО «РН-ЦИР»

E-mail: VereshchaginaNV@rn-rdc.ru

В настоящее время в России разрешен выпуск в обращение дизельного топлива экологического класса не ниже К5 (с содержанием серы не более 10 ppm), что соответствует нормам ЕС. Россия является крупнейшим поставщиком высококачественного дизельного топлива в страны Европейского союза.

Основную часть производимого в РФ межсезонного и зимнего дизельного топлива (до 90%) получают с использованием депрессорно-диспергирующих присадок (ДДП). Этот способ считается наиболее технологически и экономически оправданным и способствует расширению ресурсов ДТ, повышает гибкость и эффективность нефтепереработки [1]. Альтернативой применению ДДП является снижение конца кипения дизельной фракции и депарафинизация (карбамидная, цеолитная, микробиологическая и каталитическая). Однако эти процессы сопровождаются потерями ДТ и дополнительными затратами, что влечет за собой удорожание ДТ. Выполнение европейских норм и требований к качеству товарных дизельных топлив накладывает повышенные требования к присадкам, используемым в производстве товарного дизельного топлива

По данным МИНЭНЕРГО, в России практически полностью закупают по импорту депрессорно-диспергирующие присадки для ДТ, депрессорные присадки для судовых и котельных топлив, а также ~ 70 % противоизносных присадок для дизельных топлив [2].

Разработка собственных депрессорно-диспергирующих присадок к топливам является актуальной задачей для ПАО «НК «Роснефть», что обеспечивает импортнезависимость при выпуске низкозастывающих сортов дизельных топлив. В связи с этим актуально выявление взаимосвязи между углеводородным составом топлива, его эксплуатационными характеристиками и эффективностью действия в них присадок.

В ООО «РН-ЦИР» разработаны собственные бифункциональные присадки, обеспечивающие как депрессорно-диспергирующие свойства, так и необходимый уровень смазывающих свойств дизельного топлива. Способ получения присадок базируется на применении отечественного сырья, отличается мягкими условиями протекания реакций и не требует применения дорогостоящего оборудования.

Разработанные присадки позволяют получить дизельные топлива марок ДТ-Е-К5, Сорт Е и ДТ-3-К5, класс 1 и 2 по ГОСТ 32511-2013 из базовых дизельных фракций соответствующего качества. Основные технологические решения по составу и способу получения депрессора и диспергатора для присадок защищены патентами на изобретения РФ.

Бифункциональность разработанных присадок позволяет полностью отказаться от дополнительного применения противоизносной присадки, что облегчает процесс введения ДДП в топливо и устраняет проблему сочетания используемых присадок.

Литература

1. Улучшение низкотемпературных свойств дизельных топлив: монография/С.Г. Агаев, А.М. Глазунов, С.В. Гульятеев, Н.С. Яковлев – Тюмень: ТюмГНГУ, 2009.
2. Рынок присадок для дизельных топлив в РФ. – М.: ООО «АТ Консалтинг», 2016.

**КОНСЕРВАЦИОННАЯ ЖИДКОСТЬ НА БАЗЕ СОЛИ МОНОЭФИРА
ГЕКСЕНИЛЯНТАРНОЙ КИСЛОТЫ**

Мамедъяров М.А., Аббасов В.М., Алиева Ф.Х., Ибрагимзаде Г.Ф., Мамедова Ф.А.
**CONSERVATION LIQUIDS BASED ON SALT
OF MONOESTER OF HEXENYL SUCCINIC ACID**

*Институт нефтехимических процессов имени Ю.Г. Мамедалиева НАН Азербайджана,
Баку*

E-mail: fidan.mammadova.msu@gmail.com

Одним из эффективных средств защиты техники от атмосферной коррозии является применение консервационных жидкостей [1].

Атмосферное коррозионное разрушение нефтепромышленного оборудования, сельскохозяйственной и военной техники определяется физико-химическими свойствами водного и углеводородного компонентов системы, их составом, количественным соотношением [2]. Опыт борьбы с коррозией свидетельствует о том, что надежная работа технологического оборудования может быть обеспечена путем применения ингибиторов.

При увеличении относительной влажности воздуха, резком перепаде температур, наличии в воздухе коррозионно-агрессивных примесей хлора, аммиака, сероводорода и других скорость атмосферной коррозии возрастает, и коррозионное разрушение металлоизделий увеличивается [3].

Для защиты от атмосферной коррозии, подлежащих длительному хранению техники пользуются минеральными маслами, однако применение только масел практически не влияет на скорость коррозии. Поэтому, для повышения защитного эффекта консервационных жидкостей в их состав вводят маслорастворимые ингибиторы коррозии, относящиеся к различным классам соединений [4]. К одному из этих классов относятся моноэфиры алкенилянтарных кислот, полученные этерификацией продукта конденсации высокомолекулярных олигомеров с малеиновым ангидридом.

Ранее взаимодействием алкенилянтарного ангидрида (АЯК) с алифатическими и циклическими спиртами были синтезированы моно- и диэфиры. Диэфиры АЯК были предложены в качестве основы и компонентов синтетических смазочных масел [5].

Цель данной работы исследование никелевой соли моноэфира АЯК в качестве ингибитора коррозии в консервационных жидкостях. Для этого реакцией гексенилянтарного ангидрида (ГЯА) с н-октиловым спиртом был синтезирован моноэфир [6]. Реакцию проводили при соотношении 1:1 ГЯК:н-октиловый спирт.

Синтезированный моноэфир обрабатывали 40%-ным раствором NaOH и получили соответствующий натриевый соль. Далее на основе последнего был получен никелевый соль монооктилового эфира ГЯК.

Обладающие уникальными низкотемпературными и эксплуатационными свойствами эти эфиры были добавлены к минеральному турбинному маслу Т-30 в качестве ингибитора. Полученные композиции исследованы как консервационные жидкости.

Испытания проводили по ГОСТ 9054-75. Защитные свойства консервационных жидкостей оценивают в сутках. В качестве агрессивной среды были выбраны гидрокамера «Г-4», морская вода и 0,001%-ный раствор серной кислоты.

Норма выдержки 600 часов (25 дней), если металл, выдержит испытания в гидрокамере 1000 часов (42 дней), защита от коррозии считается 100%-ной, а эффект консервационной жидкости «выше нормы». Испытания проводились с консервационной жидкостью, содержащей 3, 5, 7 и 10% ингибитора. Результаты исследования приведены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты испытаний композиций в качестве консервационных жидкостей

| № | Образцы | % | В гидрокамере «Г-4» | В морской воде | 0,001%-ный раствор серной кислоты |
|----|--------------------------------------|-----|---------------------|----------------|-----------------------------------|
| 1 | Т-30 | 100 | 35 | 15 | 9 |
| 2 | Монооктиловый эфир ГЯК | 100 | 55 | 15 | 21 |
| 3 | Т-30+ монооктиловый эфир ГЯК | 3 | 110 | 24 | 27 |
| 4 | Т-30+ монооктиловый эфир ГЯК | 5 | 125 | 27 | 33 |
| 5 | Т-30+ монооктиловый эфир ГЯК | 7 | 146 | 34 | 40 |
| 6 | Т-30+ монооктиловый эфир ГЯК | 10 | 177 | 42 | 47 |
| 7 | Т-30+ Ni соль монооктиловый эфир ГЯК | 3 | 198 | 57 | 54 |
| 8 | Т-30+ Ni соль монооктиловый эфир ГЯК | 5 | 200 | 58 | 55 |
| 9 | Т-30+ Ni соль монооктиловый эфир ГЯК | 7 | 203 | 62 | 60 |
| 10 | Т-30+ Ni соль монооктиловый эфир ГЯК | 10 | 204 | 63 | 62 |

Как видно из данных таблицы, никелевый соль монооктилового эфира ГЯК проявляет более высокую степень защиты стали от атмосферной коррозии в сравнении с самим моноэфиром. Например, 10%-ная композиция никелевой соли выдерживает коррозию 204 суток в гидрокамере «Г-4», 63 суток в морской воде и 62 суток в 0,001%-ном растворе серной кислоты. Защита стали-3 от атмосферной коррозии самого моноэфира составляет 177, 42 и 47 суток соответственно в гидрокамере «Г-4», морской воде и 0,001%-ном растворе серной кислоты.

Таким образом, было доказано что, никелевый соль монооктилового эфира ГЯК может быть использован в качестве ингибитора коррозии в консервационных жидкостях.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Фонда Развития Науки при Президенте Азербайджанской Республики. Грант № EIF – 2014-9(24)-KETPL-14/05/4.

Литература

1. В.М.Аббасов, Э.К.Гасанов, Н.Г.Керимова и др. Консервационные жидкости на основе минеральных масел и смешанных комплексов алкил-арилсульфонатов и нафтенатов//Процессы нефтехимии и нефтепереработки. -2005. - №1(20). - С.15-18.
2. В.М.Аббасов. Коррозия. Баку. 2007. 355 с.
3. М.А.Мамедьяров, В.М.Аббасов, Ф.Х.Алиева, Г.Ф.Мамедова, А.М.Бабазаде. Влияние химической структуры сложных эфиров вицинальных дикарбоновых кислот на защитные свойства консервационных жидкостей // Мир нефтепродуктов, № 7, 2016, с. 30-34.
4. М.А.Мамедьяров, В.М.Аббасов, Ф.Х.Алиева и др. Азотсодержащие производные алкенилянтарных кислот в качестве компонента консервационных жидкостей// Мир нефтепродуктов. - 2013.- №12. - С.11-15.
5. Патент. 1241672 (РФ).
6. Патент А 2014 0053 (Азербайджан).

СИНТЕЗ СЕРОСОДЕРЖАЩЕЙ ПРИСАДКИ К СМАЗОЧНЫМ МАТЕРИАЛАМ
Лагерева М.С., Леденёв С.М.
SYNTHESIS OF THE SULFUR- AND CHLORINE-CONTAINING ADDITIVE FOR
LUBRICATING MATERIALS

Волгоградский государственный технический университет, Волгоград

E-mail: ledenev@vstu.ru

Одними из наиболее эффективных присадок к смазочным материалам, способных улучшать их трибологические свойства, являются соединения, содержащие серу. Существует несколько способов получения данных присадок: осернением хлорорганических углеводородов, хлорированием серосодержащих органических соединений, взаимодействием хлоридов серы с непредельными органическими соединениями, взаимодействием органических сульфидов и ксантогенатов с хлорорганическими углеводородами [1].

Ранее проведенные исследования показали, что взаимодействие олефинов с монохлористой серой позволяет получать серосодержащие аддукты, которые могут быть использованы в качестве присадок, улучшающих трибологические свойства к смазочным материалам [2]. В связи с этим нами был изучен процесс взаимодействия фракции димеров изобутилена с монохлористой серой.

В качестве исходного сырья была использована фракция димеров с $T_{\text{кип}} = 101-117$ °С, $\rho = 0,697$ г/см³ и содержанием α -олефина – 66,4 %, β -олефина – 32,1 %.

Процесс взаимодействия проводили в течение 1-4 ч при температуре 20-80°С и различном мольном соотношении реагентов.

В результате проведенных исследований установлено, что наибольший выход аддукта (78 %) достигается при проведении процесса в течение 4 ч при температуре 80°С и 30 % (мол.) избытке монохлористой серы.

Полученный аддукт представляет собой маслянистую жидкость желтого цвета с содержанием химически связанной серы 31,0 % (мас.), который может быть рекомендован в качестве присадки, улучшающей трибологические свойства смазочных материалов.

Литература

1. Кулиев А.М. Химия и технология присадок к маслам и топливам. – Л.: Химия, 1985. – 312 с.
2. Попов Ю. В., Леденев С. М., Токмачева Н. Ю. Химия и технология топлив и масел. 2016. № 4. С. 377-380.

антиокислительных и антикоррозионных присадок к смазочным маслам. Результаты исследования антиокислительной стабильности опытных присадок I–ТАЦЭФК, II–ДАЦЭФК при температуре 200⁰С и продолжительности процесса 50 ч приведены в таблице 1. Как видно из таблицы 1, присадка №1 обладает антиокислительным действием, т.к. вязкость масла с присадкой уменьшается на 20%, не увеличивая количества осадка.

Таблица 1

| Наименование образца | Вязкость масла мм ² /С | Вязкость масла после окисления, мм ² /С | Содержание осадка (масс.%) |
|----------------------|-----------------------------------|--|----------------------------|
| АС-6 без присадки | 13 | 15,7 | 56 |
| С-6+1% (I) | 8 | 11,6 | 1,48 |
| С-6+2% (I) | 76 | 11,14 | 0,43 |
| С-6+3% (I) | 73 | 11,7 | 37 |
| С-6+2% (II) | 77 | 11,39 | 32 |

В таблице 2 приведены некоторые сравнительные данные исследований антикоррозионных свойств ТАЦЭФК при температуре 140⁰С и продолжительности процесса 25 ч.

Таблица 2

| Наименование образца | Коррозия г/м ² |
|----------------------|---------------------------|
| АС-6+1% | 4,2 |
| АС-6+2% | 13,5 |
| АС-6+3% | 24,5 |
| АС-6 без присадки | 300.0 |

В ходе исследования антиокислительной стабильности и антикоррозионных свойств испытуемых присадок было выявлено, что присадки оказывают сильное антикоррозионное действие на масло АС-6 и при оптимальной концентрации присадки – 1% практически полностью устраняют коррозию свинцовых пластинок.

Литература

1. Кулиев А.М. Химия и технология присадок к маслам и топливам. М.: Химия, 1982, 360 с.
2. Зейналов С.Б, Будагова Р.Н, Насири Ф.М. Синтез и испытание циклоалкоксифос-форсодержащих эфиров в качестве присадок к маслам. Azərb.TU “Elmi əsərlər – fundamental əsərlər” Bakı 2005, №3 cild IV (15) s.116-118.

**СИНТЕЗ ПРИСАДОК НА ОСНОВЕ ПРОДУКТА КОНДЕНСАЦИИ
АЛКИЛФЕНОЛА С ФОРМАЛЬДЕГИДОМ**
Меджибовский А.С., Колокольников А.С., Зиброва С.Н., Коблов Е.А.
**SYNTHESIS OF ADDITIVES BASED ON A CONDENSATION PRODUCT OF
ALKYLPHENOL WITH FORMALDEHYDE**

ООО «НПП Квалитет», г. Люберцы

E-mail: lab73.qualitet@yandex.ru

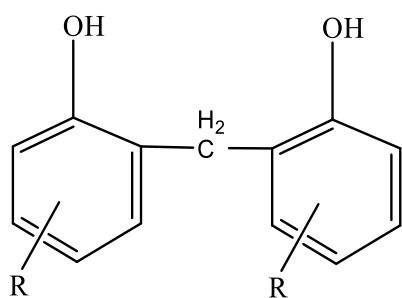
Широко известны моющие присадки на основе алкилфенолятов - солей щелочноземельных металлов и «сшитого» серными мостиками алкилфенола: Oloa-219, В-7130, К-33 и К-36. Однако в маслах для двигателей Евро-5, Евро-6 введены ограничения по содержанию элементов, способных оказать негативное влияние на каталитические нейтрализаторы выхлопных газов (сера, фосфор и тяжелые металлы (сульфатная зола)). Эти требования заставили разработчиков и производителей пакетов присадок для масел радикально пересмотреть взгляды на формулирование масел [1].

В данном исследовании описывается способ получения высоко- и сверхщелочной алкилфенольной детергентной бессерной присадки на основе кальциевой соли 2,2'-метилден-бис алкилфенола.

Технологический процесс получения вышеуказанных присадок включает в себя стадию конденсации алкилфенола (АФ) с формальдегидом, стадию нейтрализации с получением смешанной соли, одно- или двухступенчатую карбонатацию и очистку готовой присадки.

Реакцию конденсации необходимо проводить в условиях, предотвращающих образование резольной смолы (способной к дальнейшим реакциям поликонденсации без введения дополнительного количества формальдегида). В общем случае, резола образуется при молярном избытке подаваемого в синтез формальдегида, поэтому поиск оптимальных мольных соотношений реагентов (и других параметров синтеза, включая температурно-временной режим, подбор катализатора и т.д.) являлся одной из задач исследования. Контроль полноты прохождения реакции конденсации проводили по определению показателя преломления n_D^{20} реакционной массы: конденсированный продукт имеет более высокий показатель преломления, чем исходный алкилфенол, представлялось интересным наблюдать изменение этого показателя в зависимости от условий реакции [2-4]. Синтезы продукта конденсации с последующим анализом результатов синтезов позволили выявить условия, при которых выход продукта по целевой реакции (I) является максимальным:





(I) Где R- алкильный радикал C₉, C₁₂

После получения конденсированного продукта, на стадии нейтрализации и карбонатации, его обрабатывают оксидом/гидроксидом щелочного металла в присутствии растворителей и промоторов (в данном исследовании использовали гидроксид кальция, анейтрализацию и карбонатацию проводили в среде минерального масла-разбавителя и в присутствии этиленгликоля). При этом реализуются реакции образования кальциевых солей смеси продукта конденсации алкилфенола с формальдегидом и этиленгликоля. Теоретически возможно, что при взаимодействии гидроксида кальция с реакционной смесью, содержащей продукт конденсации алкилфенола с формальдегидом и этиленгликоль, образуются два не зависимых друг от друга продукта, один из которых - кальциевая соль конденсированного алкилфенола, а второй - кальциевые соли этиленгликоля.

Например, конденсированный алкилфенол может при нейтрализации образовывать соли различного строения:

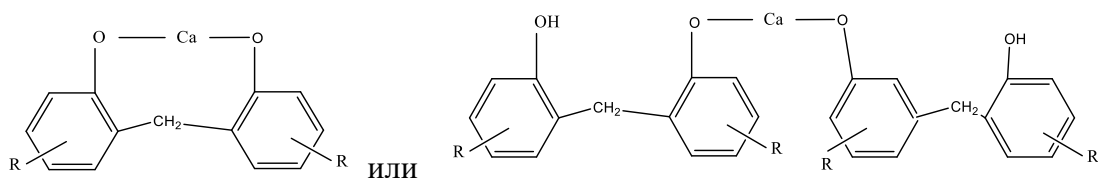
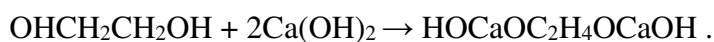
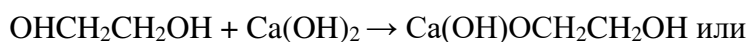


Рис. 1. Конденсированные формальдегидом алкилфеноляты кальция

В свою очередь, этиленгликоль может образовывать соли как с одной, так и с двумя молекулами гидроксида кальция:



Теоретические расчеты (по загрузкам компонентов синтеза) показывают, что смесь соединений, изображенных на рисунке 1, с гликолями кальция в 50% масляном растворе дают щелочное число свыше 270 мг КОН/г.

Ранее в научной литературе было выдвинуто предположение, что ионные фрагменты гликолятов кальция вида $[\text{Ca}^{2+}\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2^{2-}]$ «встраиваются» в алкилфенолы,

образуя смешанные (комплексные) соли алкилфенолов с этиленгликолем и гидроксидом кальция. При этом две молекулы алкилфенола могут «сшиваться» друг с другом одним или двумя такими фрагментами.

При наличии конденсированного формальдегидом алкилфенола возможно образование еще более сложных соединений, например, соединения, изображенного на рисунке 2:

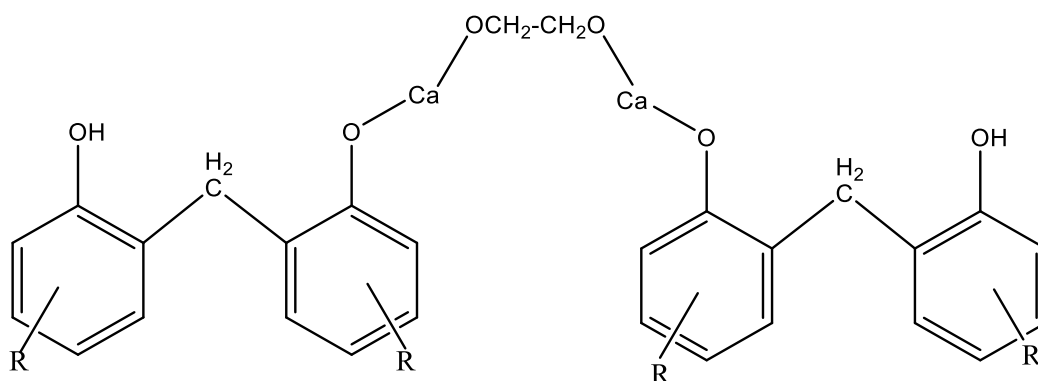


Рис.2. Предполагаемое строение продукта нейтрализации смеси алкилфенола и этиленгликоля

Теоретический расчет щелочного числа для 50% растворов в минеральном масле смешанных (комплексных) солей составляет **90-95 мг КОН/г**. Для подтверждения того или иного варианта химических реакций были проведены синтезы продукта нейтрализации, в полученных продуктах реакции определяли щелочное число. Результаты этих определений приведены в таблице 1.

Таблица 1. Определение щелочного числа солей алкилфенола

| № опыта | ЩЧ, мг КОН/г. |
|-------------------|---------------|
| 71 | 89,5 |
| 77 | 92,7 |
| 80 | 94,8 |
| 5 (промышл. уст.) | 89,9 |

Представленные в таблице 1 данные свидетельствуют о том, что наиболее вероятно образование именно смешанных (комплексных) кальциевых солей конденсированного формалином алкилфенола с этиленгликолем.

Выводы о химической структуре полученных соединений подтверждаются данными ИК-спектрального анализа (рис.3).

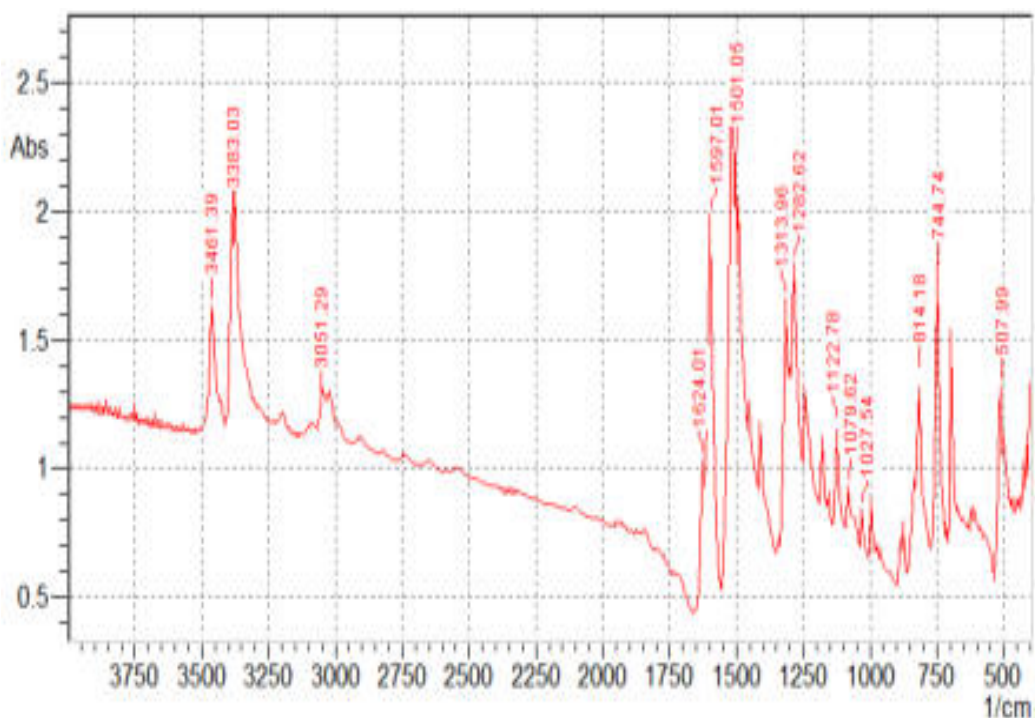
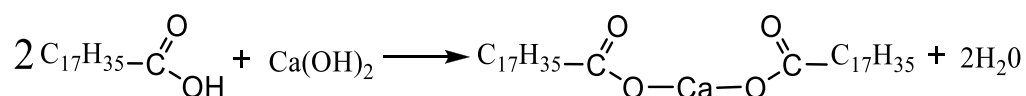
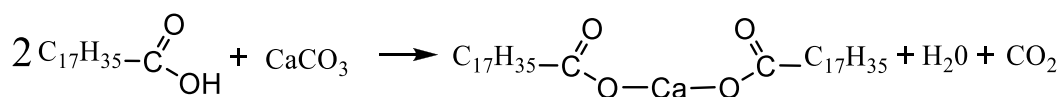


Рис.3. ИК-спектр смешанной(комплексной) соли

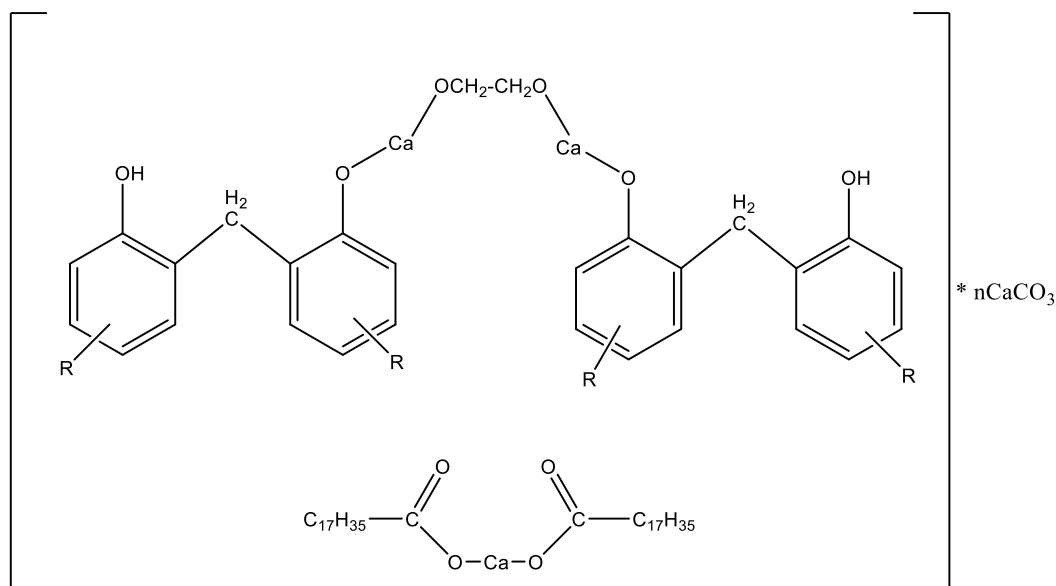
При исследовании образцов в области $400 - 4000\text{см}^{-1}$ обнаружены полосы поглощения, подтверждающие образование продукта конденсации (полосы поглощения $870, 910\text{ см}^{-1}$ характерны для деформационных колебаний 1,2,4 замещенного бензольного кольца; полоса 830 см^{-1} , соответствующая деформационным колебаниям 1,4 бензольного кольца) и подтверждающие присутствие фрагмента гликолята кальция (полоса поглощения $1070-1080\text{см}^{-1}$) в составе исследуемых образцов.

На стадии карбонатации к смешанным солям присоединяется карбонат кальция (преимущественно в аморфной форме) с образованием комплекса с диспергированным карбонатом кальция. Увеличение щелочности присадки за счет добавления карбоната кальция лимитировано стабильностью коллоидного раствора присадки. Для получения присадки с более высоким щелочным числом необходимо применять две ступени карбонатации. В данном исследовании для проведения второй ступени карбонатации в реакционную смесь добавляли дополнительные количества промоторов и реагентов, в том числе и стеариновую кислоту. Предполагается, что прореагировавшая с соединениями кальция стеариновая кислота входит в комплексную молекулу готовой присадки:





Структура готовой присадки может быть представлена в следующем виде:



Где R- алкильный радикал C₉, C₁₂, an - количество молекул карбоната кальция, входящих в состав алкилфенольной присадки в виде коллоидной дисперсии, n = 1...10.

Проведенные исследования показали возможность получения моющих высоко- и сверхщелочных алкилфенольных присадок, обладающих преимуществами перед существующими серосодержащими присадками по ряду потребительских свойств, в том числе по экологичности, за счет исключения из их состава серы

Литература

1. Манг Т., ДрезелУ. Смазочные материалы: Производство, применение, свойства. Справочник: пер. с англ. 2-го изд./ под ред. В.М. Школьникова.- СПб.: ЦОП «Профессия», 2012. - 944с.
2. Кулиев А.М. Химия и технология присадок к маслам и топливам. - М.: Химия, 1972. - 320с.
3. Коваленко А.Н. Получение и характеристика гуминовых производных, обогащенных хиноидными фрагментами: дипломная работа/Коваленко А.Н. – М.:МГУ им. М.В. Ломоносова, 2004 – 73с.
4. Manfredi L.B., O. de la Osa, Fernández N.G., Vázquez A. Structure-properties relationship for resols with different formaldehyde/phenol molar ratio. Fr.:Polymer, 1999. –С. 40. –Р. 3867-3875.

ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ БЕССЕРНЫХ МОЮЩИХ ПРИСАДОК В МОТОРНЫХ МАСЛАХ
Меджибовский А.С., Колокольников А.С., Коблов Е.А., Зиброва С.Н.
A STUDY OF POSSIBILITY TO USE NON-SULFUR DETERGENT ADDITIVES IN MOTOR OILS

ООО «НПП Квалитет», г. Люберцы
 E-mail: lab73.qualitet@yandex.ru

В научно-исследовательском центре ООО «НПП Квалитет» были разработаны и успешно внедрены в производство моющие присадки на основе продукта формальдегидной конденсации алкилфенола – высокощелочная К-200 и сверхщелочная присадка К-300. При сравнении технологии получения серосодержащего аналога – моющей сверхщелочной присадки К-36 и предлагаемых присадок К-200 и К-300 были выявлены преимущества бессерных присадок, которые отражены в таблице 1.

Таблица 1. Сравнительная характеристика моющих присадок

| Параметры | К-200 | К-300 | К-36 |
|--|---|---|--|
| Содержание S в присадке, % масс. | - | - | 2-3% |
| Необходимость технологического оформления блока абсорбции H_2S , утилизации твердых отходов серы | нет | нет | да |
| Применение растворителей (изооктилового спирта) при производстве присадки | нет | нет | да |
| Расход энергоресурсов | Сниженный по отношению к присадке К-300 | Стадия конденсации-2ч, более быстрая отгонка летучих компонентов на конечной стадии | Стадия осернения – 9ч, на конечной стадии необходимо отгонять изооктиловый спирт |
| ВПШ*, %, типичные значения (ОПП) | 4-6 | 4-6 | 6-8 |
| Кинематическая вязкость присадки при 100°C, мм ² /с, типичные значения | 50-90 | 50-90 | 100-200 |

*ВПШ (высушенный потенциальный шлам) определяется как отношение промытого и высушенного остатка после центрифугирования 50% раствора реакционной массы в нефрасе С-2 80/120 к массе навески неочищенной присадки [1].

Помимо некоторых технологических преимуществ (отсутствие дорогостоящих растворителей, относительная быстрота процесса), важным является также отсутствие

серы в присадках К-200 и К-300, что открывает перспективу применения их в маслах Mid- и Low SAPS [2]. Кроме того, возможно использование присадок в тех масляных композициях, где, на сегодняшний день, применяются серосодержащие фенаты – например, в составе моторного масла для автотракторных дизелей высокой группы Д (М-10ДМ). В данном исследовании приводятся результаты сравнительных испытаний масла М-10ДМ с вовлечением присадок К-200, К-300 и серосодержащего аналога – присадки К-36.

Таблица 2. Результаты окисления по ГОСТ 11063 масла М-10ДМ, приготовленного с использованием щелочной сульфонатной присадки и фенатных присадок

| №образца/ % ввода присадки | №1 К-200 | №2 К-300 | №3 К-36 | №4 К-300 |
|-----------------------------------|-------------|-------------|------------|-------------|
| фенат | 1,2 | 1,0 | 1,0 | 1,0 |
| щелочной сульфонат 1 | 1,35 | 1,2 | 1,2 | - |
| щелочной сульфонат 2 | - | - | - | 1,35 |
| Осадок после испытаний ИПО (%) | 0,027 | 0,016 | 0,016 | 0,019 |
| норма ИПО, ГОСТ 11063 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 |

Данные, приведенные в таблице 2, также свидетельствуют о том, что все образцы М-10ДМ выдерживают окисление на установке ДК-НАМИ (по ГОСТ 11063), количество осадка после окисления для всех образцов лежит в достаточно узком интервале.

Оценка моторных свойств испытуемых образцов определялась по ГОСТ 23175-78 на установке Папок. Результаты приведены в таблице 3.

Таблица 3. Оценка моторных свойств образцов масла М-10ДМ на аппарате Папок по ГОСТ 23175-78

| № образца (T=230°C) | Массовая доля испаряемости, % | Массовая доля рабочей фракции, % | Массовая доля лака, % |
|------------------------|----------------------------------|--|--------------------------|
| 1 | 41,3 | 57,2 | 1,5 |
| 2 | 49,7 | 49,5 | 0,8 |
| 3 | 45,1 | 53,1 | 1,8 |
| 4 | 42,1 | 56,3 | 1,6 |
| № образца (T=240°C) | Массовая доля испаряемости, % | Массовая доля рабочей фракции, % | Массовая доля лака, % |
| 1 | 58,0 | 39,3 | 2,7 |
| 2 | 57,4 | 40,7 | 1,9 |
| 3 | 55,2 | 41,7 | 3,1 |
| 4 | 54,5 | 43,0 | 2,5 |

При увеличении температуры испытания, увеличивается массовая доля испаряемости и количество лака на испытываемых чашечках для испытываемых образцов. Для образца М-10ДМ, приготовленного с использованием серосодержащей присадки К-36, критической температурой лакообразования (температура, при которой количество лака превышает 3% вес.) является 240°С, для остальных исследуемых образцов критическая температура лакообразования выше.

Результаты испытаний исследуемых образцов М-10ДМ на установке ПЗВ-Р приведены в таблице 4. Методика является дополнением к ГОСТ 5726-53 «Метод определения моющих свойств», включает в себя изменения в конструкции установки ПЗВ в соответствии с ТУ 38 401102-75. "Масла моторные. Метод оценки моющих свойств масел па установке ПЗВ-Р" и отличается от указанных методов ужесточенным режимом испытания масел группы Д.

Таблица 4. Результаты испытаний на ПЗВ-Р

| № образца | Наимен. показателя | Ед. изм. | Метод исп. | Результат |
|---------------|--------------------|----------|------------------|-----------|
| М-10ДМ обр.№1 | Моющие св-ва | балл | Метод группы «Д» | 3,5 |
| М-10ДМ обр.№2 | | | | 3,5 |
| М-10ДМ обр.№3 | | | | 3,5 |
| М-10ДМ обр.№4 | | | | 3,5 |

В соответствии с ТУ 38 401102-75, моющие свойства масла М-10 ДМ оцениваются в $3 \pm 0,5$ балла, т.е. все испытываемые образцы выдерживают испытание на ПЗВ-Р на соответствие маслам группы «Д».

Таблица 5. Результаты испытаний масел М-10ДМ на установке ИКМ-40К по ТУ 38.401.405

| № п/п | Наименование показателей | Норма по НТД | Обр.1 | Обр.2 | Обр.3 | Обр.4 | Товарное масло |
|-------|----------------------------|--------------|-------|-------|-------|-------|----------------|
| 1 | Изменение вязкости, % | не более 50 | 35,6 | 37,2 | 41,4 | 39,8 | 43,3 |
| 2 | Потеря массы вкладышей, мг | не более 25 | 18,4 | 20,3 | 21,2 | 19,3 | 23 |
| 3 | Загрязнения поршня, балл | - | 3,6 | 3,2 | 3,8 | 3,7 | 3,9 |

Результаты испытаний, приведенные в таблице 5, свидетельствуют о том, что образцы 1-4 удовлетворяют требованиям ТУ 38.401.405 по показателям «Изменение вязкости, %» и «Потеря массы вкладышей, мг». По показателю «загрязнение поршня, балл» испытуемые образцы превосходят образец сравнения – товарное масло М-10ДМ.

Трибологические свойства товарного масла М-10ДМ и опытного образца с вовлечением присадки К-300 исследовались по ГОСТ 9490-75, результаты приведены в таблице 6.

Таблица 6. Результаты испытания масла М-10ДМ по ГОСТ 9490-75

| Определяемые показатели | Товарное масло | М-10ДМ на К-300 |
|-------------------------|----------------|-----------------|
| Ди, мм | 0,34 | 0,33 |
| Рк, Н(кгс) | 150 | 162 |
| Рс, Н(кгс) | 168 | 181 |
| Из, кгс(Н) | 48 | 50,2 |

По сравнению с товарным маслом, опытный образец М-10ДМ обладает повышенной критической нагрузкой (162 Н, у товарного масла – 150Н), нагрузкой сваривания (181 Н у опытного образца, 168 Н у товарного масла), значения Из и Ди близки у товарного и опытного образца масла М-10ДМ, что свидетельствует о повышенной несущей способности и предельной нагрузочной способности масла М-10ДМ с вовлечением опытной присадки К-300 по сравнению с товарным маслом М-10ДМ.

В результате испытаний стандартными лабораторными, стендовыми и квалификационными методами исследуемых образцов масла М-10ДМ с использованием разработанных присадок К-200, К-300, а также с присадкой К-36 (образец сравнения), были получены следующие результаты:

1. При приготовлении композиции масла М-10ДМ с присадками К-200, К-300, и К-36, предпочтительней в качестве сульфонатной присадки использовать синтетические высокощелочные сульфонаты, а не нефтяную присадку КНД, т.к. количество осадка, определенного по ГОСТ 11063-77, в случае применения синтетических сульфонатов уменьшается;

2. Все испытуемые образцы соответствуют требованиям ГОСТ 8581-78 для масел группы «Д»;

3. При испытаниях опытных образцов масел М-10ДМ образцы, приготовленные с использованием присадок К-200 и К-300 (Образцы 1,2,4) не уступают, а в некоторых случаях превосходят результаты образца сравнения – масла М-10ДМ с вовлечением серосодержащей присадки К-36 (Образец №3). Например, критическая температура лакообразования, определенная по ГОСТ 23175-78, для образца №3 составляет 240°С, для образцов 1,2,4 – превышает температуру 240°С. При испытании образцов на установке ИКМ-40К по ТУ 38.401.405, по всем определяемым показателям образцы 1,2,4 превосходят значения образца 3. По сравнению с товарным маслом М-10ДМ (имеющим присадку К-36 в своем составе), опытный образец М-10ДМ с вовлечением присадки К-300 показал улучшенные трибологические характеристики;

4. Лабораторные и стендовые методы испытаний масел показали возможность замены фенатной серосодержащей присадки на экологичные бессерные присадки на основе алкилфенолов в существующих маслах группы Д. Учитывая, что разработанные присадки удовлетворяют требованиям масел Mid- и Low SAPS, возможно их перспективное применение в данных маслах.

Литература

1. Меджибовский, А.С. Об эффективности очистки и коллоидной стабильности фенолятных присадок к смазочным маслам/А.С. Меджибовский, А.С. Колокольников, С.Н. Зиброва, О.В. Рождествина//Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний-2017. - №6. - С.21-23.
2. Ярмлюк, Б.М. Современные моторные масла – проблемы, тенденции, перспективы (обзор)/Б.М. Ярмлюк, В.Н. Антонов, В.В. Юдина, И.А. Любинин, Л.Н. Шкарапута//Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2012. - №12. - С.12-19.

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ФОСФОРИЛИРОВАНИЕ АЛКИЛФЕНОЛОВ – ПЕРСПЕКТИВНЫЙ СПОСОБ СИНТЕЗА ОГНЕСТОЙКИХ МАСЕЛ

Меджибовский А.С., Колокольников А.С., Савченко А.О.

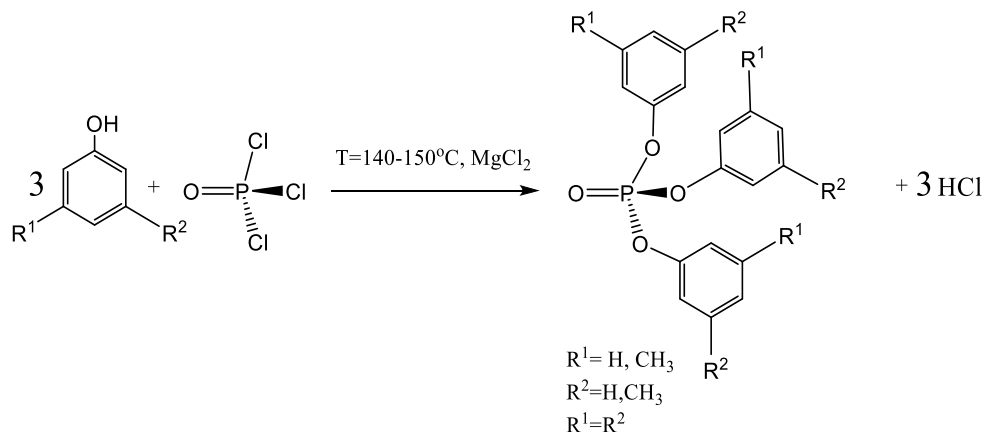
LOW-TEMPERATURE PHOSPHORYLATION OF ALKYLPHENOLS IS A PROSPECTIVE METHOD OF FIRE-RESISTANT OILS SYNTHESIS

ООО «НПП Квалитет»

E-mail: savchenko-ao@yandex.ru

Не подлежит сомнению тот факт, что переход на современный уровень развития теплотехники, позволяющий турбинам беспоследственно работать с паром высоких параметров (вплоть до 570°C и 240 кгс/см²), был бы невозможен без использования синтетических огнестойких масел, среди которых главенствующее положение занимают смешанные эфиры ортофосфорной кислоты.

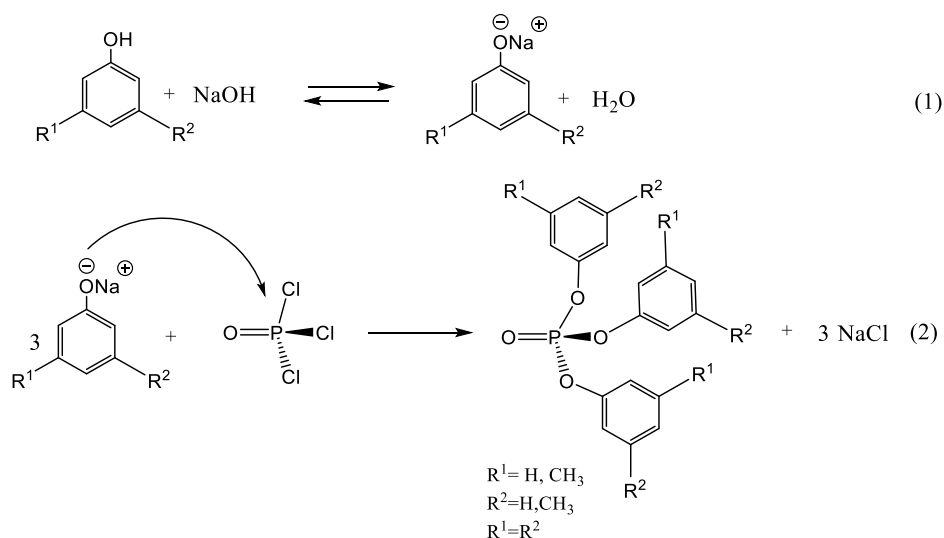
Процесс производства триарилфосфатов заключается в нагреве смеси фенола и алкилфенола (чаще всего 3,5-диметилфенола), взятых в определенном соотношении, до температуры около 140-150°C в присутствии катализатора (обычно применяются кислоты Льюиса, например, хлорид магния) и выдержке реакционной массы в течение нескольких часов с непрерывной отдувкой хлороводорода, после чего полученный сырой продукт подвергается щелочной промывке и вакуумному фракционированию с целью удаления непрореагировавших фенолов и неполных эфиров [1].



Среди проблем, присущих производству огнестойких жидкостей по данной технологии, особенно выделяются высокая энергозатратность и выбросы значительного количества коррозионно агрессивного хлороводорода, уменьшающего срок эксплуатации оборудования и требующего проведения мероприятий по его поглощению или нейтрализации.

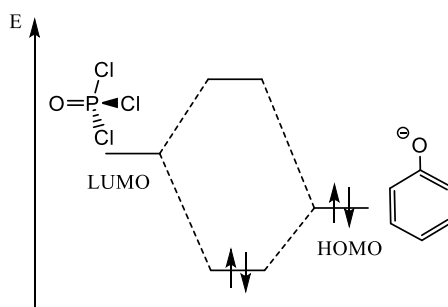
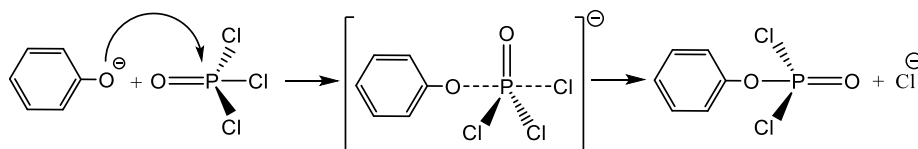
Несмотря на то, что промышленный синтез огнестойкого масла (ОМТИ) был организован еще в 60х годах прошлого столетия [2], технология его производства по сей день не претерпела существенных изменений.

Стоит отметить, что российскими учеными ведутся работы по устранению вышеупомянутых проблем, так, например, был предложен способ синтеза целевых соединений, заключающийся в проведении этерификации хлорокиси фосфора смесью синтетического 3,5-ксиленола и фенола в межфазных условиях при контакте жидкой органической и водно-щелочной фаз в два этапа с последовательным нагреванием до 50-60°C и охлаждением до 20-25°C реакционной массы [3].



Основными преимуществами данного метода получения огнестойких жидкостей являются:

– меньшая энергозатратность, поскольку за счет значительно более высокой O-нуклеофильности алкилфенолятов щелочных металлов по сравнению алкилфенолами, целевая реакция протекает при несоизмеримо более низких температурах и в отсутствие катализатора, что объясняется увеличением энергии электронов, находящихся на высшей занятой молекулярной орбитали нуклеофила (НОМО) и, следовательно, снижением энергии активации образования переходного состояния.



– выделение NaCl в качестве побочного продукта реакции вместо HCl, что крайне положительно сказывается на экологичности процесса и сроке службы оборудования.

Недостатком этого способа является относительно невысокий выход целевого продукта, что объясняется, во-первых, неполным переходом исходных фенолов в их натриевую соль, в следствие чего остается непрореагировавшая щелочь, гидролизующая фосфорилирующий агент, а во-вторых, присутствующая в значительных количествах в реакционной массе вода хоть и в меньшей степени, но все-таки тоже проводит к побочной реакции гидролиза хлорокиси фосфора. Кроме того, сам процесс этерификации происходит в два этапа с использованием смесей фенол/3,5-ксиленол с различными соотношениями и промежуточным охлаждением, что осложняет технологию получения конечного продукта.

С учетом вышеизложенных проблем нами был разработан модифицированный способ синтеза огнестойких масел, заключающийся в проведении низкотемпературной гетерофазной этерификации хлорокиси фосфора при 20-25°C обезвоженной азеотропной отгонкой суспензией, представляющей собой смесь синтетических алкилфенолятов натрия, диспергированную в избытке ароматического углеводорода. Проведение процесса в полном отсутствии воды обладает целым рядом преимуществ:

– практически полное смещение равновесия (1) в сторону продуктов реакции, в результате чего в системе остается только один нуклеофил – алкилфенолят, что исключает протекание побочных реакций, таких как гидролиз;

– возможность отказаться от стадии промывки сырого продукта в пользу фильтрации NaCl, что делает процесс максимально экологичным и удобным с технологической точки зрения;

– продукт реакции - триарилфосфат сольватирован (в избытке ароматического углеводорода), а исходные алкилфеноляты натрия нет (поскольку отсутствуют вода и другие полярные растворители), что также способствует более глубокому протеканию ключевой реакции.

Проведение фосфорилирования при комнатной температуре позволяет избежать побочных процессов осмоления, что дает возможность получать продукт приемлемого внешнего вида, не прибегая к энергозатратной стадии вакуумной дистилляции.

Таким образом было установлено, что проведение реакции фосфорилирования смеси синтетических алкилфенолятов щелочных металлов различного строения в виде обезвоженной суспензии в ароматическом углеводороде позволяет уже при комнатной

температуре с почти количественным выходом (более 95%) получать целевой продукт, удовлетворяющий совокупности физико-химических и эксплуатационных свойств, предъявляемых к огнестойким маслам на основе триарилфосфатов. В настоящее время ведутся работы по масштабированию разработанной технологии на производственные мощности ООО «НПП Квалитет».

В направлении данной тематики планируется дальнейшее проведение научных работ, в частности, с целью поиска оптимального алкилфенольного состава, наилучшим образом удовлетворяющего конкретным требованиям по тому или иному параметру, что включает в себя и построение графиков зависимости определенных свойств от соотношений алкилфенолов различного строения в составе смешанных эфиров ортофосфорной кислоты.

Литература

1. Патент РФ 2081877, С10 М 105/74, 1994.
2. Щетинин А. А., Хейфец М. З. Авт. свид. № 254524; Изобр., Пром. образцы. Товарн. знаки, 1969, № 32, с. 27.
3. Патент РФ 2165427, С10 М 105/74, 1999.

**ЛАБОРАТОРНО-СТЕНДОВЫЕ ИСПЫТАНИЯ ТЕПЛОВОЗНЫХ
МОТОРНЫХ МАСЕЛ С ВОВЛЕЧЕНИЕМ НОВОЙ ПРИСАДКИ К-300**
Лебедева Н.А.¹, Ткачев В.Т.², Колокольников А.С.¹, Мещерин Е.М.¹, Зиброва С.Н.¹
**LABORATORY AND ENGINE TESTS OF LOCOMOTIVE DIESEL OILS,
CONTAINING A NEW DETERGENT ADDITIVE**

¹ ООО «НПП Квалитет», г. Люберцы

E-mail: lab73.qualitet@yandex.ru

² ОАО «Коломенский Завод»

Моюще-диспергирующие присадки применяются практически во всех рецептурах моторных масел. Однако если такие присадки синтезируются на основе сульфидированных алкилфенолов, то они являются источниками сернистых газов (сероводород, оксиды серы, меркаптаны и др.) в выхлопных газах двигателей. Кроме того, российских детергентных присадок, способных конкурировать с импортными аналогами, немного: это, к примеру, серосодержащие присадки К-33 и К-36 производства ООО «НПП Квалитет», являющиеся альтернативой известной присадки OLOA-219. Необходимость эффективного импортозамещения для России является весьма острой, она обозначена в Государственной программе №328 «Развитие промышленности и повышение её конкурентоспособности» от 15.04.2014 г.

Вышеобозначенные проблемы послужили толчком к разработке новых детергентных присадок в ООО «НПП Квалитет», в результате лабораторных исследований и опытно-промышленных пробегов была разработана технология сверхщелочной присадки К-300, не содержащей серу, отличающаяся повышенной энергоэффективностью по сравнению с технологией получения серосодержащей присадки – аналога (К-36).

С целью выявления эффективности присадки К-300 в сравнении с серосодержащим аналогом – К-36 в составе образцов тепловозных масел были проведены лабораторно-стендовые испытания. В качестве объектов испытания были приготовлены образцы масел М-14Д₂ и М-6з/14Д₂ с вовлечением К-300 (образцы №2,4) и с вовлечением К-36 (образцы №1,3). Физико-химические свойства образцов приведены в таблице 1.

Таблица 1. Физико-химические свойства исследуемых масел

| Наименование масла | Вязкость кинематическая при 100°С, мм ² /с | Индекс вязкости | Температура застывания, °С | Щелочное число, мг КОН на г масла | Зольность сульфатная, % |
|----------------------------|---|-----------------|----------------------------|-----------------------------------|-------------------------|
| М-14Д ₂ (№1) | 13,70 | 90 | минус 12 | 13,45 | 1,86 |
| М-6з/14Д ₂ (№2) | 15,00 | 140 | минус 35 | 12,69 | 1,86 |

| | | | | | |
|-------------------------------|-------|-----|----------|-------|------|
| М-6з/14Д ₂ (№3) | 14,90 | 141 | минус 35 | 13,45 | 1,88 |
| М-14Д ₂ (№4) | 13,70 | 90 | минус 12 | 13,42 | 1,85 |

В объем лабораторно-стендового комплекса испытаний было включено следующее:

- проверка отдельных исходных физико-химических показателей масла;
- проверка термической стойкости в условиях динамического нагрева;
- оценка моющих и противоизносных свойств;
- проверка воздействия на материалы уплотнений.

Оценка термической стойкости образцов масел проводилась на Q-дерииватографе системы Ф.Паулик, И.Паулик, Л.Эрдеи (Венгрия) в динамическом режиме нагрева от 20 до 800°С со скоростью 5 град/мин в среде воздуха. В качестве основного оценочного критерия принята температура начала и экстремума процесса термоокисления испытуемых масел, характеризующегося экзотермическим эффектом (ДТА), а также характеристика потери массы образцов вследствие нагрева.

Оценка моющих свойств образцов масел осуществлялась на лабораторном стенде – имитаторе одноцилиндрового малоразмерного двигателя с диаметром цилиндра 52 мм и ходом поршня 52 мм (установка ПЗВ-Р). Продолжительность испытаний на установке 6 часов. Оценочным критерием являются лаковые отложения на боковой поверхности поршня. Оценка выражается в баллах от 0 (чистый поршень) до 6 (поверхность покрыта лаком черного цвета).

Проверка противоизносных свойств проводилась в течение 24ч на машине трения по схеме ролик-колодка. Ролик изготовлен из шейки коленчатого вала дизеля (сталь 40Х2Н2МА ГОСТ 4533). Колодка представляет собой фрагмент подшипника скольжения дизеля, ее рабочая поверхность из бронзы марки Бр.С30 согласована с поверхностью ролика. Рабочее давление колодки на поверхность ролика соответствовало рекомендованному для подобных материалов – 50 кг/см² при контактной площади 3 см². Линейная скорость скольжения составляла 7,8 м/с, что соответствует реальным условиям работы в двигателе.

Оценочным критерием является изменение интенсивности изнашивания материалов пары трения.

Проверка воздействия масла на материалы уплотнений проводилась путем выдержки образцов уплотнений в масле в свободном и сжатом состоянии при температуре 100°С в течение 240 часов. При этом периодически регистрировались

изменения величин массы и твердости образцов, относительная остаточная деформация.

В таблице 2 приведены результаты оценки моющих свойств образцов масел.

Таблица 2. Оценка моющих свойств масел на установке ПЗВ-Р.

| Образец | Моющие свойства, балл | | Состояние (подвижность) поршневых колец | |
|----------------------------------|-----------------------|-------------------|---|---------------------------------|
| | факт | требования завода | факт | требования завода |
| Масло М-14Д ₂ , (№1) | 0,5 | ≤ 0,5 | Все кольца подвижны | защемление колец не допускается |
| Масло М-6з/14Д ₂ (№2) | 0,5 | ≤ 0,5 | Все кольца подвижны | |
| Масло М-6з/14Д ₂ (№3) | 0,5 | ≤ 0,5 | Все кольца подвижны | |
| Масло М-14Д ₂ (№4) | 0,5 | ≤ 0,5 | Все кольца подвижны | |

Моющие свойства образцов 1-4 одинаковые и не превышают установленных норм.

Проверка противоизносных свойств образцов масел на машине трения показала, что характеристики износа колодки из бронзы Бр.С30 при работе в условиях смазки исследуемыми образцами имеют вполне приемлемый вид. Из них лучшая характеристика износа получена с образцом №2. Она расположилась даже ниже нижней границы типичного поля износов, полученного по массиву результатов проведенных ранее испытаний товарных и опытных образцов масел групп М-14Г₂, М-14Д₂. изнашивания поверхности стального ролика при этом не обнаружено. Шероховатость его рабочей поверхности после испытаний осталась такой же, как и перед испытаниями, величина микронеровностей Ra находилась в пределах от 0,3 до 0,5 мкм. Изменение массы колодки (износ) в зависимости от продолжительности испытаний в исследуемых средах показано в таблице 3.

Таблица 3. Оценка противоизносных свойств испытуемых масел.

| Продолжительность работы, ч | Износ колодки, г | | |
|-----------------------------|-------------------------|----------------------------|----------------------------|
| | М-14Д ₂ (№1) | М-6з/14Д ₂ (№2) | М-6з/14Д ₂ (№3) |
| 0 | 0 | 0 | 0 |
| 3 | 0,0018 | 0,0011 | 0,0019 |
| 6 | 0,0031 | 0,0016 | 0,0030 |
| 9 | 0,0036 | 0,0019 | 0,0036 |
| 12 | 0,0042 | 0,0021 | 0,0038 |
| 15 | 0,0046 | 0,0023 | 0,0041 |
| 18 | 0,0049 | 0,0026 | 0,0042 |
| 21 | 0,0050 | 0,0026 | 0,0042 |
| 24 | 0,0052 | 0,0027 | 0,0043 |

В таблице 4 приведена оценка воздействий масла М-6з/14Д2 (образец №2 и №3) на материалы уплотнений. Из полученных данных видно, что для всех марок резин в испытанных маслах наблюдается ограниченное изменение массы вследствие набухания или вымывания ингредиентов, достигая равновесного состояния уже после 24 часов выдержки. Твердость резин и относительная остаточная деформация изменялись в допустимых пределах, обычно наблюдаемых для масел соответствующего класса.

Таблица 4 - Результаты испытаний резиновых и паронитовых уплотнений в опытном масле М-6з/14Д₂ (образец №2 и №3)

| Марка резины | Тип каучука | Изменение массы резин, %, за 240 ч | | Твердость в ед. ШОРа | | | | Относительная остаточная деформация ОД, % (сжатие 20%х240 ч) | | Серийное масло М-14Г ₂ ЦС | | |
|---------------------------------------|---------------|------------------------------------|--------|----------------------|--------|------------|--------|--|-------|--------------------------------------|--------|----------------------------|
| | | обр. №2 | обр.№3 | Начальная | | Через 240ч | | | | обр. №2 | обр.№3 | Изменение массы за 240ч, % |
| | | | | обр. №2 | обр.№3 | обр. №2 | обр.№3 | | | | | |
| ИРП-1287 | СКФ-26 | -0,039 | -0,071 | 82 | 78 | 84 | 79 | 12,29 | 31,49 | 0,81 | 85 | 15,59 |
| ИРП-1314 | СКФ-32 | -0,256 | -0,23 | 84 | 85 | 89 | 87 | 46,46 | 66,9 | -0,26 | 88 | 42,02 |
| К-102 | фторкаучук | 0,076 | 0,068 | 82 | 84 | 87 | 87 | 19,2 | 19,28 | 8,82 | 74 | 30,45 |
| 7-9831ш | СКН-26 | 8,045 | 7,893 | 70 | 70 | 77 | 79 | 34,26 | 32,96 | -4,18 | 74 | 39,7 |
| 7-В-14 | СКН-18 | -1,466 | -1,555 | 80 | 80 | 89 | 92 | 43,64 | 51,14 | -4,99 | 94 | 80,4 |
| 7-НО-68-1 | Наирит+СКН | -5,002 | -5,309 | 68 | 70 | 70 | 80 | 68,61 | 66,31 | -0,66 | 74 | 65,7 |
| Резиновая пластина МБС (ГОСТ 7338-82) | СКН | 7,309 | 6,475 | 64 | 64 | 70 | 68 | - | - | 1,71 | 71 | - |
| Парониты | | | | | | | | | | | | |
| ВАТИ-22 | безасбестовый | 3,483 | 3,22 | - | - | - | - | - | - | 1,86 | - | - |
| ПМБ | асбестовый | 23,41 | 19,93 | - | - | - | - | - | - | 15,7 | - | - |

Оценка индукционного периода осадкообразования (ИПО) на установке ДК-НАМИ по ГОСТ 11063 показала, что масло М-6з/14Д2 с присадкой К-300 имеет лучшие показатели, чем с присадкой К-36 (0,026% и 0,033% соответственно).

В результате проведенных лабораторно-стендовых испытаний масел с вовлечением новой бессерной фенатной присадки К-300 и ее серосодержащего аналога – К-36 было установлено:

1. При оценке моющих свойств образцов 1-4 масел на установке ПЗВ-Р были получены одинаковые результаты, все образцы выдерживают испытание (соответствуют требованиям завода к качеству масел).
2. При оценке противоизносных свойств масел лучший результат у образца №2 (наименьший износ колодки), все остальные образцы имеют удовлетворительный результат.
3. При оценке воздействия образцов №2,3 масел на уплотнительные резины было установлено, что изменение показателей (изменение массы резин,%, за 240ч), твердость (в ед. Шора) и относительной остаточной деформации сжатия образцов № 2,3 близки между собой
4. При определении стабильности моторных масел с присадками по индукционному периоду осадкообразования количество осадка (в %) меньше в образце №2.

Таким образом, результаты проведенных лабораторно-стендовых испытаний показали, что бессерная присадка К-300 обеспечивает несколько лучшие прогнозируемые эксплуатационные свойства тепловозных масел, чем серосодержащий аналог – К-36.

Литература

3. Дунаев С.В., Исаев А.В., Ширшов А.Г., Лесин А.В., Михайлова Н.П., Рыжов В.А., Ткачев В.Т. Моторное масло группы Д2 с улучшенными эксплуатационными свойствами// Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2015. - №10. - С.21-30.
4. Ярмолюк, Б.М. Современные моторные масла – проблемы, тенденции, перспективы (обзор)/Б.М. Ярмолюк, В.Н. Антонов, В.В. Юдина, И.А. Любинин, Л.Н. Шкарапута//Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2012. - №12. - С.12-19.

КОМПЛЕКСНАЯ ОЧИСТКА ОТРАБОТАННОГО МОТОРНОГО МАСЛА
Сырманова К.К., Ковалева А.Е., Калдыбекова Ж.Б., Белобородов Б.Е.
COMPLEX TREATMENT OF USED MOTOR OIL

Южно-Казахстанский государственный университет им. М.Ауэзова, Шымкент
E-mail: anastasiya2301@mail.ru

Моторное масло может быть рассмотрено как неотъемлемая часть техники и как конструкционный материал. По завершению срока эксплуатации появляются значительные объемы отработанных моторных масел, которые в настоящее время являются одним из основных типов техногенных отходов, которые оказывают негативное влияние на окружающую среду [1].

До 50 процентов от используемых смазочных материалов необратимо теряется в ходе эксплуатации техники: испаряется, сгорает в двигателях, проливается, смывается и т.д. Остальные 50 процентов подвергаются сильным изменениям под действием условий эксплуатации и подлежат удалению из техники.

В моторных маслах при работе двигателя активно происходят термохимические процессы, которые приводят к понижению качества масла по причине срабатывания присадок и образования продуктов превращений (нерастворимые продукты) [2].

Схема старения моторного масла во многом зависит от конструкционных особенностей двигателя, а также характера процесса его работы. Например, термохимические превращения, происходящие в маслах, в случае дизельного двигателя, обусловлены наличием продуктов неполного сгорания топлива, сажи, содержанием серы в топливе, а в бензиновых – оксидов азота, продуктов превращения топлив, содержащих антидетонаторы и т.д [3].

Проведенные исследования возможности снижения содержания в отработанных моторных маслах ароматических и полиароматических углеводородов с помощью ультразвукового излучения подтвердили эффективность технологии при последующей адсорбционной доочистки вермикулитовым сорбентом.

Установлено, что указанные виды воздействий позволяют значительно снизить содержание металлов и полиароматических углеводородов в составе смазочных средств.

Для отбора навесок из образцов отработанного моторного масла, полученного из разных источников, емкости для хранения и бутылки встряхивались с инверсией в течение 30 секунд, а затем выдерживались в покое 15 секунд. Это позволяло осесть крупным частицам, но сохраняло образцы других компонентов в гомогенном состоянии.

Затем соответствующее количество отработанных проб масла (75 мл) помещалось в пробирки для обработки ультразвуком или в смеситель для получения

образцов эмульсии (в зависимости от содержания воды). На рис. 1 представлена схема воздействия ультразвука на образцы отработанного масла.

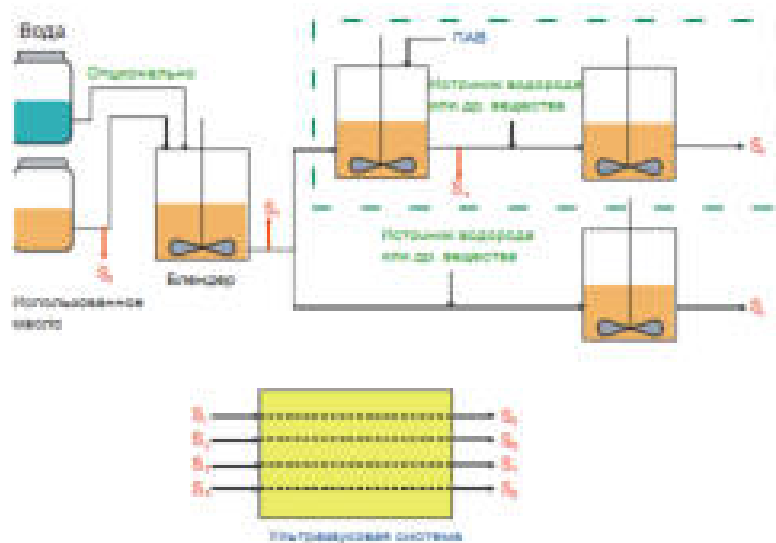


Рис. 1. Экспериментальная установка по изучению влияния ультразвука на отработанное моторное масло

Для каждого образца отработанного масла, чтобы узнать, достаточны ли условия эмульгирования для эффективной реакции ультразвуковой обработки, изучалось эмульсионное состояние «вода-масло» под микроскопом. Также было измерено содержание воды в исходном отработанном масле для достижения состояния эффективного образования пузырьков и мицелл в эмульсии вода-в-масле, чтобы ультразвуковая обработка могла разрушить загрязняющие вещества или стимулировать их разложение. Рекомендуемое содержание воды в эмульсии – 15-20%. В случае наличия в исходном образце меньшего количества воды, необходимо довести этот показатель до рекомендуемого путем разбавления. В некоторых случаях положительное влияние оказывает введение в систему эмульгатора.

Навеску отработанного моторного масла массой 75 г переносили в 125-мл реакционную емкость и подвергали ультразвуковой обработке. Водяная баня используется для поддержания рабочей температуры при $25 \pm 5^\circ\text{C}$. Во время процесса обработки ультразвуком вводили сжатый аргон со скоростью $5 \text{ м}^3/\text{мин}$. Перед началом обработки, в систему вводится раствор 1% вес. перекиси водорода для предотвращения быстрого выделения водорода из образца и получения достаточного количества радикалов в системе.

В процессе ультразвуковой обработки, являющейся сонохимическим воздействием, коагулированные асфальто-смолистые вещества разрушаются до молекулярного состояния. Отделяются от механических примесей смолистые составляющие. Время ультразвукового воздействия может варьироваться от массовой доли механических примесей в отработанном моторном масле.

Далее активированное масло планируется направлять на фильтр адсорбционной очистки. Аппаратное оформление адсорбционной очистки отработанных моторных масел включает комплекс оборудования и его обвязки, обеспечивающий следующие технологические операции: подачу сточных вод в адсорбер, контакт масла с вспученным вермикулитовым сорбентом в адсорбере, отделение очищенного масла от адсорбента и его вывод из адсорбционной аппаратуры, вывод отработанного адсорбента из адсорбера с утилизацией или регенерацией его, загрузку в адсорбер чистого адсорбента.

Вермикулиты характеризуются высокой адсорбционной способностью поглощать продукты окисления углеводородов — смолы, кислородные и другие гетероорганические соединения. Рекомендуется, использовать активированный вермикулит, т.к. при активации происходит растворение значительной части оксидов магния, железа, алюминия, и за этот счет содержание SiO_2 в образцах увеличивается, что влечет повышение поглотительной способности [4].

Исходя из дисперсного состава адсорбента (вермикулита) и фильтрующей загрузки, выбрали принципиальную конструкцию адсорбционных установок с неподвижной загрузкой, через которую масляной поток фильтруется нисходящим потоком со скоростью до 10 м/ч.

Полученные в результате комплексной обработки отработанных моторных масел данные, свидетельствуют о том, что способ обеспечивает эффективную регенерацию масла, т.к. наблюдается снижение содержания металлов, ароматических и полиароматических углеводородов в составе масла (табл. 1), также адсорбционная доочистка вермикулитовым сорбентом позволяет значительно снизить содержание механических примесей и воды.

Используемый комбинированный фильтр-адсорбер легко регенерируется водой, нагретой до 60°C , а вермикулит не теряет своих свойств после многократных циклов «очистки-регенерации».

Таблица 1 - Физико-химические свойства моторных масел

| Показатели | Отработанные моторные масла | | Регенерированные моторные масла | |
|--|--|---|--|--|
| | №1 | №2 | №1 | №2 |
| Вязкость, мм ² /с - при 40 °С - при 100 °С | 60,59 9,52 | 59,74 9,57 | | |
| Содержание механических примесей, %, не более | 0,087 | 0,072 | 0,016 | 0,023 |
| Содержание воды, %, не более | 0,03 | 0,01 | - | - |
| Температура вспышки, °С, не менее | 190 | 205 | 205 | 217 |
| Температура застывания, °С, не более | -23 | -22 | -29 | -30 |
| Плотность, кг/м ³ , не более | 880 | 882 | 875 | 877 |
| Содержание (ppm): - серы; - бензола; - толуола; - ксилола; - полиароматические углеводороды. | 0,3139 23,4 406 823 11,8 | 0,3443 12,8 307 594 7,8 | 0,2432 - - - - | 0,2156 - - - - |
| Содержание (ppm): - свинец (Pb); - цинк (Zn); - алюминий (Al); - кальций (Ca); - магний (Mg); - медь (Cu); - хром (Cr). | 21,16 402,96 57,94 171,94 436,12 37,85 18,26 | 10,69 387,56 41,36 203,12 440,96 32,48 7,95 | 0,98 140,99 12,65 67,54 124,36 3,54 5,89 | 0,89 138,25 11,03 63,41 122,15 3,03 2,18 |

Способ регенерации отработанных моторных масел путем ультразвуковой обработки в условиях диспергирования асфальтосмолистых соединений с последующей очисткой вермикулитовым сорбентом универсален, т.к. применим для различных сортов масел, а также обеспечивает эффективную регенерацию масла по экологически чистой, не энергоемкой и дешевой технологии.

Литература

- Капустин В.М., Тонконогов Б.П., Фукс И.Г. Технология переработки нефти: Учеб. пособие. В 4-х частях. Часть третья. Производство нефтяных смазочных материалов. – М.: Химия, 2014. – 328 с.
- Ковальский. Б. П. Методы и средства повышения эффективности использования смазочных материалов / Б. П. Ковальский. - Новосибирск : Наука. 2005. - 341 с.

3. Лашхи В.Л., Меджибовский А.С., Мещерин Е.М., Шор Г.И. Повышение работоспособности моторных масел в условиях эксплуатации. – М.: ГОСНИТИ, 2003. – 52 с.
4. Malis J., Kristkova M. Structure of vermiculite modified by organic molecules //Acta Geodyn. Geomater.-2005.- Vol.2, №.2. -P.105-111.

**РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ ЗАГУЩАЮЩЕЙ
ПРИСАДКИ «МАКСОЙЛ В3-011» ВХОДЯЩЕЙ В СОСТАВ
ГИДРАВЛИЧЕСКОГО МАСЛА АМГ-10**
Гаврилов П.А., Красная Л.В., Чернышова А.В., Зуева В.Д., Приваленко А.Н.
**DEVELOPMENT OF RESEARCH METHODS FOR THICKENING
ADDITIVE “MAXOIL V3-011” INCLUDED IN HYDRAULIC OIL AMG10**
ФАУ «25 ГосНИИ химмотологии Минобороны России»
E-mail: gavrilov.p.a@mail.ru

Исследования направлены на изучение загущающей поли(мета)алкилакрилатной присадки «Максойл В3-011» в составе гидравлического масла АМГ-10, включающие разработку методов направленных на ее количественное определение в составе масла, установление ее компонентного соответствия, а также молекулярно-массового распределения.

Поставленные задачи решались с использованием существующих и вновь разработанных методов: фильтрации, оптической микроскопии, ИК-спектроскопии, высокоэффективной жидкостной хроматографии. В результате проведенных исследований установлены причины забивки фильтров, связанных с качеством присадки «Максойл В3-011», входящей в состав гидравлического масла АМГ-10.

Объектами исследования являлись образцы из двух промышленных партий присадки «Максойл В3-011»: партия №1 и партия №2, обе партии соответствовали НД производителя.

Предварительные испытания присадок в составе масла АМГ-10, которые проводились по показателям содержания механических примесей» по ГОСТ 10577 установили некоторые различия для указанных продуктов. В результате испытания по ГОСТ 10577 проба масла содержащего присадку партии №1 переставала фильтроваться после прохождения незначительного количества испытуемого образца. Проба масла, содержащая присадку партии №2, успешно фильтровалась через нитроцеллюлозный фильтр (размер пор $\approx 1\text{мкм}$), причем содержание механических примесей не превышало установленную норму.

С целью установления наличия, а также определения размеров нерастворимых гелеобразных и твердых мелкодисперсных осадков в гидравлическом масле отдельно проводилась фильтрация основ масел, а затем присадок двух партий, выдержанных в растворе изооктана. Коэффициент фильтруемости различных основ масел практически не имел отличия для различных партий товарного масла. Тогда как результаты, полученные по показателю коэффициент фильтруемости для растворов двух партий присадки в изооктане, повторяли результаты для растворов присадок в основе масла.

Таким образом, основной вклад в процесс фильтрации, и забивку фильтров, вносился благодаря особенностям самих присадок, а не остальных компонентов, входящие в состав гидравлических масел. Исходя из вышесказанного, в дальнейших исследованиях были задействованы только сами присадки.

Для определения размеров «образований», присутствующих в составе присадок исследования проводились методом оптической микроскопии на тринокулярном микроскопе позволяющим проводить измерения с 40, 100, 400 и 1000 кратным увеличением.

На рисунках показаны результаты микроскопических исследований присадок Максойл ВЗ-011 партии №1 и партии №2. Рисунки представляют собой цифровые фотографии, полученные с применением съёмной камеры.

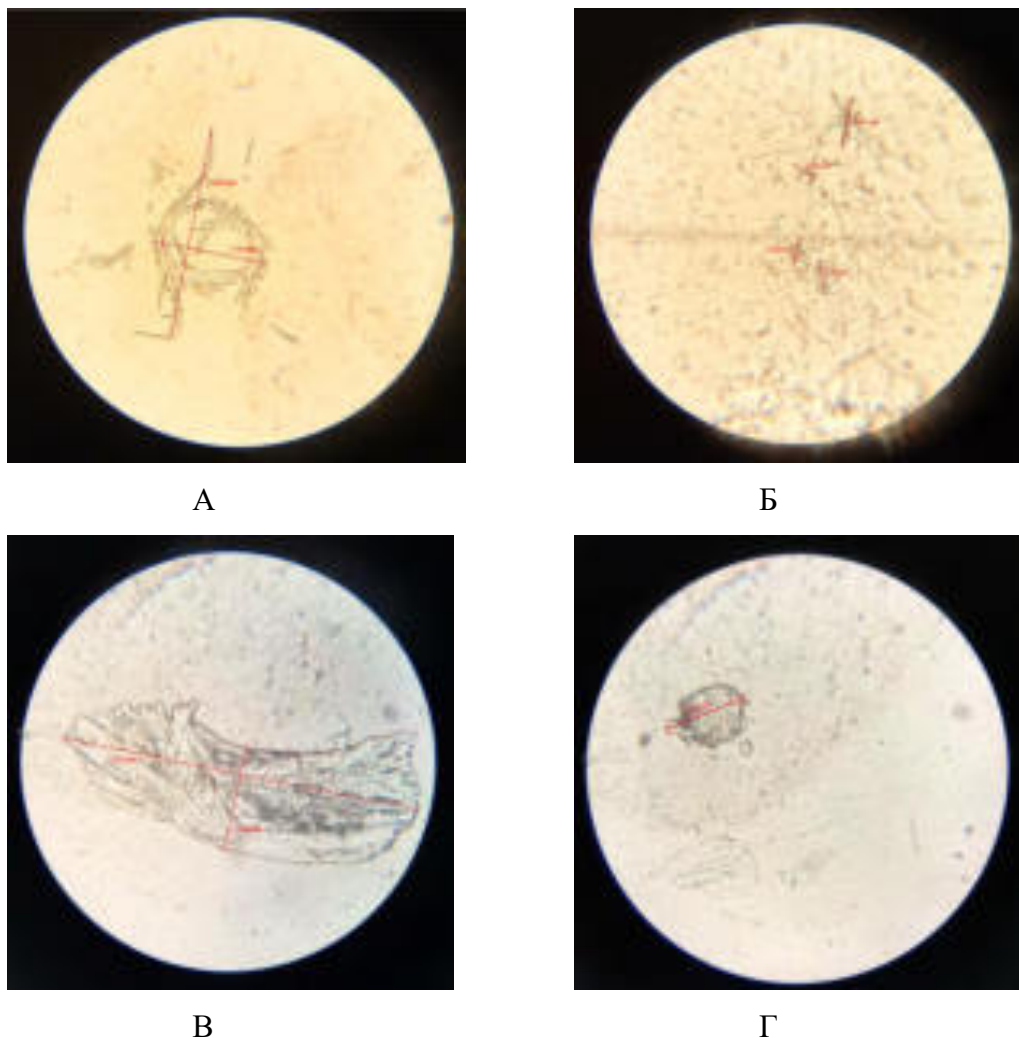


Рис. 1 - Присадка Максойл ВЗ-011: А - партия № 1 кратность оптического увеличения 400, Б - партия № 2 кратность оптического увеличения 400; В - партия №1 кратность оптического увеличения 1000, Г - партия №2 кратность оптического увеличения 1000

Полученные результаты подтверждают различие в процессе фильтрования присадок двух партий, в составе масла АМГ-10. Так присадка партии №1, имеющая «образования» размером по наибольшему габариту от 1,63 до 2,29 мкм, практически не фильтровалась, т. к. размеры были сопоставимы с размерами пор фильтров. В присадке партии №2 наблюдались «образования» с размерами по наибольшему габариту от 0,289 до 0,578 мкм, что объясняет способность к фильтрации гидравлических масел, содержащих присадку этой партии, тогда как масла содержащие присадку партии №1 не фильтровались, что приводило к отказу техники.

Дальнейшие исследования присадок Максойл В3-011 проводились методом ИК-спектроскопии на двухлучевом ИК-Фурье спектрометре.

На рисунках 2-4 приведены совмещенные методом наложения ИК-спектры присадок и их фрагментов для партий присадок №1 и №2, полученные, в диапазоне волновых чисел 4000–400 см⁻¹. При совмещении ИК-спектров присадок наблюдается расхождение в профиле спектров в диапазоне волновых чисел 1800–700 см⁻¹ (рис. 3, 4), что может свидетельствовать о различиях в углеводородном составе присадок. Наиболее интенсивная и характерная область поглощения полиметакрилатной присадки находится в диапазоне волновых чисел 1750–1700 см⁻¹, которая характерна для непредельных сложных эфиров.

На спектре присадки партии №2 интенсивность данного пика (при равных условиях сканирования спектров) выше, что говорит о большей концентрации одного из главных составляющих фрагментов формулы присадки (C=O) по сравнению с присадкой партии №1. Полученное путем расчета, по разработанному методу, количество действующего вещества присадки в приготовленных растворах равной концентрации составило – для партии №1-5,1%, для партии №2 – 10,2% (рис.7).

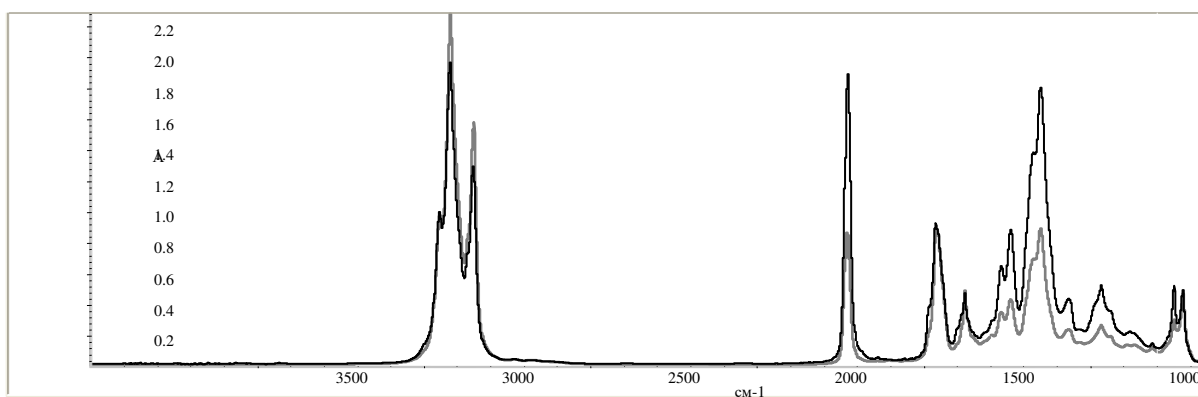


Рис. 2 - Наложение ИК-спектров присадки Максойл-В3-01: партия №1 (серый цвет), партия №2 (чёрный цвет)

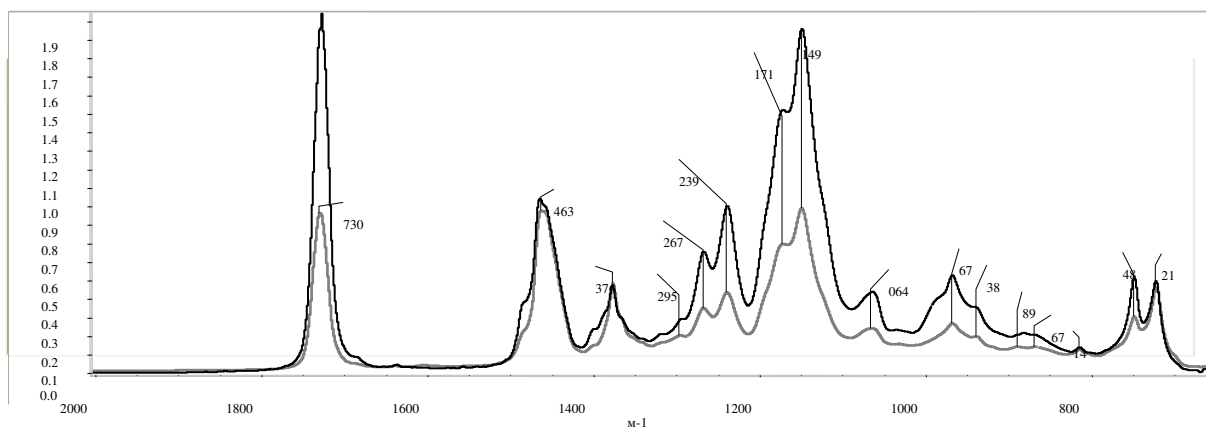


Рис. 3 - Фрагмент наложения ИК-спектров присадки Максойл-В3-01: партия №1 (серый цвет), партия №2 (чёрный цвет)

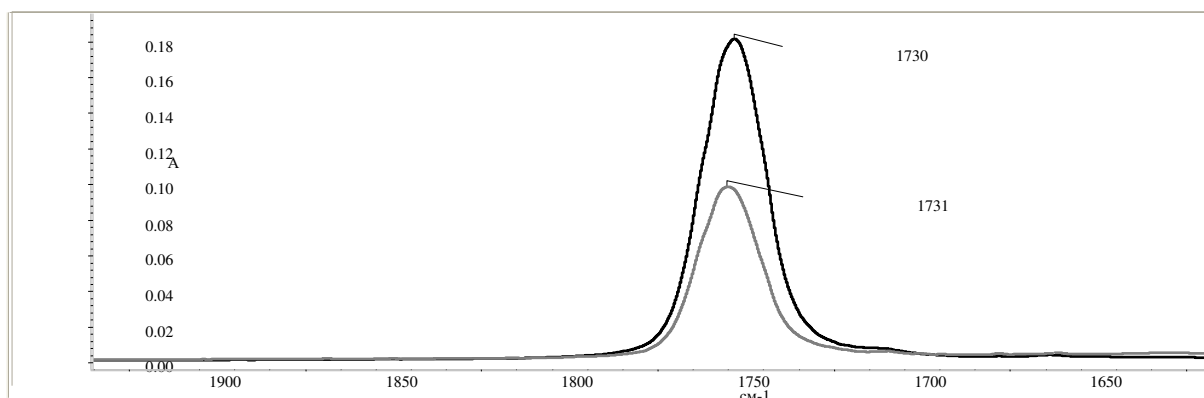


Рис. 4 - Фрагмент наложения ИК-спектров основного действующего компонента присадки Максойл-В3-011: партия №1 (серый цвет), партия №2 (чёрный цвет)

Присадки Максойл В3-011 партия №1 и партия №2 после разбавления ТГФ до 1% масс. были также подвергнуты хроматографическому разделению на эксклюзионных колонках MesoPore Agilent.

В эксклюзионной хроматографии разделение молекул пробы происходит в зависимости от их гидродинамического объема. Разделение обусловлено не какими-то взаимодействиями сорбата со стационарной и подвижной фазами, а является следствием простого процесса сортировки молекул по размерам.

При сравнении профилей хроматограмм присадок Максойл-В3-011 (рис.5,6) партии №1 и партии №2 можно отметить, что на хроматограмме присадок из партии №1 присутствует один пик со временем удерживания 9,29 мин (рис.5А,6), который соответствует полиметакрилатному полимеру с одной молекулярной массой, на хроматограмме присадки партия №2 (рис. 5Б,6) данный пик заменяют несколько пиков,

плавно переходящих друг в друга, с временами удерживания 9,46; 10,22; 10,63 мин.. Эти результаты согласуются с результатами ИК-спектроскопии (рис. 2-4). Такие различия во временах удерживания пиков присадок двух партий могут свидетельствовать о том, что в составе присадки партии №2 содержатся более низкомолекулярные компоненты полимеров, чем в партии №1. (отличия в составе присадок также подтверждается различиями в ИК-спектрах).

Для соотнесения молекулярных масс присадок со стандартными полимерами полистирола были получены хроматограммы полимеров с молекулярными массами от 1860 до 12000 ед. (рис.6). Для присадки №1 характерно наличие одного более тяжелого (мол.м. ≈ 5000) полимера, для присадки партии №2 нескольких, более легких полимеров (по массе изменяющихся от >1860 до ≈ 5000).

Разработанная комплексная методика позволяет оценивать качество, а также прогнозировать надежность работы гидравлических систем ЛА при использовании масел, в состав которых входят присадки поли(мета)алкилакрилатного типа.

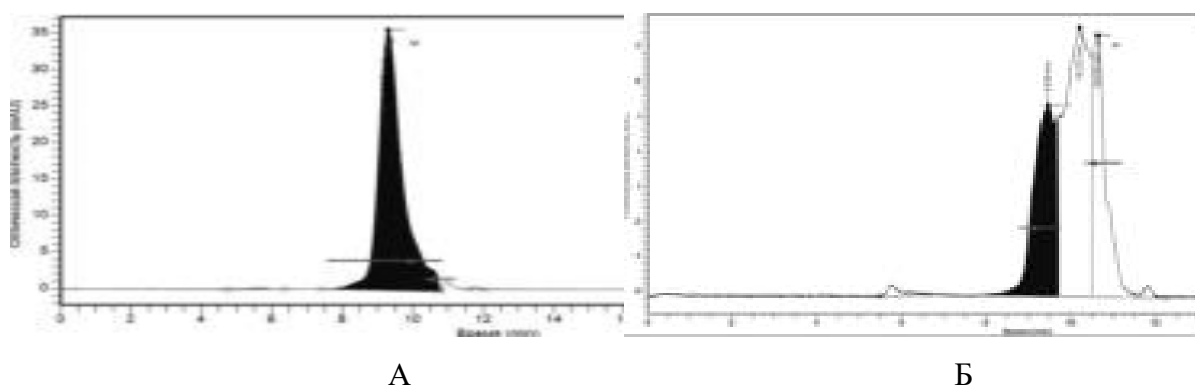


Рис. 5 - Хроматограммы присадки Максойл-ВЗ-011: А – парт. №1 , Б – парт. №2

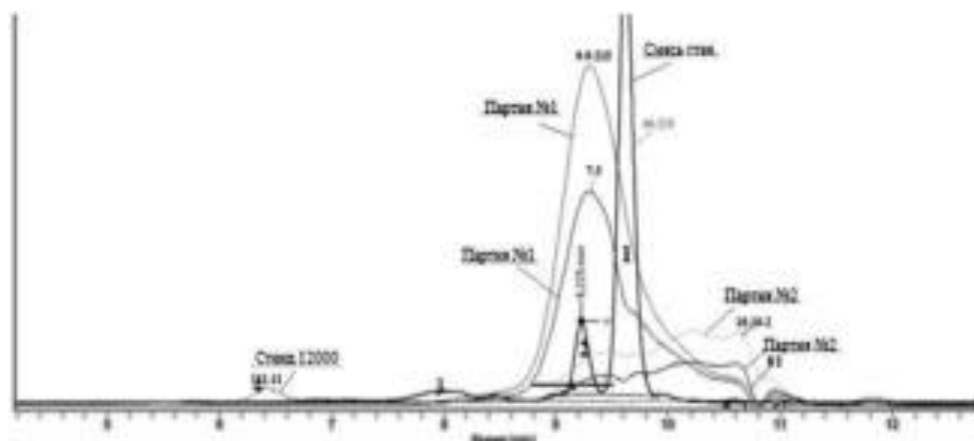


Рис. 6 - Совмещенные хроматограммы присадки Максойл-ВЗ-011 партия №1 и партия №2; хроматограммы стандартов полистирола: смесь стандартов полистирола с мол.м 1860+2980(1);, 4900 (2), 7640 (3), стандарт с мол.м. 12000 (4).

СПОНСОРЫ КОНФЕРЕНЦИИ



Компания **SocTrade™** специализируется на поставках лабораторного оборудования для контроля качества продукции с 1986 года и является эксклюзивным представителем большого количества лидирующих мировых поставщиков лабораторного, научного и исследовательского оборудования. Среди наших клиентов – отделы контроля качества и научно-исследовательские крупных нефтехимических, энергетических и производственных корпораций, институты РАН и профильные научно-исследовательские институты, университеты и промышленные предприятия.

Мы стараемся поддерживать максимально полную линейку оборудования с метрологической поддержкой для контроля качества нефтепродуктов, начиная от пробоотборников для резервуаров хранения и транспортировки и заканчивая мультипараметрическими мобильными экспресс-методами анализа основных параметров на конечной стадии потребления. Для научных и исследовательских лабораторий мы предлагаем более широкий спектр оборудования, включая:

- аналитические весы, тензиометры, анализаторы краевого угла
- муфельные печи, термошкафы, термостаты, инкубаторы,
- сушильные шкафы, испытательные камеры, центрифуги,
- стеклянные реакторы и реакторные установки,
- проточные и стационарные реакторы высокого давления,
- высокотемпературные коррозионностойкие реакторные системы,
- анализаторы содержания отдельных компонент в сложных смесях,
- анализаторы содержания серы и других элементов в жидкостях,
- анализаторы размеров частиц и дзета-потенциала,
- счетчики и датчики частиц в топливах, воздухе, газах и воде,
- системы фракционирования (FFF), ВЭЖХ и ВЭЖЖХ,
- селективные детекторы и системы прекоцентрирования для ГХ
- анализаторы молекулярной массы полимеров и других макромолекул
- анализаторы динамической и статической сорбции паров,
- бомбовые, реакционные и адиабатические калориметры,
- специализированные анализаторы для контроля качества масел, смазок и битумов,
- титраторы, плотномеры, вискозиметры, рефрактометры,
- трибомашин и встраиваемые датчики удаленного контроля состояния смазки,
- индикаторные трубки и другие анализаторы микропримесей в газах,
- потенциостаты, гальваностаты, ячейки и другое электрохимическое оборудование,
- общелабораторное аналитическое оборудование и мебель.

За долгие годы существования в компании **SocTrade™** сложился коллектив специалистов, который способен решить практически любую задачу, относящуюся к подбору оборудования, созданию систем, организации контроля или к разработке аналитических и контрольных методик. Мы не только поставляем оборудование, но и оказываем техническую и методическую поддержку, обеспечиваем сервис, производим гарантийное и послегарантийное обслуживание, а также помогаем в постановке методик анализа и решении проблем аттестации и поверки лабораторного оборудования.

ООО Соктрейд Ко Москва +7(495) 604-44-44 info@soctrade.com
www.soctrade.com



LECO Corporation более 80 лет производит надежное оборудование для решения различных аналитических задач: от рутинных промышленных элементных анализаторов до сложнейших научно-исследовательских хромато-масс-спектрометрических комплексов с времяпролетными масс-анализаторами высокого разрешения. Представительства компании во всем мире, в том числе и в России, обеспечивают не только поставку приборов и всех необходимых расходных материалов, но также полную методическую и техническую поддержку, гарантийное и сервисное обслуживание. Оборудование LECO имеет международный сертификат качества ISO-9001, а также внесено в Государственный реестр средств измерений РФ. В этом году компания представила новое поколение оборудования, в котором сочетается многолетний опыт создания надежных высокотехнологичных решений и инновационные подходы для достижения новых абсолютно уникальных характеристик. Узнать об этом подробнее можно на сайте ru.leco-europe.com.

LECO Corporation предлагает широкий спектр аналитического оборудования, включая элементные анализаторы для органических и неорганических материалов, калориметры, спектрометры тлеющего разряда, термогравиметрические анализаторы, металлографические комплексы и испытательное оборудование. Будучи признанным мировым лидером в анализе угля, кокса и нефтепродуктов LECO предлагает аналогичные готовые решения для контроля качества биомассы и альтернативных видов топлива. В линейке оборудования представлены анализаторы для определения CHNOS в органических и неорганических образцах методами сжигания и плавления, приборы для определения золы/влаги/летучих компонентов, теплотворной способности и многие другие. К примеру, ряд нефтеперерабатывающих заводов России используют в своих лабораториях приборы LECO для анализа катализаторов крекинга, поскольку стандартный метод UOP 703-09 "Определения содержания углерода в катализаторах с помощью индукционной печи и инфракрасного детектора" напрямую предписывает именно использование элементных анализаторов LECO.

Компания LECO известна в мире также своими инновациями в области хромато-масс-спектрометрии. Стратегия в развитии ГХ/МС-приборов позволила таким образом

усовершенствовать метод, что это открыло пользователям абсолютно новые возможности. Хромато-масс-спектрометры LECO серии Pegasus – это пример сочетания уникальных технологий: двумерной газовой хроматографии с высокоскоростным времяпролетным масс-спектрометрическим детектированием высокого разрешения. Такие хромато-масс-спектрометры используются для глубокого изучения каталитических процессов, оптимизации технологических стадий нефтепереработки, распознавания регионов добычи нефтей, подтверждения происхождения аварийных разливов, поиска целевых компонентов в топливах и маркеров в сырой нефти, а также для решения многих других задач.

Использование хромато-масс-спектрометров, в которых установлен планарный многоотражательный времяпролетный масс-анализатор, позволяющий регистрировать с большой скоростью масс-спектры высокого разрешения, позволяет с большой степенью достоверности проводить идентификацию веществ, как по точным массам молекулярных и фрагментных ионов, так и по неискаженным интенсивностям пиков изотопных кластеров. Встроенные в программное обеспечение инструменты для классификации компонентов по точным массам или другим особенностям масс-спектров, построения диаграмм по дефектам масс, эквивалентам двойных связей и соотношению элементов дают пользователю важную дополнительную информацию. Высокая скорость регистрации масс-спектров данного типа анализаторов дает возможность сочетать его с полной двумерной газовой хроматографией. Полученные результаты демонстрируют, что благодаря принципу двумерной хроматографии и получению исчерпывающей информации из масс-спектров высокого разрешения, а также благодаря применению специализированного программного обеспечения для визуализации больших объемов данных и ускорение обработки полученных результатов оказываются уникальными преимуществами при анализе сложных многокомпонентных объектов, какими являются нефть и продукты ее переработки.

СПИСОК УЧАСТНИКОВ КОНФЕРЕНЦИИ

Абилова Гузалия Рашидовна

Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН
abiliti7@yandex.ru

Абрамова Дарья Сергеевна

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН
abramova.ds@mail.ru

Агамалиев Заур Забил

Институт нефтехимических процессов НАН Азербайджана, г. Баку
zaur_agamaliyev@hotmail.com

Аглиуллин Марат Радикович

Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН
maratradikovich@mail.ru

Алентьев Дмитрий Александрович

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН
d.alentiev@ips.ac.ru

Аминов Ришат Ишбирдович

Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН
rishaminov@gmail.com

Анашкин Юрий Викторович

Самарский государственный технический университет
yu.anashkin@gmail.com

Андриако Егор Петрович

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН
e.andriako@mail.ru

Анохина Татьяна Сергеевна

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН
tsanokhina@ips.ac.ru

Артемова Мария Игоревна

РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина
artemovamai@gmail.com

Арутюнов Артем Владимирович

МГУ им. М.В. Ломоносова
aarutyunovv@gmail.com

Арутюнов Владимир Сергеевич

Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН
v_arutyunov@mail.ru

Афаунов Атмир Андзорович

Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН
atmir.afaunov@mail.ru

Афокин Михаил Иванович

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН
m_afokin@ips.ac.ru

Ахмедова Наргиз Фирудин кызы

Бакинский государственный университет
n_akhmed@mail.ru

Бабенко Илья Аркадьевич

Иркутский государственный университет
legatt112@yandex.ru

Бабкин Юрий Алексеевич

Институт проблем химической физики РАН, Институт нефтехимического синтеза им.
А.В. Топчиева РАН
iurii.msk@ips.ac.ru

Баженов Степан Дмитриевич

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН
sbazhenov@ips.ac.ru

Байбакова Кристина Фаридовна

Тольяттинский государственный университет
kri8327@yandex.ru

Байжуманова Толкын Сапарбековна

Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского
baizhuma@mail.ru

Баканев Иван Алексеевич

ООО «РН-ЦИР»
BakanevIA@rn-rdc.ru

Баканова Ольга Сергеевна

Институт химии нефти СО РАН
avr@ipc.tsc.ru

Баулин Сергей Вячеславович

Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий
им. М.В. Ломоносова)
baulinsv@yandex.ru

Бахтин Данила Станиславович

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН
db2@ips.ac.ru

Белоухов Евгений Александрович

Институт проблем переработки углеводородов СО РАН
eugebel@yandex.ru

Белостоцкий Игорь Андреевич

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН
belostotsky@ips.ac.ru

Береснева Екатерина Викторовна

ФАУ "25 ГосНИИ химмотологии Минобороны России"
beresnevaev@mail.ru

Бермешева Евгения Владимировна

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН
Janebp@ips.ac.ru

Бобкова Татьяна Викторовна

Институт проблем переработки углеводородов СО РАН
sprini@list.ru

Большаков Александр Владимирович

ООО "ЛУКОЙЛ - Нижегороднефтеоргсинтез"
Alexander.Bolshakov@lukoil.com

Борецкая Августина Вадимовна

Казанский (Приволжский) федеральный университет
ger-avg91@mail.ru

Борисова Юлианна Геннадьевна

Уфимский государственный нефтяной технический университет
yulianna_borisova@mail.ru

Брыжин Александр Александрович

МГУ им. М.В. Ломоносова
alexandrbr93@gmail.com

Будагова Рахила Назим

Институт катализа и неорганической химии им. М.Ф.Нагиева НАН Азербайджана
rahila.budaqova@mail.ru

Бурцев Александр Алексеевич

МГУ им. М.В.Ломоносова
sahkoooo@mail.ru

Бухтияров Валерий Иванович

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
bic@catalysis.ru, vib@catalysis.ru

Бухтиярова Галина Александровна

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
gab@catalysis.ru

Валиев Динар Зиннурович
Казанский (Приволжский) Федеральный Университет
valievdz@bk.ru

Варфоломеев Сергей Дмитриевич
Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН
sdvarf@sky.chph.ras.ru

Верещагина Надежда Владимировна
ООО «РН-ЦИР»
VereshchaginaNV@rn-rdc.ru

Вернигоров Константин Борисович
СИБУР
VernigorovKB@sibur.ru

Винникова Мария Андреевна
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН
vinnikova@ips.ac.ru

Висалиев Мурат Яхьяевич
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН
visaliev@ips.ac.ru

Власова Евгения Николаевна
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
lili9@mail.ru

Возняк Алена Игоревна
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН
wozniak@ips.ac.ru

Восмериков Антон Александрович
Институт химии нефти СО РАН
antonvosmerikov@gmail.com

Вутолкина Анна Викторовна
МГУ им. М.В. Ломоносова
annavutolkina@mail.ru

Гаврилов Герасим Альбертович
РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина
nekhaev@ips.ac.ru

Гаврилов Павел Алексеевич
ФАУ «25 ГосНИИ химмотологии Минобороны России»
gavrilov.p.a@mail.ru

Гаджиева Камала Шамиль кызы

Институт нефтехимических процессов им. академика Ю.Г. Мамедалиева НАН
Азербайджана
h.kama91@mail.ru

Гаеtkулова Гульшат Камилевна
Уфимский государственный нефтяной технический университет
gulshat.gaetkulova@gmail.com

Ганеева Юлия Муратовна
Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН
ganeeva@iopc.ru

Гахраманов Талех Ордухан
Бакинский государственный университет
taleh_bdu@mail.ru

Герзелиев Ильяс Магомедович
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН
gerzeliev@ips.ac.ru

Глотов Александр Павлович
РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина
glotov.a@gubkin.ru

Глядяев Дмитрий Юрьевич
ФАУ "25 ГосНИИ химмотологии Минобороны России"
glyadyaevd12@yandex.ru

Голинский Дмитрий Владимирович
Институт проблем переработки углеводородов СО РАН
goldim@ihcp.ru

Головко Анатолий Кузьмич
Институт химии нефти СО РАН
golovko@ipc.tsc.ru

Голубев Георгий Сергеевич
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН
Golubevgs@ips.ac.ru

Голубев Олег Владимирович
МГУ имени М.В. Ломоносова
olegolub@mail.ru

Гончарова Арина Владимировна
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН
goncharova@ips.ac.ru

Горбунов Дмитрий Николаевич
МГУ имени М.В. Ломоносова
suskab_91@mail.ru

Горелышева Валерия Евгеньевна

Казанский национальный исследовательский технологический университет
gorelyshevav@gmail.com

Гостев Сергей Сергеевич

Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН
gostev1992@bk.ru

Григорьева Екатерина Викторовна

АО "ВНИИ НП"
trifonovaev@vniinp.ru

Грушевенко Евгения Александровна

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН
evgrushevenko@ips.ac.ru

Губанов Михаил Александрович

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН
gubanov@ips.ac.ru

Гусева Марина Алексеевна

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН
m.guseva@ips.ac.ru

Гусейнов Эльчин Рамиз оглы

Институт катализа и неорганической химии имени академика М. Нагиева НАН
Азербайджана
chem@science.az

Давыдов Илья Алексеевич

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН
davidov.i.a@ips.ac.ru

Дементьев Константин Игоревич

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН
kdementev@gmail.com

Дементьева Оксана Сергеевна

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН
dementyeva@ips.ac.ru

Демихова Наталия Руслановна

РГУ нефти и газа (НИУ) им. И. М. Губкина
natashademihova@icloud.com

Джабаров Эдуард Геннадьевич

РГУ нефти и газа (НИУ) имени И. М. Губкина
dzhabarov.e@mail.ru

Джумабаева Лайла Саламатовна

АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского», г. Алматы;
Казахский национальный исследовательский технический университет им. К.И.
Сатпаева, г. Алматы
djumabaevals@mail.ru

Дмитриев Алексей Владимирович
РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина
alexey-dmitriev-i@yandex.ru

Дмитрук Анна Сергеевна
Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, МГУ имени М.В. Ломоносова
anitadmitruk@gmail.com

Елизарова Надежда Игоревна
РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина
topolyuk.y@gubkin.ru

Ерашева Анастасия Сергеевна
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН
erasheva@ips.ac.ru

Еремеева Анжелика Михайловна
Санкт-Петербургский горный университет
eremeevaanzhelika@rambler.ru

Ермолаев Илья Сергеевич
ФГБНУ ТИСНУМ, ООО «ИНФРА технологии»
ermolaev@tisnum.ru

Жарникова Эльвира Львовна
РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина
nekhaev@ips.ac.ru

Жигарев Всеволод Александрович
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН
zhigarev@ips.ac.ru

Жмылев Виталий Павлович
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН
gmylev@ips.ac.ru

Зарипов Ильназ Ильдарович
СИБУР
zaripovii@sibur.ru

Засыпалов Глеб Олегович
РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина
topolyuk.y@gubkin.ru

Захаров Владимир Александрович

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
zva@catalysis.ru

Зиброва Светлана Николаевна
ООО "НПП Квалитет"
zibrovalana@yandex.ru

Зимин Ярослав Сергеевич
МГУ им. М.В. Ломоносова
iaroslaw.zimin@gmail.com

Зинченко Вероника Владимировна
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
maruna90@bk.ru

Иванов Сергей Викторович
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН
ivanovsv@ips.ac.ru

Иванова Анастасия Николаевна
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
Yiruma96@mail.ru

Иванова Ирина Игоревна
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, МГУ им. М.В. Ломоносова
iiivanova@phys.chem.msu.ru

Иванцов Михаил Иванович
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН
ivantsov@ips.ac.ru

Исламов Ильгиз Илшатович
Институт нефтехимии и катализа РАН
iislamovi@gmail.com

Йолчуева Ульвия Джейхун
Институт нефтехимических процессов им. Ю.Г. Мамедалиева НАН Азербайджана
ulviyya.yolcujeva@gmail.com

Кадиев Хусаин Магамедович
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН
kadiev@ips.ac.ru

Кадиева Малкан Хусаиновна
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН
mkadieva@ips.ac.ru

Каленова Александра Сергеевна
Ярославский государственный технический университет
kurganovaea@ystu.ru

Караваев Александр Александрович
РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина
aleksankarav@yandex.ru

Карпов Василий Михайлович
Московский технологический университет, институт тонких химических технологий
mikki_992@mail.ru

Карпов Глеб Олегович
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН
karpov@ips.ac.ru

Кашкай Айбениз Мирали
Институт катализа и неорганической химии имени академика М. Нагиева НАН
Азербайджана
kashkay@mail.ru

Керимли Фуад Шамсаддин
Бакинский государственный университет
fuad_kerimli80@mail.ru

Ким Ольга Клементьевна
Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского
kimolya82@mail.ru

Киргизов Алексей Юрьевич
Казанский (Приволжский) федеральный университет
lexa0512@gmail.com

Климов Никита Александрович
АО «ВНИИ НП»
klimovna@vniinp.ru

Князева Мария Игоревна
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН
knyazeva@ips.ac.ru

Коблов Евгений Алексеевич
ООО «НПП Квалитет»
qualitet.ek@yandex.ru

Ковалева Анастасия Евгеньевна
Южно-Казахстанский государственный университет им. М. Ауэзова
anastasiya2301@mail.ru

Козлова Алина Александровна
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН
a_a_kozlova@ips.ac.ru

Комаров Илья Константинович

МГУ им. М.В. Ломоносова
Bkmz.1994@yandex.ru

Коренков Константин Олегович
Институт проблем химической физики РАН
konstantinkorenkov@mail.ru

Корнаухова Наталья Алексеевна
Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского. г. Алматы
n_korn77@mail.ru

Косарева Ольга Александровна
ООО "РН-ЦИР"
KosarevaOA@rn-rdc.ru

Крысанова Кристина Олеговна
Объединённый институт высоких температур РАН
vermont.content@gmail.com

Кузнецов Илья Юрьевич
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
maruna90@bk.ru

Кузьмин Алексей Евгеньевич
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН
kuzmin@ips.ac.ru

Куликов Альберт Борисович
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН
akulikov@ips.ac.ru

Куликова Майя Валерьевна
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН
m_krylova@ips.ac.ru

Кучинская Татьяна Сергеевна
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН
k.tatjana15@gmail.com

Лавренов Александр Валентинович
Институт проблем переработки углеводородов СО РАН
direct@ihcp.ru

Лапина Мария Сергеевна
ООО "Газпром ВНИИГАЗ"
M_Lapina@vniigaz.gazprom.ru

Ласкин Артем Игоревич
Казанский (Приволжский) федеральный университет
artemka166@mail.ru

Лебедева Надежда Александровна
ООО "НПП Квалитет"
nadyaLeb@yandex.ru

Левшаков Николай Сергеевич
МГУ им. М.В. Ломоносова
levshakov_nikk@bk.ru

Леденев Сергей Михайлович
Волгоградский государственный технический университет
ledenev@vstu.ru

Локтева Екатерина Сергеевна
МГУ им. М.В. Ломоносова
les@kge.msu.ru

Лугвищук Дмитрий Сергеевич
ФГБНУ ТИСНУМ
lugvishchuk.d@tisnum.ru

Лядов Антон Сергеевич
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН
lyadov@ips.ac.ru

Макеева Дарья Андреевна
МГУ им. М.В. Ломоносова
d-makeeva95@yandex.ru

Маклакова Ирина Александровна
Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН
maklakosha@yandex.ru

Максимов Антон Львович
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН
max@ips.ac.ru

Малышев Сергей Андреевич
МГУ им. М.В. Ломоносова
malyshev.sergey.a@gmail.com

Мамедбейли Эльдар Гусейнгулу
Институт нефтехимических процессов им. Ю.Г. Мамедалиева НАН Азербайджана
gulsum.mete@mail.ru

Маммадова Фидан Акиф
Институт нефтехимических процессов им. Ю.Г. Мамедалиева НАН Азербайджана
fidan.mammadova.msu@gmail.com

Массольд Анастасия Владимировна
ФАУ "25 ГосНИИ химмотологии Министерства обороны Российской Федерации"
Suslik1990.90@bk.ru

Матвеев Павел Валерьевич

ФАУ "25-й ГосНИИ химмотологии Министерства обороны Российской Федерации"
pavelmatveev04@gmail.com

Мацько Михаил Александрович

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
matsko@catalysis.ru

Мельников Дмитрий Петрович

РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина
melnickd@mail.ru

Мельчаков Илья Сергеевич

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН
Melchakov.is@ips.ac.ru

Меркулова Мария Владимировна

МФТИ
mariya.merkulova@phystech.edu

Милордов Дмитрий Валерьевич

Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН
milordoff@ya.ru

Михайлова Анастасия Николаевна

Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН
stasu07@mail.ru

Михайлова Наталья Николаевна

Уфимский государственный нефтяной технический университет
ximik2008@mail.ru

Морозов Максим Александрович

Институт химии нефти СО РАН
fr0stm4n@yandex.ru

Моронцев Александр Алексеевич

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН
morontsev@ips.ac.ru

Мубаракшин Ринат Ранилевич

СИБУР
MubarakshinRR@niost.sibur.ru

Мурашкина Алевтина Владимировна

ФАУ "25 ГосНИИ химмотологии Министерства обороны Российской Федерации"
alyamurashkina@gmail.com

Мусаева Эльнара Сагиб гызы

Институт нефтехимических процессов имени Ю.Г. Мамедалиева НАН Азербайджана
musayeva.e.s.88@gmail.com

Мустафин Харис Вагизович
ОАО «Татнефтехиминвест-холдинг»
jarullin@tnhi.mi.ru

Мухамедьярова Алия Наильевна
Казанский (Приволжский) федеральный университет
anm03@list.ru

Мылтыкбаева Лаура Каденовна
РГП на ПХВ "Институт проблем горения"
laura.kaden@mail.ru

Нагиева Мехрибан Видади гызы
Институт нефтехимических процессов имени Ю.Г. Мамедалиева НАН Азербайджана
mehri.nagieva@mail.ru

Наранов Евгений Русланович
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН
naranov@ips.ac.ru

Настин Антон Николаевич
ООО "РН-ЦИР"
nastinAN@rn-rdc.ru

Нгуен Ван Хуи
Московский технологический университет
filimonov999@mail.ru

Ненашева Мария Владимировна
МГУ им. М. В. Ломоносова
mn2206@yandex.ru

Непомнящий Александр Андреевич
Институт проблем переработки углеводородов СО РАН
himik@ihcp.ru

Ни Денис Сергеевич
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН
nidenis@ips.ac.ru

Никитин Алексей Витальевич
Институт проблем химической физики РАН
ni_kit_in@rambler.ru

Никульшин Павел Анатольевич
АО «ВНИИ НП»
NikulshinPA@vniinp.ru

Новикова Анастасия Сергеевна
ПАО "Нижнекамскнефтехим"
SofronovaOV@nknh.ru

Норко Семен Иванович

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН
semen1210@mail.ru

Обухова Татьяна Константиновна

ИНХС РАН
obukhova@ips.ac.ru

Озерский Алексей Валериевич

Институт проблем химической физики РАН
alex.ozersky.1992@gmail.com

Осипов Алексей Романович

Омский государственный технический университет
Dysprozii@icloud.com

Паланкоев Тимур Ахметович

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН
tralankoev@ips.ac.ru

Панюкова Дарья Игоревна

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН
panykova@ips.ac.ru

Пархоменко Анастасия Александровна

РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина
anparkhomenko@mail.ru

Пересыпкина Екатерина Геннадьевна

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН
peresyapkina_eg@ips.ac.ru

Петров Лев Васильевич

Институт проблем химической физики РАН
plv@icp.ac.ru

Петрухина Наталья Николаевна

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН
n.petrukhina@ips.ac.ru

Пиголева Ирина Владимировна

ООО "РН-ЦИР"
pigolevaiv@rn-rdc.ru

Пискунова Екатерина Сергеевна

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
kate.piscunova@gmail.com

Плате Феликс Альфредович

bakajanai.ore@gmail.com

Подтынников Иван Александрович

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН
podtynnikov@ips.ac.ru

Полевая Виктория Геннадьевна

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН
polevaya@ips.ac.ru

Поликарпова Полина Димитровна

МГУ им. М.В. Ломоносова
polikarpova-polina@rambler.ru

Пономарева Анна Константиновна

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН
ann00x@yandex.ru

Попова Алина Загитовна

МФТИ
popova.az@cet-mipt.ru

Психа Борис Львович

Институт проблем химической физики РАН
psi@icp.ac.ru

Пунанова Светлана Александровна

Институт проблем нефти и газа РАН
runanova@mail.ru

Рогачева Анастасия Олеговна

Томский государственный университет
Roga4eva1015@yandex.ru

Ролдугина Екатерина Алексеевна

МГУ им. М.В. Ломоносова
rolduginakate@mail.ru

Ромазанова Дарья Александровна

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН
romazanova@ips.ac.ru

Руненков Антон Владимирович

РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина
runanton@yandex.ru

Рябинская Ксения Сергеевна

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН
ryabinskaya@mail.ru

Савельев Евгений Алексеевич

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева
savevgenii@gmail.com

Савченко Алексей Олегович

ООО «НПП Квалитет»
savchenko-ao@yandex.ru

Сагарадзе Александр Дмитриевич

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН
sagaradze96@gmail.com

Сайтов Заур Алаудинович

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН
saitov@ips.ac.ru

Самойлов Вадим Олегович

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН
samoilov@ips.ac.ru

Седов Игорь Владимирович

Институт проблем химической физики РАН
isedov@icp.ac.ru

Селезнев Максим Витальевич

ФАУ "25 ГосНИИ химмотологии Министерства обороны Российской Федерации"
mr.selmaks@mail.ru

Сенин Алексей Александрович

ООО «РН-ЦИР»
SeninAA@rn-rdc.ru

Серебренников Дмитрий Вениаминович

Институт нефтехимии и катализа РАН
d25c25@yandex.ru

Сиразиева Лилия Феликсовна

ПАО «Казаньоргсинтез»
Sirlilia@rambler.ru

Слободова Дара Александровна

Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики
dar.slobodova@gmail.com

Смирнова Екатерина Максимовна

РГУ нефти и газа (НИУ) им. И. М. Губкина
Smirnova.em94@gmail.com

Снатенкова Юлия Михайловна

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН
snatenkova@ips.ac.ru

Сорокина Александра Тимуровна

Казанский (Приволжский) Федеральный Университет
alexandrasortim@gmail.com

Сташенко Антон Николаевич

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН
stashenko@ips.ac.ru

Степанов Андрей Александрович

Институт химии нефти СО РАН
stepanov153@yandex.ru

Стоцкая Олеся Анатольевна

Институт экологии Волжского бассейна РАН
stockaya_olesya@mail.ru

Стрекова Людмила Николаевна

Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН
strekova@bk.ru

Стрелкова Валентина Константиновна

РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина
strelkova-valentina@yandex.ru

Сунагатуллина Алиса Шамилевна

Уфимский государственный нефтяной технический университет
meldisse@ya.ru

Темникова Вера Александровна

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН
mikrukova@ips.ac.ru

Терентьева Вера Борисовна

Московский технологический университет, Институт тонких химических технологий
им. М.В. Ломоносова
terenteva-vb@mail.ru

Тимофеев Кирилл Андреевич

Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН
kirill.timofeev1993@gmail.com

Титаренко Марина Андреевна

АО "ВНИИ НП"
titarenkoma@yandex.ru

Тюлюкова Ирина Алексеевна

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирский государственный
университет
i.tiuliukova@gmail.com

Урусова Екатерина Александровна

АО "Ангарскнефтехимпроект"
urusova.katia@yandex.ru

Федоров Дмитрий Павлович
МГУ им. М. В. Ломоносова
dmitryfedorov2014@yandex.ru

Федоров Роман Александрович
МГУ им. М.В. Ломоносова
romafedorof@yandex.ru

Хайруллина Зульфия Рустамовна
Уфимский государственный нефтяной технический университет
zul93@yandex.ru

Хан Оксана Игоревна
РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина
oksa_0096@mail.ru

Хахин Леонид Алексеевич
ООО «РН-ЦИР»
KhakhinLA@rn-rdc.ru

Цаплин Дмитрий Евгеньевич
Химический факультет МГУ
dima-tsaplin-1994@mail.ru

Царенко Алексей Александрович
МФТИ
aleksey.spitsin@phystech.edu

Цветков Олег Николаевич
ИНХС РАН
tsvetkov@ips.ac.ru

Чудаков Ярослав Александрович
РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина
chudakov.yaroslav@gmail.com

Чудакова Мария Владимировна
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН
chudakova@ips.ac.ru

Шайдуллина Гульнара Маратовна
LECO Corporation
Gulnara_Shaidullina@leco.com

Шакиров Искандер Ильгизович
МГУ им. М.В. Ломоносова
sammy-power96@yandex.ru

Шакунова Нинель Владиславовна

Институт катализа неорганической химии имени академика М. Нагиева НАН
Азербайджана
chem@science.az

Шамсуллин Айрат Инсафович

ПАО "Татнефть" им. В.Д. Шашина
ShamsullinAI@tatneft.ru

Шапошник Полина Алексеевна

МГУ им. М.В. Ломоносова
polinashaposhnik@gmail.com

Шека Елена Федоровна

Российский университет дружбы народов
sheka@icp.ac.ru

Шкуренок Виолетта Андреевна

Институт проблем переработки углеводородов СО РАН
letter.89@mail.ru

Эрштейн Антон Сергеевич

ООО "Салаватнефтехимпроект"
01eas@snhpro.ru

Юсовский Алексей Вячеславович

АО "ВНИИ НП"
iusovskiiav@vniinp.ru

Юшкин Алексей Александрович

Gulnara_Shaidullina@leco.com
Halex@ips.ac.ru

Якупов Шамиль Ильмирович

ООО "ЛУКОЙЛ-Нижегороднефтеоргсинтез"
shamil.yakupov@lukoil.com

СОДЕРЖАНИЕ

| | |
|--|----|
| ПРОГРАММА КОНФЕРЕНЦИИ | 10 |
| ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ | 43 |
| АКАДЕМИК А.А. БАЛАНДИН И ЕГО РОЛЬ В РАЗВИТИИ ТЕОРИИ И ПРАКТИКИ ГЕТЕРОГЕННОГО КАТАЛИЗА | |
| Локтева Е.С. | 44 |
| КАТАЛИЗ В ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ В НЕФТЕПЕРЕРАБОТКЕ И НЕФТЕХИМИИ | |
| Максимов А.Л. | 46 |
| КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ГИДРИРОВАНИЕ В НЕФТЕХИМИИ И ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ. ЧТО ВАЖНЕЕ – АКТИВНОСТЬ ИЛИ СЕЛЕКТИВНОСТЬ? | |
| Бухтияров В.И. | 47 |
| ПРИМЕНЕНИЕ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР <i>IN SITU</i> ДЛЯ УСТАНОВЛЕНИЯ МЕХАНИЗМОВ ФОРМИРОВАНИЯ И КАТАЛИТИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ | |
| Иванова И.И. | 49 |
| КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ СУЛЬФИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В ПЕРЕРАБОТКЕ НЕФТЯНОГО И ВОЗОБНОВЛЯЕМОГО УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ | |
| Никкульшин П.А. | 52 |
| ОСОБЕННОСТИ ПЕРЕРАБОТКИ ТЯЖЕЛОГО НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ | |
| Головко А.К. | 53 |
| ХИМИЯ БИОМАССЫ – НОВЫЕ БИОТОПЛИВА И БИОПЛАСТИКИ | |
| Варфоломеев С.Д. | 55 |
| ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ПРОПИЛЕНА: ЧТО НОВОГО? | |
| Лавренов А.В., Булучевский Е.А., Карпова Т.Р., Сайфулина Л.Ф. | 56 |
| КОНВЕРСИЯ СИНТЕЗ-ГАЗА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ | |
| Куликова М.В. | 58 |
| ГРАФЕНОВАЯ ПРИРОДА АМОРФНЫХ ПРИРОДНЫХ И СИНТЕТИЧЕСКИХ УГЛЕРОДОВ | |
| Шека Е.Ф. | 63 |
| ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ РЕСУРСЫ: ПРОБЛЕМЫ И ПРОГНОЗЫ. МОГУТ ЛИ ВОЗОБНОВЛЯЕМЫЕ ИСТОЧНИКИ ЭНЕРГИИ ЗАМЕНИТЬ ИСКОПАЕМОЕ ТОПЛИВО? | |
| Арутюнов В.С., Лисичкин Г.В., Стрекова Л.Н. | 66 |
| АСФАЛЬТЕНОВЫЕ АГРЕГАТЫ ДЛЯ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТЕХНОГЕННЫХ И ЭВОЛЮЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В НЕФТЯНОЙ ЗАЛЕЖИ | |
| Ганеева Ю.М., Юсупова Т.Н., Барская Е.Е., Охотникова Е.С., Романов Г.В. | 67 |
| СЕКЦИЯ I. КАТАЛИЗАТОРЫ И ПРОЦЕССЫ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ | 68 |
| НОВЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ КРЕКИНГА ТЯЖЕЛЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ | |
| Дементьев К.И. | 69 |

| | |
|--|-----|
| СЕРОПОНИЖАЮЩИЕ ДОБАВКИ К КАТАЛИЗАТОРАМ КРЕКИНГА НА ОСНОВЕ АЛЮМОСИЛИКАТА Al-MCM-41 И ГАЛЛУАЗИТНЫХ НАНОТРУБОК Глотов А.П., Левшаков Н.С., Артемова М.И., Вутолкина А.В., Лысенко С.В. | 72 |
| ПРЕВРАЩЕНИЯ МОДЕЛЬНЫХ СМЕСЕЙ Н-УНДЕКАН – ИНДОЛ НА КАТАЛИЗАТОРАХ КРЕКИНГА УСТОЙЧИВЫХ К ДЕЙСТВИЮ АЗОТИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ Бобкова Т.В., Потапенко О.В., Доронин В.П., Сорокина Т.П. | 75 |
| РЕГУЛИРОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ ПРОЧНОСТИ КОМПОЗИЦИОННЫХ НОСИТЕЛЕЙ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ, ПРИГОТОВЛЕННЫХ С ДОБАВЛЕНИЕМ ОТСЕВА НОСИТЕЛЯ Белопухов Е.А., Трегубенко В.Ю., Белый А.С. | 78 |
| ЭКСПРЕСС-МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СУММЫ СЕРО- И АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В УГЛЕВОДОРОДНЫХ ТОПЛИВАХ Пархоменко А.А., Удовиченко А.Н. | 80 |
| ГИДРИРОВАНИЕ ЖИДКИХ ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА И КОКСОВАНИЯ С ПОЛУЧЕНИЕМ КОМПОНЕНТОВ РЕАКТИВНЫХ ТОПЛИВ Самойлов В.О., Иванов С.В., Князева М.И., Куликов А.Б., Максимов А.Л. | 82 |
| ПОЛУЧЕНИЕ МАЛОСЕРНИСТОГО КОМПОНЕНТА СУДОВОГО ТОПЛИВА В ПРОЦЕССЕ ГИДРООЧИСТКИ НА NiW/Al ₂ O ₃ КАТАЛИЗАТОРАХ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ХЕЛАТИРУЮЩИХ РЕАГЕНТОВ Юсовский А.В., Минаев П.П., Шмелькова О.И., Гуляева Л.А., Никульшин П.А. | 85 |
| ОПЕРАТИВНЫЙ МОНИТОРИНГ АКТИВНОСТИ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ УСТАНОВОК ГИДРООЧИСТКИ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА В ООО «ЛУКОЙЛ-НИЖЕГОРОДНЕФТЕОРГСИНТЕЗ» Якупов Ш.И., Голубев И.Ю., Гришин Д.Ф. | 88 |
| ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НОВЫХ ПРЕКУРСОРОВ В СИНТЕЗЕ KCoMoS КАТАЛИЗАТОРОВ СЕЛЕКТИВНОЙ ГИДРООЧИСТКИ БЕНЗИНОВ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА Анашкин Ю.В., Ишутенко Д.И., Никульшин П.А., Пимерзин А.А. | 90 |
| РАЗРАБОТКА ПЕРСПЕКТИВНЫХ АВИАБЕНЗИНОВ Климов Н.А., Ершов М.А. | 94 |
| ВЛИЯНИЕ ПРОЦЕССА ПРОИЗВОДСТВА НА СТАБИЛЬНОСТЬ ДИЗЕЛЬНЫХ ТОПЛИВ ЕВРО Митусова Т.Н., Титаренко М.А. | 96 |
| ПЕРОКСИДНОЕ ОКИСЛЕНИЕ МОДЕЛЬНЫХ СУЛЬФИДОВ В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ МЕЗОПОРИСТЫХ НОСИТЕЛЕЙ Поликарпова П.Д., Акопян А.В., Анисимов А.В., Караханов Э.А. | 99 |
| ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ОБЕССЕРИВАНИЕ СЫРОЙ НЕФТИ ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА В ПРИСУТСТВИИ ЖИРНЫХ КИСЛОТ Федоров Р.А., Акопян А.В., Анисимов А.В. | 102 |
| ГЕТЕРОГЕННЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТ В ПРОЦЕССЕ БЕСЩЕЛОЧНОЙ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕМЕРКАПТАНИЗАЦИИ Иванова А.Н., Кузнецова И.О., Логинова Е.С., Вержичинская С.В., Бухаркина Т.В. .. | 104 |
| ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗОМЕРИЗАЦИИ Н-ГЕПТАНА НА КАТАЛИЗАТОРАХ Pd/WO ₃ /ZrO ₂ | |

| | |
|---|-----|
| Шкуренок В.А., Смоликов М.Д., Яблокова С.С., Кирьянов Д.И., Паукштис Е.А., Белый А.С. | 110 |
| ВЛИЯНИЕ ЦИРКОНИЯ НА СВОЙСТВА АЛЮМОПЛАТИНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ РИФОРМИНГА | |
| Трегубенко В.Ю., Белопухов Е.А., Виниченко Н.В., Удрас И.Е., Белый А.С. | 115 |
| ВЛИЯНИЕ СМОЛ С РАЗЛИЧНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ВАНАДИЛПОРФИРИНОВ НА УСТОЙЧИВОСТЬ ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЕЙ К ОСАЖДЕНИЮ АСФАЛЬТЕНОВ | |
| Абилова Г.Р., Якубов М.Р., Тазеева Э.Г., Борисова Ю.Ю., Милордов Д.В., Якубова С.Г. | 117 |
| ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ В ЖИДКОМ УГЛЕВОДОРОДНОМ СЫРЬЕ И ПРОДУКТАХ ЕГО ПЕРЕРАБОТКИ МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ | |
| Арыстанбекова С.А., Лапина М.С., Волынский А.Б. | 122 |
| НОВЫЕ ПОДХОДЫ К ПОЛУЧЕНИЮ АСФАЛЬТЕНОВЫХ СУЛЬФОКАТИОНИТОВ ИЗ НЕФТЯНЫХ ОСТАТКОВ | |
| Милордов Д.В., Синяшин К.О., Грязнов П.И., Якубов М.Р. | 126 |
| ЭПР И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЙ | |
| Сорокина А.Т., Доломатов М.Ю., Петров А.М., Гафуров М.Р., Орлинский С.Б., Бахтизин Р. З., Хайрудинов И.Р., Еремина С.А. | 130 |
| РАЗРАБОТКА НОСИТЕЛЯ КАТАЛИЗАТОРА ГИДРООБЛАГОРАЖИВАНИЯ ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ | |
| Баканев И.А., Архипова И.А. | 135 |
| ГИДРООЧИСТКА СМЕСЕВОГО ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ТОВАРНОГО ПРОДУКТА С СОДЕРЖАНИЕМ СЕРЫ ≤ 10 ppm | |
| Настин А.Н., Архипова И.А. | 140 |
| ГИДРОГЕНИЗАЦИОННАЯ ПЕРЕРАБОТКА ТЯЖЕЛОЙ СМОЛЫ ПИРОЛИЗА В КОМПОНЕНТЫ МОТОРНЫХ ТОПЛИВ | |
| Иванов С.В., Самойлов В.О., Максимов А.Л. | 145 |
| КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ УПОРЯДОЧЕННЫХ МЕЗОПОРИСТЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ ДЛЯ ГИДРИРОВАНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ И СЕРООРГАНИЧЕСКИХ СУБСТРАТОВ | |
| Вутолкина А.В., Занина А.В., Махмутов Д.Ф., Глотов А.П., Максимов А.Л., Караханов Э.А. | 147 |
| ГИДРИРОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ РУТЕНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ | |
| Чудаков Я.А., Глотов А.П., Стыценко В.Д., Гушин П.А., Винокуров В.А. | 149 |
| ИЗВЛЕЧЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ МОЛИБДЕНА ИЗ ОСТАТКА ГИДРОКОНВЕРСИИ ТЯЖЕЛОГО НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ | |
| Висалиев М.Я., Кадиев Х.М., Зекель Л.А., Кадиева М.Х., Дандаев А.У. | 151 |
| СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНЫХ ВОЛЬФРАМОСОДЕРЖАЩИХ ЧАСТИЦ МИКРОЭМУЛЬСИОННЫМ МЕТОДОМ | |
| Ромазанова Д.А., Абрамова Д.С., Дементьев К.И., Хаджиев С.Н.¹ | 155 |
| СИНТЕЗ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ СУСПЕНЗИЙ НАНОЧАСТИЦ МОЛИБДЕНСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРОКОНВЕРСИИ МЕТОДОМ ОБРАЩЕННЫХ ЭМУЛЬСИЙ | |
| Кадиев Х.М., Кадиева М.Х., Зекель Л.А., Эрман Е.С., Хаджиев С.Н. | 157 |

| | |
|--|-----|
| ГИДРИРОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ НА КАТАЛИЗАТОРАХ, СОДЕРЖАЩИХ МЕЗОПОРИСТЫЕ АЛЮМОСИЛИКАТЫ Наранов Е.Р., Максимов А.Л. | 160 |
| КРЕКИНГ ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ НА КАТАЛИЗАТОРАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПИЛЛАРИРОВАННОГО ЖЕЛЕЗОМ МОНТМОРИЛЛОНИТА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ЦЕОЛИТОМ HZSM-5 С РАЗЛИЧНЫМ СИЛИКАТНЫМ МОДУЛЕМ Ким О.К., Волкова Л.Д., Закарина Н.А., Нурмаканов Е.Е. | 162 |
| ВЛИЯНИЕ ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ АМОРФНОГО ГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ НА СВОЙСТВА КАТАЛИЗАТОРА В РЕАКЦИЯХ КИСЛОТНОГО ТИПА Мухамедьярова А.Н., Нестерова О.В., Борецкий К.С., Егорова С.Р., Курбангалеева А.З., Ламберов А.А. | 166 |
| СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ АРМИРОВАННЫХ ГАЛЛУАЗИТНЫМИ НАНОТРУБКАМИ АЛЮМОСИЛИКАТОВ ТИПА Al-MCM-41 В ИЗОМЕРИЗАЦИИ АРОМАТИЧЕСКОГО СЫРЬЯ Демихова Н.Р., Смирнова Е.М., Глотов А.П. Иванов Е.В., Винокуров В.А., Львов Ю.М. | 170 |
| СЕЛЕКТИВНЫЙ КРЕКИНГ Н-АЛКАНОВ СРЕДНИХ ДИСТИЛЛЯТОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НИЗКОЗАСТЫВАЮЩЕГО ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА Сагарадзе А.Д., Бабкин Ю.А., Дементьев К.И., <u>Хаджиев С.Н.</u> | 172 |
| СИНТЕЗ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ АЛЮМОСОДЕРЖАЩИХ СИСТЕМ ДЛЯ КАТАЛИЗА РЕАКЦИЙ РАЗРЫВА С-С СВЯЗЕЙ Абрамова Д.С., Дементьев К.И., Ромазанова Д.А., <u>Хаджиев С.Н.</u> | 174 |
| АЛКИЛИРОВАНИЕ ИЗОБУТАНА БУТИЛЕНАМИ НА ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ ПОСЛЕ СЕЛЕКТИВНОГО ГИДРИРОВАНИЯ ДИВИНИЛА В СЫРЬЕ <u>Хаджиев С.Н.</u> , Герзелиев И.М., Сайтов З.А., Басханова М.Н., Темникова В.А., Асылбаев Д.Ф. | 176 |
| Fe-ПИЛЛАРНЫЕ СЛОИСТЫЕ АЛЮМОСИЛИКАТЫ ДЛЯ РЕАКЦИИ ДЕГИДРИРОВАНИЯ МЕТИЛБУТЕНОВ Горельшева В.Е., Бочков М.А., Старшинова В.Л., Гневашев С.Г., Пятаев А.В., Харлампида Х.Э., Каралин Э.А., Шинкарев А.А. (мл) | 180 |
| МЕЗОПОРИСТЫЕ ЦЕОЛИТЫ ВЕТА И ZSM-12 В КАЧЕСТВЕ КОМОПОНЕНТОВ КАТАЛИЗАТОРОВ КРЕКИНГА Левшаков Н.С., Глотов А.П., Матевосян Д.В., Максимов А.Л., Караханов Э.А. | 183 |
| КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ОКСИДИРОВАННЫЕ КОМПОЗИЦИИ В ОКИСЛЕНИИ ТИОФЕНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ Брыжин А.А., Руднев В. С., Тарханова И.Г. | 185 |
| РАЗРАБОТКА И СОЗДАНИЕ СОЛЬВЕНТНОЙ ТЕХНОЛОГИИ ОБЛАГОРАЖИВАНИЯ ТЯЖЕЛОГО НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ Магомедов Р.Н., Припахайло А.В., Попова А.З., Марютина Т.А., Шамсуллин А.И., Айнуллоев Т.С., Губайдуллин Ф.Р., Салахов И.И., Зурбашев А.В. | 187 |
| БАРОМЕМБРАННОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ АСФАЛЬТЕНОВ ИЗ ТОЛУОЛА Юшкин А.А., Анохина Т.С., Петрухина Н.Н., Волков А.В. | 191 |

| | |
|--|-----|
| УДАЛЕНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ЯДОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕЗО-МАКРОПОРИСТЫХ СОРБЕНТОВ | |
| Голубев О.В., Максимов А.Л., Караханов Э.А..... | 196 |
| ВОЗДЕЙСТВИЕ ФОТООБЛУЧЕНИЯ НА АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ I-IV ГРУПП СУРАХАНСКОЙ НЕФТИ | |
| Йолчуева У.Дж., Джафарова Р.А., Наджафова М.А., Салманова Ч.К., Мехтиева Г.Н. | 198 |
| КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ РЕЦИРКУЛИРУЮЩИХ NiMoW-СУЛЬФИДНЫХ НАНОДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ В РЕАКЦИЯХ ГИДРИРОВАНИЯ БИЦИКЛИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ | |
| Елизарова Н.И., Тополюк Ю.А., Максимов А.Л..... | 200 |
| ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТАЛЛОВ ПЕРЕМЕННОЙ ВАЛЕНТНОСТИ В КАЧЕСТВЕ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ТРАНСФОРМАЦИИ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ДОМАНИКОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ПЕРВОМАЙСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ | |
| Михайлова А.Н., Каюкова Г.П., Косачев И.П., Вахин А.В..... | 205 |
| ПРЕВРАЩЕНИЕ ПРЯМОГОННОЙ БЕНЗИНОВОЙ ФРАКЦИИ НА ВЫСОКОКРЕМНЕЗЁМНОМ ЦЕОЛИТЕ, МОДИФИЦИРОВАННОМ МЕДЬЮ И ЦИНКОМ | |
| Мамедов С.Э., Ахмедова Н.Ф., Мирзалиева С.Э., Дадашева С.С. | 211 |
| РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ СПОРТИВНОГО БЕНЗИНА НА ООО “ЛУКОЙЛ-НИЖЕГОРОДНЕФТЕОРГСИНТЕЗ” | |
| Рассадин О.В. , Большаков А.В., Чухнин Г.А. , Губин К.А..... | 214 |
| СОВРЕМЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ – ОСНОВА ПРОИЗВОДСТВА МОТОРНЫХ ТОПЛИВ ДЛЯ ТЕХНИКИ, ЭКСПЛУАТИРУЕМОЙ В АРКТИЧЕСКОЙ ЗОНЕ | |
| Береснева Е.В., Лунева В.В., Шарин Е.А..... | 218 |
| ГРУППОВОЙ СОСТАВ И ОКИСЛЕНИЕ ГАЗОКОНДЕНСАТА СЕНОМАНСКОЙ ЗАЛЕЖИ | |
| Нехаев А.И., Жарникова Э.Л., Тополюк Ю.А., Самойлов В.О., Борисов Р.С., Филатова М.П., Слюндина М.С., Багрий Е.И., Максимов А.Л..... | 222 |
| ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ФРАКЦИИ C ₄ ,C ₅ И C ₈ -C ₉ ПИРОЛИЗА БЕНЗИНА ДЛЯ СИНТЕЗА ОКСИГЕНАТОВ И СТАБИЛИЗАТОРОВ | |
| Агамалиев З.З., Меджидов Э.А., Мирзоев В.Г., Нагиева М.В., Расулов Ч.К. | 227 |
| ОКИСЛИТЕЛЬНЫЙ КРЕКИНГ ТЯЖЕЛОГО НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ | |
| Мурашкина А.В., Лихтерова Н.М. | 232 |
| ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГИДРОДИНАМИЧЕСКОЙ КАВИТАЦИИ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЕПРОДУКТОВ | |
| Терентьева В.Б., Николаев А.И., Пешнев Б.В., Арнацкий Г.А..... | 234 |
| КОМПОЗИЦИОННЫЕ СОСТАВЫ ДЕПРЕССОРНО-ДИСПЕРГИРУЮЩИХ ПРИСАДОК ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ДИЗЕЛЬНЫХ ТОПЛИВ | |
| Валиев Д. З., Кемалов А. Ф., Кемалов Р. А., Бурганова Л.Ф. | 238 |
| ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ КУБОВЫХ ОСТАТКОВ ПРОЦЕССОВ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ В ПРОМЫШЛЕННОСТИ СИНТЕТИЧЕСКИХ КАУЧУКОВ | |
| Писарева В.С., Цветкова И.В., Байбакова К.Ф..... | 242 |

| | |
|---|-----|
| ИЗМЕНЕНИЕ СОСТАВА МАСЕЛ АШАЛЬЧИНСКОЙ НЕФТИ ПРИ ЕЁ БИОДЕГРАДАЦИИ АБОРИГЕННОЙ ПОЧВЕННОЙ МИКРОФЛОРОЙ В ЛАБОРАТОРНЫХ УСЛОВИЯХ | |
| Баканова О.С., Антипенко В.Р., Филатов Д.А..... | 244 |
| УЛУЧШЕНИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО КЛИМАТА НА ООО «ЛУКОЙЛ- НИЖЕГОРОДНЕФТЕОРГСИНТЕЗ» ЗА СЧЁТ СНИЖЕНИЯ ФЕНОЛА В СТОЧНЫХ ВОДАХ ПЛК | |
| Большаков А.В., Нестеров М.В., Зинина Н.Д., Рассадин О.В., Дойников С.А..... | 249 |
| СЛАНЦЕВЫЕ ФОРМАЦИИ, ОБОГАЩЕННЫЕ ТОКСИЧНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ: ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ РИСКИ | |
| Пунанова С.А., Нуkenов Д. | 254 |
| КИНЕТИКА МИГРАЦИИ РАЗЛИЧНЫХ НЕФТЕПРОДУКТОВ В ПОЧВУ | |
| Массольд А.В..... | 259 |
| ВЛИЯНИЕ СПОСОБОВ ВВЕДЕНИЯ ТИТАНА НА ИЗОМЕРИЗУЮЩУЮ АКТИВНОСТЬ БЕСЦЕОЛИТНЫХ И ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ Pt- КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ТАГАНСКОГО МОНТМОРИЛОНИТА | |
| Корнаухова Н.А., Закарина Н.А..... | 262 |
| АКТИВНОСТЬ Ni-W(Mo)/Co-Mo СУЛЬФИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ, ПОЛУЧЕННЫХ РАЗЛОЖЕНИЕМ ТИОПРЕКУРСОРОВ <i>IN SITU</i> | |
| Панюкова Д.И., Сизова И.А., Князева М.И., Максимов А.Л..... | 267 |
| Pd-КАТАЛИЗАТОРЫ, НАНЕСЕННЫЕ НА АКТИВИРОВАННЫЙ МОНТМОРИЛЛОНИТ В Na-ФОРМЕ, В ИЗОМЕРИЗАЦИИ n-ГЕКСАНА | |
| Джумабаева Л.С., Закарина Н.А., Елигбаева Г. Ж. | 272 |
| МОДИФИКАЦИЯ ВЫСОКОСЕРНИСТОГО НЕФТЯНОГО КОКСА ГОРЮЧИМИ СЛАНЦАМИ И ПРОДУКТАМИ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ | |
| Стрелкова В.К., Хамидуллин Р.Ф., Жирнов Б.С., Фаткуллин М.Р., Хайрудинов И.Р. | 277 |
| ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ НЕФТЯНОГО ПАРАФИНА В ПРИСУТСТВИИ ПОРОШКОВ КАРБИДА ВОЛЬФРАМА | |
| Морозов М.А., Акимов А.С., Микубаева Е.В., Федущак Т.А., Восмериков А.В. | 282 |
| СЕКЦИЯ II. КАТАЛИЗАТОРЫ И ПРОЦЕССЫ НЕФТЕХИМИИ | 286 |
| ВОССТАНОВЛЕНИЕ АКТИВНОСТИ ЦЕОЛИТНОГО КАТАЛИЗАТОРА АЛКИЛИРОВАНИЯ ИЗОБУТАНА ОЛЕФИНАМИ | |
| Хаджиев С.Н., Герзелиев И.М., Темникова В.А. | 287 |
| СИНТЕЗ И МЕТАТЕЗИСНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 3,3,4,4- ТЕТРАКИС(ТРИФТОРМЕТИЛ)ТРИЦИКЛОНОНЕНА-7 | |
| Карпов Г.О., Борисов И.Л., Волков В.В., Бермешев М.В., Стерлин С.Р., Финкельштейн Е.Ш. | 290 |
| АКТИВНЫЕ ИНТЕРМЕДИАТЫ КИСЛОТНО-КАТАЛИЗИРОВАННОГО ОКИСЛЕНИЯ ЭПОКСИДА СТИРОЛА В ПОЛЯРНЫХ РАСТВОРАХ | |
| Петров Л.В., Психа Б.Л., Спирин М.Г., Соляников В.М..... | 293 |
| КОБАЛЬТ-БРОМИДНАЯ КАТАЛИТИЧЕСКАЯ СИСТЕМА В ХОДЕ РЕАКЦИИ ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ АЛКИЛБЕНЗОЛОВ В УКСУСНОЙ КИСЛОТЕ ПОД ДЕЙСТВИЕМ МОЛЕКУЛЯРНОГО КИСЛОРОДА | |
| Бухаркина Т. В., Вержичинская С.В., Гречишкина О.С., Зинченко В.В., Сапожников В.И. | 298 |

| | |
|---|-----|
| ПОДГОТОВКА ЭТИЛБЕНЗОЛА К ВОСПРОИЗВОДИМОМУ ЭКСПЕРИМЕНТУ ПО ЕГО ЖИДКОФАЗНОМУ ОКИСЛЕНИЮ МОЛЕКУЛЯРНЫМ КИСЛОРОДОМ В ПРИСУТСТВИЕ СТЕАРАТА КОБАЛЬТА Бухаркина Т.В., Вержичинская С.В., Гречишкина О.С., Караджев М.А., Кузнецов И.Ю. | 303 |
| НОВЫЕ РОДИЙСОДЕРЖАЩИЕ ГЕТЕРОГЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ПРОЦЕССА ГИДРОФОРМИЛИРОВАНИЯ ЭТИЛЕНА Горбунов Д.Н., Кардашева Ю.С., Караханов Э.А. | 308 |
| НАНЕСЕННЫЕ ПАЛЛАДИЕВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ СЕЛЕКТИВНОГО ГИДРИРОВАНИЯ НА ОСНОВЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ВЫСОКОПОРИСТЫХ ЯЧЕЙСТЫХ МАТЕРИАЛОВ Киргизов А.Ю., Ильясов И.Р., Ласкин А.И., Ламберов А.А. | 311 |
| ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПРЕВРАЩЕНИЯ n-БУТАНА НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ Восмериков А.А., Восмерикова Л.Н. | 314 |
| КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ УПОРЯДОЧЕННЫХ МЕЗОПОРИСТЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ И ЦЕОЛИТОВ ДЛЯ ИЗОМЕРИЗАЦИИ КСИЛОЛОВ Артемова М.И., Глотов А.П., Иванов Е.В., Гушин П.А., Любименко В.А., Винокуров В.А. | 318 |
| СИНТЕЗ ЦЕОЛИТОПОДОБНОГО МАТЕРИАЛА SAPO-11 С РАЗНОЙ МОРФОЛОГИЕЙ И ТЕКСТУРОЙ КРИСТАЛЛОВ Тюлюкова И.А., Рудина Н.А., Лысиков А.И., Пархомчук Е.В. | 320 |
| СИНТЕЗ АЛИФАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ СМОЛ НА ОСНОВЕ ИЗОПРЕНА Стоцкая О.А., Розенцвет В.А., Саблина Н.А. | 324 |
| ГИДРИРОВАНИЕ ИНДЕН-КУМАРОНОВЫХ СМОЛ НА ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ Джабаров Э.Г., Петрухина Н.Н., Ривкина Т.В., Максимов А.Л. | 328 |
| КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ Pd-КОМПЛЕКСОВ С N-ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ КАРБЕНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ В АДДИТИВНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ 5-ЭТИЛИДЕН-2-НОРБОРНЕНА Возняк А.И., Бермешева Е.В., Беремешев М.В., Топчий М.А., Грибанов П.С., Асаченко А.Ф., Нечаев М.С. | 332 |
| ОДНОСТАДИЙНЫЙ СЕЛЕКТИВНЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА <i>экзо</i> -ПРОИЗВОДНЫХ НОРБОРНЕНОВ. АДДИТИВНАЯ И МЕТАТЕЗИСНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПОЛУЧЕННЫХ МОНОМЕРОВ Гусева М.А., Бермешев М.В., Финкельштейн Е.Ш. | 336 |
| ГОМОПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ НОРБОРНАДИЕНА, ЕГО ДИМЕРА И ТРИМЕРА: СИНТЕЗ И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА Алентьев Д.А., Джапаридзе Д.М., Бермешев М.В., Шантарович В.П., Бекешев В.Г., Асаченко А.Ф., Топчий М.А., Грибанов П.С., Нечаев М.С. | 340 |
| РЕГУЛИРОВАНИЕ ГАЗОТРАНСПОРТНЫХ СВОЙСТВ ПОЛИНОРБОРНЕНОВ ПУТЕМ ПОСТ-ПОЛИМЕРИЗАЦИОННОЙ МОДИФИКАЦИИ ДВОЙНЫХ СВЯЗЕЙ ОСНОВНОЙ ЦЕПИ Моронцев А.А., Жигарев В.А., Рябинская К.С., Никифоров Р.Ю., Белов Н.А., Филатова М.П., Грингольц М.Л., | 342 |

| | |
|--|-----|
| ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНЫХ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТИ АЛЮМООКСИДНОГО НОСИТЕЛЯ НА ПРОЦЕСС ФОРМИРОВАНИЯ ЧАСТИЦ ПАЛЛАДИЯ Борецкая А.В., Ильясов И.Р., Ламберов А.А..... | 346 |
| ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ La_2O_3 С NH_4F Осипов А.Р., Борисов В.А., Понятова С.С., Богданова А.О., Адеева Л.Н., Шляпин Д.А. | 349 |
| ПОГЛОЩЕНИЕ КИСЛОРОДА ТРОЙНОЙ СИСТЕМОЙ ЭПОКСИД СТИРОЛА– АНИЛИН–Cu(II) В ПОЛЯРНОМ РАСТВОРЕ Петров Л.В., Психа Б.Л., Соляников В.М..... | 351 |
| ЛАБОРАТОРНАЯ МЕТОДИКА СРАВНИТЕЛЬНОЙ ОЦЕНКИ ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ АЛКИЛИРОВАНИЯ БЕНЗОЛА [Хаджиев С.Н.], Герзелиев И.М., Жмылев В.П., Остроумова В.А..... | 356 |
| ВЛИЯНИЕ СВЯЗУЮЩЕГО НА СВОЙСТВА КАТАЛИЗАТОРОВ АЛКИЛИРОВАНИЯ БЕНЗОЛА ПРОПИЛЕНОМ НА ОСНОВЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ЦЕОЛИТА БЕТА Андриако Е.П., Бок Т.О., Коннов С.В., Иванова И.И..... | 360 |
| СИНТЕЗ 2-ВИНИЛНОРБОРНАНА ГИДРИРОВАНИЕМ 5-ВИНИЛ-2-НОРБОРНЕНА НА ПРОМЫШЛЕННЫХ НИКЕЛЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ Рябинская К.С., Грингольц М.Л. | 364 |
| Pd-КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ МЕЗОПОРИСТЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ КАРКАСОВ ДЛЯ ГИДРИРОВАНИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ Макеева Д.А., Куликов Л.А..... | 366 |
| ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И АКТИВНОСТЬ Ga- И Zn- АЛЮМОСИЛИКАТОВ В АРОМАТИЗАЦИИ НИЗШИХ АЛКАНОВ Восмериков А.А., Данилова И.Г., Восмерикова Л.Н..... | 369 |
| КАТАЛИЗАТОР НА ОСНОВЕ ЦЕОЛИТА ZSM-5 И ГАЛЛУАЗИТНЫХ НАНОТРУБОК ДЛЯ ИЗОМЕРИЗАЦИИ КСИЛОЛОВ Смирнова Е.М., Артемова М.И., Глотов А.П., Котелев М.С., Винокуров В.А..... | 371 |
| СИНТЕЗ 2,2'-ЭКЗО/ЭНДО И 2,2'-ЭНДО/ЭНДО БИСНОРБОРНАНОВ Пискунова Е.С., Быков В.И., Шорунов С.В., Бермешев М.В. | 373 |
| МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНАЯ КАТАЛИТИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ДЛЯ ВЫСОКОСЕЛЕКТИВНОГО ПОЛУЧЕНИЯ 1-ГЕКСЕНА ИЗ ЭТИЛЕНА Сенин А.А., Чередилин Д.Н., Козлова Г.А., Шелоумов А.М., Афанасьев В.В., Беспалова Н.Б. | 375 |
| ГИДРИРОВАНИЕ НЕФТЕПОЛИМЕРНЫХ СМОЛ НА НЕНАНЕСЕННЫХ СУЛЬФИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ, СИНТЕЗИРУЕМЫХ ИЗ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПРЕКУРСОРОВ Хан О.И., Петрухина Н.Н., Туманян Б.П., Максимов А.Л..... | 377 |
| АДДИТИВНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ДИЦИКЛОПЕНТАДИЕНА В ПРИСУТСТВИИ N-ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ КАРБЕНОВЫХ Pd-КОМПЛЕКСОВ Бермешева Е.В., Возняк А.И., Нечаев М.С., Асаченко А.Ф., Топчий М.А., Грибанов П.С., Бермешев М.В. | 380 |
| СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИМЕР-ПОЛИМЕРНЫХ СМЕСЕЙ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА С НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫМ ПОЛИЭТИЛЕНОМ | |

| | |
|---|-----|
| Гостев С.С., Старчак Е.Е., Ушакова Т.М., Крашенинников В.Г., Гринев В.Г., Маклакова И.А., Новокшонова Л.А. | 383 |
| МОДИФИКАЦИЯ ПОЛОВОЛОКОННЫХ ПОЛИСУЛЬФОНОВЫХ МЕМБРАН НАНОФИБРИЛЛЯРНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗОЙ | |
| Анохина Т.С., Баженов С.Д., Василевский В.П., Петрова Д.А., Винокуров В.А., Волков А.В. | 387 |
| СТАБИЛЬНОСТЬ МЕМБРАННОГО МАТЕРИАЛА Р1М-1 В АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДАХ И НИЗКОЛЕТУЧИХ ПОЛЯРНЫХ ЭКСТРАГЕНТАХ | |
| Анохина Т.С., Юшкин А.А., Борисов И.Л., Василевский В.П., Budd Р.М., Волков А.В. | 392 |
| ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕМБРАН ИЗ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ ИНВЕРСИИ ФАЗ | |
| Юшкин А.А., Ефимов М.Н., Черникова Е.В., Карпачёва Г.П., Волков А.В. | 397 |
| СИНТЕЗ, ДИФТОРЦИКЛОПРОПАНИРОВАНИЕ И ГАЗОРАЗДЕЛИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА НОВОГО МЕТАТЕЗИСНОГО ПОЛИНОРБОРЕНА С СИЛАЦИКЛОПЕНТАНОВЫМ ФРАГМЕНТОМ В МОНОМЕРНОМ ЗВЕНЕ | |
| Жигарев В.А., Моронцев А.А., Никифоров Р.Ю., Белов Н.А., Грингольц М.Л. | 402 |
| ВЛИЯНИЕ ТИПА ЦЕОЛИТНОГО КАТАЛИЗАТОРА НА СОСТАВ ПРОДУКТОВ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ДЕПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПОЛИСТИРОЛА В УГЛЕВОДОРОДНОЙ СРЕДЕ | |
| Дементьев К.И., Бабкин Ю.А., Паланкочев Т.А., Хаджиев С.Н. | 406 |
| ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ПРИГОТОВЛЕНИЯ ГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ НА ЕГО ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ | |
| Урусова Е.А., Скорникова С.А., Алиев Р.Р. | 408 |
| ФОСФОРСОДЕРЖАЩИЕ МАКРОЛИГАНДЫ ДЛЯ ГИДРОФОРМИЛИРОВАНИЯ И КАРБОНИЛИРОВАНИЯ ОЛЕФИНОВ | |
| Ненашева М.В., Карасаева М.М., Горбунов Д.Н., Теренина М.В. | 411 |
| ПРИМЕНЕНИЕ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ В ЭКОЛОГО-АНАЛИТИЧЕСКОМ КОНТРОЛЕ СТОЧНЫХ ВОД ПРОИЗВОДСТВА ПОЛИКАРБОНАТОВ | |
| Сиразиева Л.Ф., Яруллина Р.Р., Ананьева Г.С., Марянина Е.В. | 415 |
| ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАБОТЫ КАТАЛИЗАТОРОВ | |
| Савельев Е.А., Сапунов В.Н. | 417 |
| СИНТЕЗ И ТРАНСФОРМАЦИЯ 1,1-ДИХЛОРО-2-МЕТИЛ-2- ВИНИЛЦИКЛОПРОПАНА | |
| Борисова Ю.Г., Булатова Ю.И., Байбуртли А.В., Раскильдина Г.З. | 420 |
| КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ РАСПАДА КУМИЛГИДРОПЕРОКСИДА, КАТАЛИЗИРОВАННОГО ФЕНОЛСУЛЬФИДАМИ, МЕТОДОМ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ | |
| Кашкай А.М., Гасангулиева Н.М. | 422 |
| ПОЛУЧЕНИЕ СОРБЕНТОВ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ АКТИВАЦИЕЙ ДИСПЕРСНЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ | |
| Нгуен В.Х., Филимонов А.С., Пешнев Б.В. | 424 |
| КОМПЛЕКСНАЯ СОЛЬ КОБАЛЬТА(II) С ТРИПТОФАНОМ КАК БИОМИМЕТИЧЕСКИЙ КАТАЛИЗАТОР В РЕАКЦИЯХ ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ | |
| Гусейнов Э.Р., Шарифова С.К., Зейналов С.Б., Абдуллаева Ф.А., Садыхова Г.К. | 429 |

| | |
|--|-----|
| ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ ЦИКЛОГЕКСАНА ДО ЦИКЛОГЕКСАНОЛА И ЦИКЛОГЕКСАНОНА Каленова А.С., Яркина Е.М., Курганова Е.А., Фролов А.С., Кошель Г.Н. | 432 |
| ЭПОКСИДИРОВАНИЕ СТИРОЛА ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА В ПРИСУТСТВИИ ТЬ- И Pr-СОДЕРЖАЩИХ ПОЛИОКСОВОЛЬФРАМАТОВ Мусаева Э.С, Гарибов Н.И, Алимарданов Х.М, Наджафова М.А..... | 435 |
| ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ВЫСОКОКРЕМНЕЗЕМНЫХ ЦЕОЛИТОВ В РЕАКЦИИ АЛКИЛИРОВАНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ C ₆ -C ₇ ЭТАНОЛОМ И ИЗОПРОПАНОЛОМ Гахраманов Т.О., Амирова Н.М., Искендерова А.А., Мамедов С.Э., Ахмедов Э.И. | 440 |
| АЛКИЛИРОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ БИНОРОМ- <i>s</i> ПОД ДЕЙСТВИЕМ ИОННОЙ ЖИДКОСТИ Et ₃ NH-Al ₂ Cl ₇ Аминов Р.И., Ахмадишина Л.Ф., Хуснутдинов Р.И. | 442 |
| КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ЦЕОЛИТА ZSM-12 ДЛЯ ПРОЦЕССОВ ТРАНСАЛКИЛИРОВАНИЯ-ИЗОМЕРИЗАЦИИ ФРАКЦИИ БТК Цаплин Д.Е., Куликов Л.А., Максимов А.Л., Караханов Э.А..... | 444 |
| ПОЛУЧЕНИЕ ЦЕОЛИТНОГО КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ ПРОЦЕССА ЖИДКОФАЗНОГО АЛКИЛИРОВАНИЯ БЕНЗОЛА ЭТИЛЕНОМ И ЭТАН-ЭТИЛЕНОВЫМИ ФРАКЦИЯМИ ПИРОЛИЗА Павлов М.Л., Эрштейн А.С., Шавалеев Д.А., Басимова Р.А. | 446 |
| ФОСФОРСОДЕРЖАЩИЕ ЦЕОЛИТЫ – ЭФФЕКТИВНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ РЕАКЦИИ ЦИКЛОАЛКИЛИРОВАНИЯ ФЕНОЛА Нагиева М.В., Агамалиев З.З., Мирзоев В.Г., Расулов Ч.К. | 449 |
| РАЗРАБОТКА КИНЕТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ПРОЦЕССА АЛКИЛИРОВАНИЯ ИЗОБУТАНА ОЛЕФИНАМИ Гаекулова Г.К., Хамзин Ю.А., Давлетшин А.Р., Шириязданов Р.Р., Шадрин А.Э.... | 451 |
| ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПРЕКУРСОРОВ ПАЛЛАДИЯ С ПОВЕРХНОСТЬЮ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ КАТАЛИЗАТОРА СЕЛЕКТИВНОГО ГИДРИРОВАНИЯ Ласкин А.И., Ильясов И.Р., Ламберов А.А. | 454 |
| ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЕ ЭТИЛБЕНЗОЛА НА Н-ПЕНТАСИЛАХ МОДИФИЦИРОВАННЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ Керимли Ф.Ш., Магеррамов А.М., Мамедов С.Э. | 459 |
| СИНТЕЗ ДИАМАНТАНА СКЕЛЕТНОЙ ПЕРЕГРУППИРОВКОЙ ЭНДО-ЭНДО-ГЕКСАЦИКЛО[9.2.1.0 ^{2.10} .0 ^{3.8} .0 ^{4.6} .0 ^{5.9}]ТЕТРАДЕКАНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ИОННОЙ ЖИДКОСТИ VM-Fe ₂ Cl ₇ Аминов Р.И., Акшиева А.Н., Хуснутдинов Р.И. | 461 |
| ТЕРМИЧЕСКАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ФРАКЦИИ C ₉ + ПИРОЛИЗА Нехаев А.И., Гаврилов Г.А., Захарян Е.М., Максимов А.Л. | 463 |
| ПОЛУЧЕНИЕ НЕФТЕПОЛИМЕРНОЙ СМОЛЫ ИЗ ТЯЖЕЛОЙ СМОЛЫ ПИРОЛИЗА Дмитриев А.В., Петрухина Н.Н., Туманян Б.П., Максимов А.Л. | 467 |
| ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ВИДОВ СШИВАТЕЛЕЙ ДЛЯ СШИВКИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИАКРИЛАМИДА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДОВ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ Руненков А.В. | 470 |

| | |
|---|-----|
| РЕАКЦИЯ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТРЕХ- И ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ ХРОМСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ С ДОНОРНЫМИ ЛИГАНДАМИ SOS-ТИПА | |
| Бабенко И.А., Безбородов В.А., Вильмс А.И., Белов Г.П. | 472 |
| ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕНА НА ГОМОГЕННЫХ МЕТАЛЛОЦЕНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА И СТРУКТУРЫ | |
| Маклакова И.А., Старчак Е.Е., Ушакова Т.М., Гостев С.С., Крашенинников В.Г., Новокшонова Л.А. | 474 |
| ПЕРСПЕКТИВНАЯ ПЕРЕРАБОТКА C ₅ ФРАКЦИИ ПИРОЛИЗА С ПОЛУЧЕНИЕМ ПРОДУКТОВ ВЫСОКОЙ ДОБАВЛЕННОЙ СТОИМОСТИ | |
| Кулик А.В., Арутюнов И.А., Хахин Л.А. | 477 |
| ОЛИГОМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕНА В ПРИСУТСТВИИ МЕТАЛЛОРГАНИЧЕСКИХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ЦИРКОНИЛ-НАФТЕНАТОВ | |
| Ханметов А.А., Гаджиева К.Ш., Хамиев М.Дж., Алиева Р.В., Багирова Ш.Р., Мамедли Р.З. | 480 |
| ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ПРОДУКТОВ В ПРОЦЕССЕ ПИРОЛИЗА ПОПУТНОГО НЕФТЯНОГО ГАЗА | |
| Баулин С.В., Следзь О.С., Муфтеева И.Р., Кабанова П. Р., Пешнев Б.В. | 482 |
| ТВЕРДОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ ФЕРРИТОВ МЕДИ И ЦИНКА ПОД МИКРОВОЛНОВЫМ ВОЗДЕЙСТВИЕМ | |
| Литвишков Ю.Н., Зульфугарова С.М., Алескерова З.Ф., Гасангулиева Н.М., Шакунова Н.В. | 487 |
| НИЗКОДОЗИРУЕМЫЕ ИНГИБИТОРЫ ГИДРАТООБРАЗОВАНИЯ С АНТИКОРРОЗИОННЫМ И БАКТЕРИЦИДНЫМ ДЕЙСТВИЕМ | |
| Шахмаев Р.Н., Сунагатуллина А.Ш., Зорин В.В. | 491 |
| СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНЫЙ КАТАЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ МАКРОДИОЛИДОВ, СОДЕРЖАЩИХ 1Z,5Z-ДИЕНОВЫЙ ФРАГМЕНТ | |
| Исламов И.И., Хусаинова Э.М., Дьяконов В.А., Джемилев У.М. | 494 |
| ОЛИГОМЕРИЗАЦИЯ АМИЛЕНОВ НА МИКРО- И МИКРО-МЕЗО-МАКРОПОРИСТОМ ЦЕОЛИТЕ Y | |
| Серебренников Д.В., Бубеннов С.В., Хазипова А.Н., Бадикова А.Д., Григорьева Н.Г. | 496 |
| ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ МАЛОТОННАЖНОЙ ХИМИИ В РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ | |
| Лядов А.С., Петрухина Н.Н., Максимов А.Л. | 498 |
| 3-(ПИПЕРИДИНОМЕТОКСИМЕТИЛ)НОРБОРН-5-ЕН В КАЧЕСТВЕ АНТИМИКРОБНОГО СОЕДИНЕНИЯ | |
| Мамедбейли Э.Г., Гаджиева Г.Э., Исмаилова С.В., Ибрагимли С.И., Джафаров И.А., Джафарова Н.А. | 500 |
| СЕЛЕКТИВНОЕ ГИДРИРОВАНИЕ АЦЕТИЛЕНА НА ПАЛЛАДИЙ-МАРГАНЦЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ | |
| Мельников Д.П., Савельева Е.В., Стыценко В.Д. | 502 |
| ОКИСЛЕНИЕ Н-ГЕПТАНА НА СФЕРИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРАХ СОСТАВА: TiO ₂ -SO ₂ -NiO, TiO ₂ -SiO ₂ -Co ₃ O ₄ , TiO ₂ -SiO ₂ -Cr ₂ O ₃ | |
| Рогачева А.О., Бричков А.С., Ларина Т.В., Паукштис Е.А., Козик В.В. | 503 |
| ПРОЦЕСС МЕТАТЕЗИСНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДИЦИКЛОПЕНТАДИЕНА В ПРИСУТСТВИИ ДВУХКОМПОНЕНТНОЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ НА | |

| | |
|--|------------|
| ОСНОВЕ ВОЛЬФРАМА | |
| Новикова А.С., Софронова О.В., Софронова И.А., Шарифуллин И.Г..... | 507 |
| СИНТЕЗ п-КСИЛОЛА АЛКИЛИРОВАНИЕМ ТОЛУОЛА МЕТАНОЛОМ НА СИЛИКОАЛЮМОФОСФАТЕ SAPO-11 | |
| Аглиуллин М.Р., Хайруллина З.Р., Файзуллин А.В., Петров А.И., Бадретдинова А.А. | 509 |
| СЫРЬЕ ДЛЯ НЕФТЯНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ НА БАЗЕ ГИДРОКСИ-1,3- ДИОКСАЦИКЛОАЛКАНОВ | |
| Михайлова Н.Н., Злотский С.С., Богомазова А.А. | 511 |
| ГАЗОФАЗНАЯ ИЗОМЕРИЗАЦИЯ ЦИКЛОГЕКСАНОКСИМА В КАПРОЛАКТАМ НА СИЛИКОАЛЮМОФОСФАТЕ SAPO-11 | |
| Аглиуллин М.Р., Хайруллина З.Р., Файзуллин А.В., Петров А.И., Бадретдинова А.А. | 513 |
| РАЗРАБОТКА ПОЛИМЕРНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ПОЛИ-4- МЕТИЛПЕНТЕНА-1 ДЛЯ 3D ПЕЧАТИ МЕМБРАН | |
| Бахтин Д.С., Игнатенко В.Я., Костюк А.В., Анохина Т.С., Ильин С.О., Антонов С.В., Волков А.В..... | 514 |
| СЕКЦИЯ III. ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕРАБОТКИ ПРИРОДНОГО ГАЗА И УГЛЯ..... | 519 |
| ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ВОДЯНОГО ПАРА НА ПРОЦЕСС МАТРИЧНОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА В СИНТЕЗ-ГАЗ | |
| Озерский А.В., Никитин А.В., Седов И.В., Тимофеев К.А., Комаров И.К., Зимин Я.С., Фёдоров Д.П., Арутюнов В.С. | 520 |
| ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРИРОДЫ НАНЕСЕННОГО МЕТАЛЛА И ЕГО СОДЕРЖАНИЯ НА НЕОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ МЕТАНА | |
| Голинский Д.В., Виниченко Н.В., Затолокина Е.В., Кроль О.В., Белый А.С. | 525 |
| СРАВНЕНИЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ ЖИДКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ ПРИРОДНОГО ГАЗА | |
| Ермолаев И.С., Ермолаев В.С., Мордкович В.З. | 528 |
| СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЦЕННЫХ НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ ИЗ КОМПОНЕНТОВ НЕФТЕЗАВОДСКИХ ГАЗОВ | |
| Никитин А.В., Седов И.В., Озерский А.В., Афаунов А.А., Артамонова Н.Е., Арутюнов В.С..... | 531 |
| ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ДЕГИДРОАРОМАТИЗАЦИИ МЕТАНА НА ЦЕОЛИТАХ ТИПА ZSM-5, МОДИФИЦИРОВАННЫХ Mo И Re | |
| Степанов А.А., Коробицына Л.Л., Восмерилов А.В..... | 534 |
| СИНТЕЗ ДИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА ИЗ СИНТЕЗ-ГАЗА НА КАТАЛИЗАТОРАХ С ЦЕОЛИТАМИ ZSM-5 | |
| Маршев И.И., Белостоцкий И.А., Волнина Э.А., Кипнис М.А. | 539 |
| ВЫСОКОПРОНИЦАЕМАЯ КОМПОЗИЦИОННАЯ МЕМБРАНА НА ОСНОВЕ ПОЛИДЕЦИЛМЕТИЛСИЛОКСАНА С ПОВЫШЕННОЙ СЕЛЕКТИВНОСТЬЮ ПО УГЛЕВОДОРОДАМ C ₃₊ | |
| Грушевенко Е.А., Князева А.А., Борисов И.Л., Волков А.В. | 542 |
| ЗАДЕРЖКИ САМОВОСПЛАМЕНЕНИЯ МЕТАН-ВОЗДУШНЫХ СМЕСЕЙ С ДОБАВКАМИ АЛКАНОВ C ₂ -C ₅ | |

| | |
|---|-----|
| Арутюнов А.В., Никитин А.В., Меркулова М.В., Царенко А.А., Трошин К.Я., Арутюнов В.С..... | 547 |
| АНАЛИЗ ЛИТЕРАТУРНЫХ МОДЕЛЕЙ ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА В ОБЛАСТИ УМЕРЕННЫХ ТЕМПЕРАТУР | |
| Дмитрук А.С., Никитин А.В., Озерский А.В., Арутюнов А.В., Арутюнов В.С..... | 552 |
| ОБРАЗОВАНИЕ САЖИ В ПРОЦЕССЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ПАРЦИАЛЬНОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА В ПРИСУТСТВИИ ПАРОВ ВОДЫ | |
| Лутвищук Д.С., Митберг Э.Б., Мордкович В.З. | 558 |
| Со-КАТАЛИЗАТОРЫ ПРОЦЕССА ФИШЕРА-ТРОПША НАНЕСЕННЫЕ НА УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ ДОПИРОВАННЫЕ АЗОТОМ: ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ, ТИПА, ЛОКАЛИЗАЦИИ | |
| Бурцев А.А., Черняк С.А., Иванов А.С., Маслаков К.И., Егорова Т.Б., Савилов С.В., Лунин В.В. | 562 |
| КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АКТИВНЫХ В СИНТЕЗЕ ФИШЕРА-ТРОПША ДИСПЕРСИЙ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОКСИДНЫМИ ДОБАВКАМИ | |
| Дементьева О.С., Салахов И.И., Смирнов Д.И., Шамсуллин А.И. | 565 |
| ДОБАВКИ К НАНОРМАЗМЕРНЫМ FE-СОДЕРЖАЩИХ СУСПЕНЗИЯМ СИНТЕЗА ФИШЕРА-ТРОПША, ПОДАВЛЯЮЩИЕ ОБРАЗОВАНИЕ CO ₂ | |
| Норко С.И., Дементьева О.С., Куликова М.В. | 568 |
| СИНТЕЗ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА | |
| Иванцов М.И., Чудакова М.В., Куликова М.В. | 571 |
| ФОРМИРОВАНИЕ СТАБИЛЬНЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ДИСПЕРСИЙ, СОДЕРЖАЩИХ НАНОРАЗМЕРНЫЕ ЧАСТИЦЫ МЕТАЛЛОВ | |
| Чудакова М.В., Куликова М.В., Шамсуллин А.И., Айнуллов Т.С. | 573 |
| ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ СИСТЕМ, АКТИВНЫХ В СИНТЕЗЕ УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ СО И Н ₂ | |
| Пономарева А.К., Дементьева О.С., Куликова М.В. | 574 |
| РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ПРОДУКТОВ ПРЯМОГО СИНТЕЗА ДИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА | |
| Самохин П.В., Белостоцкий И.А., Маршев И.И., Кипнис М.А. | 576 |
| ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ВОДЫ В СЫРЬЕ НА ХИМИЗМ КОНВЕРСИИ МЕТАНОЛА В ЖИДКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ | |
| Афокин М.И., Пересыпкина Е.Г., Ионин Д.А. | 581 |
| ОСОБЕННОСТИ КОНВЕРСИИ ДМЭ В ТРЕХФАЗНОМ РЕАКТОРЕ | |
| Сташенко А.Н. | 585 |
| ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В КОНВЕРСИИ ДИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА В ЖИДКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ | |
| Снатенкова Ю.М., Курумов С.А., Матиева З.М. | 588 |
| КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА Mg и Mg-Rh-HZSM-5, ОБРАБОТАННЫХ УЛЬТРАЗВУКОМ, В ПРЕВРАЩЕНИИ ДИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА В НИЗШИЕ ОЛЕФИНЫ | |
| Обухова Т.К., Колесникова Е.Е., Бондаренко Г.Н., Колесниченко Н.В. | 590 |

| | |
|--|------------|
| ПОЛИДИМЕТИЛСИЛАЛКИЛЕНСИЛОКСАНЫ – МАТЕРИАЛЫ СЕЛЕКТИВНЫХ МЕМБРАН ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ СМЕСЕЙ УГЛЕВОДОРОДОВ | |
| Борисов И.Л., Грушевенко Е.А., Ушаков Н.В., Финкельштейн Е.Ш., Волков В.В. | 592 |
| РАЗРАБОТКА И ПРИМЕНЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОЛОВОЛОКОННЫХ МЕМБРАН ДЛЯ ОПТИМИЗАЦИИ МАССООБМЕННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК МЕМБРАННОГО КОНТАКТОРА ГАЗ-ЖИДКОСТЬ В ПРОЦЕССЕ РАЗДЕЛЕНИЯ СМЕСИ ЭТИЛЕН/ЭТАН | |
| Овчарова А.А., Борисов И.Л., Василевский В.П., Баженов С.Д., Бильдюкевич А.В., Волков В.В. | 596 |
| ПРОЦЕСС МАЛОЭНЕРГОЕМКОЙ РЕГЕНЕРАЦИИ АБСОРБЕНТА CO ₂ НА ОСНОВЕ ВОДНОГО РАСТВОРА МОНОЭТАНОЛАМИНА | |
| Баженов С.Д., Хафизов А.М., Новицкий Э.Г. | 601 |
| МЕМБРАННО-АБСОРБЦИОННОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ ОЛЕФИНОВ ИЗ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗОВЫХ СРЕД | |
| Баженов С.Д., Костяная М.И., Василевский В.П., Никитин А.В., Седов И.В., Волков А.В. | 607 |
| СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ХЛОРСОДЕРЖАЩЕГО ПОЛИ(1-ТИМЕТИЛСИЛИЛ-1- ПРОПИНА) ДЛЯ ЭФФЕКТИВНОГО ОТДЕЛЕНИЯ CO ₂ ОТ ПРИРОДНОГО ГАЗА И ДЫМОВЫХ ГАЗОВ | |
| Полевая В.Г., Гейгер В.Ю., Коссов А.А. | 612 |
| КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ЛЕГКИХ АЛКАНОВ В ОЛЕФИНЫ | |
| Байжуманова Т.С., Тунгатарова С.А., Жексенбаева З.Т., Абдухалыков Д.Б., Бегимова Г., Сарсенова Р.О., Жумабек М., Касымхан К., Кауменова Г., Ержанов А. | 616 |
| СУХОЙ РИФОРМИНГ МЕТАНА ДО СИНТЕЗ-ГАЗА НА ПОЛИОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ | |
| Досумов К., Ергазиева Г.Е., Мылтыкбаева Л.К., Тельбаева М.М. | 619 |
| СЕЛЕКТИВНЫЙ СИНТЕЗ H ₂ +CO НА НИЗКОПРОЦЕНТНЫХ ПЛАТИНО- РУТЕНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ | |
| Байжуманова Т.С., Тунгатарова С.А., Жексенбаева З.Т., Бегимова Г., Жумабек М., Кауменова Г., Райысов А., Айдарова А.О. | 624 |
| СОВМЕСТНЫЙ СИНТЕЗ МЕТАНОЛА И ДИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА В ТРЕХФАЗНОМ СЛАРРИ-РЕАКТОРЕ | |
| Губанов М.А., Чудакова М.В., Куликова М.В. | 628 |
| НОВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ КИСЛОРОДНОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА НА ОСНОВЕ ПРОДУКТОВ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ | |
| Мальшев С.А., Шляхтин О.А., Мазо Г.Н., Локтев А.С., Дедов А.Г., Моисеев И.И. | 630 |
| КИНЕТИКА РЕАКЦИИ СИНТЕЗА ОЛЕФИНОВ ИЗ ДМЭ НА ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ | |
| Пересыпкина Е.Г., Давыдов И.А. | 634 |
| СЕКЦИЯ IV. ХИМИЯ ВОЗОБНОВЛЯЕМОГО УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ | 637 |
| КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ФОСФИДОВ НИКЕЛЯ: ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ПРИГОТОВЛЕНИЯ И ПРИРОДЫ НОСИТЕЛЯ НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА В РЕАКЦИИ ГИДРОДЕОКСИГЕНАЦИИ МЕТИЛПАЛЬМИТАТА | |
| Шаманаев И.В., Делий И.В., Бухтиярова Г.А. | 638 |

| | |
|---|-----|
| ГИДРОДЕОКСИГЕНАЦИЯ РАСТИТЕЛЬНОГО МАСЛА НА КАТАЛИЗАТОРАХ NiMoS/WO ₃ -Al ₂ O ₃ Непомнящий А.А., Булучевский Е.А., Лавренов А.В., Юрпалов В.Л., Гуляева Т.И., Дроздов В.А. | 643 |
| ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РАПСОВОГО МАСЛА И СО НА АКТИВНОСТЬ СУЛЬФИДНЫХ CoMo/Al ₂ O ₃ и NiMo/Al ₂ O ₃ КАТАЛИЗАТОРОВ В ПРОЦЕССЕ ГИДРООЧИСТКИ ПРЯМОГОННОЙ ДИЗЕЛЬНОЙ ФРАКЦИИ Власова Е.Н., Александров П.В., Бухтиярова Г.А., Делий И.В., Порсин А.А., Нуждин А.Л., Бухтияров В.И. | 646 |
| СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТЫХ ДИЗЕЛЬНЫХ ТОПЛИВ И ПУТИ ПОВЫШЕНИЯ ИХ КАЧЕСТВА Еремеева А.М., Кондрашева Н.К., Нелькенбаум К.С. | 651 |
| КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРОПРОЦЕССОВ НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ РУТЕНИЯ, ИММОБИЛИЗОВАННЫХ НА ПОВЕРХНОСТИ МЕЗОПОРИСТЫХ НАНОСФЕРИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ Шакиров И.И., Бороноев М.П. | 654 |
| ГИДРОТЕРМАЛЬНАЯ КАРБОНИЗАЦИЯ БИОМАССЫ Крысанова К.О., Зайченко В.М., Крылова А.Ю. | 656 |
| ХРОМАТОГРАФИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА И ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ ПЕКТИНОВЫХ ПОЛИСАХАРИДОВ Слободова Д.А., Горшкова Р.М., Панарин Е.Ф. | 659 |
| КОНВЕРСИЯ ИЗОБУТАНОЛА И ЭТАНОЛА НА ЦЕОЛИТАХ MF1 И КОМПОЗИТЕ MF1/MCM-41, СИНТЕЗИРОВАННЫХ ГИДРОТЕРМАЛЬНО-МИКРОВОЛНОВЫМ МЕТОДОМ Караваев А.А., Митиненко А.С., Локтев А.С., Дедов А.Г., Моисеев И.И. | 663 |
| ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА БИОЭТАНОЛЬНОГО ТОПЛИВА E30 Григорьева Е.В., Ершов М.А. | 666 |
| СТАБИЛИЗАЦИЯ ПОТОКА И ФАКТОРА РАЗДЕЛЕНИЯ БУТАНОЛ/ВОДА В НОВОМ ПРОЦЕССЕ ПЕРВАПОРАЦИОННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ ФЕРМЕНТАЦИОННЫХ СМЕСЕЙ Голубев Г.С., Борисов И.Л., Василевский В.П., Волков В.В. | 668 |
| КИНЕТИКА ГИДРОГЕНОЛИЗА ГЛИЦЕРИНА ДО 1,2-ПРОПИЛЕНГЛИКОЛЯ Мельчаков И.С., Дмитриев Г.С., Занавескин Л.Н., Хаджиев В.И. | 673 |
| ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ АЛКИЛИРОВАНИЕ ГЛИЦЕРИНА АЦЕТОНОМ НА ПАЛЛАДИРОВАННОМ УГЛЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГОМОГЕННОГО СОКАТАЛИЗАТОРА Ни Д.С., Самойлов В.О., Максимов А.Л. | 675 |
| ИЗУЧЕНИЕ ГИДРОГЕНИЗАЦИОННЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ГВАЯКОЛА НА ФОСФИДЕ НИКЕЛЯ, СФОРМИРОВАННОМ <i>IN SITU</i> ИЗ МАСЛОРАСТВОРИМЫХ ПРЕКУРСОРОВ Винникова М.А., Максимов А.Л. | 680 |
| ВЛИЯНИЕ АЦЕТОНА НА ПРЕВРАЩЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ В КАТАЛИТИЧЕСКОМ КРЕКИНГЕ Паланкоев Т.А., Дементьев К.И. | 682 |
| НОВЫЙ МЕТОД МОДИФИКАЦИИ ПЕКТИНОВЫХ ПОЛИСАХАРИДОВ Слободова Д.А., Горшкова Р.М., Панарин Е.Ф. | 685 |

| | |
|--|-----|
| СИНТЕЗ ИЗОБУТИЛЕНА ИЗ ЭТАНОЛА НА ZnO/ZrO ₂ Шапошник П.А., Пономарева О.А., Коц П.А., Коннов С.В., Иванова И.И..... | 688 |
| МЕМБРАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕТИЛАЛКИЛСИЛОКСАНОВ С РАЗЛИЧНОЙ ДЛИНОЙ БОКОВОГО ЗАМЕСТИТЕЛЯ ДЛЯ ПЕРВАПОРАЦИОННОГО ВЫДЕЛЕНИЯ ОКСИГЕНАТОВ ИЗ ВОДЫ Подтынников И.А., Грушевенко Е.А., Голубев Г.С., Шарова О.А., Волков В.В., Борисов И.Л. | 693 |
| ЭФФЕКТИВНЫЙ МЕМБРАННЫЙ МЕТОД ВЫДЕЛЕНИЯ БИОСПИРТОВ КАК АЛЬТЕРНАТИВНЫХ ИСТОЧНИКОВ ЭНЕРГИИ Козлова А.А., Шалыгин М.Г., Тепляков В.В..... | 697 |
| ТРОЙНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ СО ₂ С ПРОПИЛЕНОКСИДОМ И БУТЕНОКСИДОМ Коренков К.О., Чуканова О.М., Седов И.В. | 701 |
| ГИДРОДЕОКСИГЕНАЦИЯ МОДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ БИОНЕФТИ В УСЛОВИЯХ НАНОГЕТЕРОГЕННОГО КАТАЛИЗА Засыпалов Г.О., Тополук Ю.А., Нехаев А.И..... | 704 |
| СВОЙСТВА НИКЕЛЬ-СУЛЬФИДНОГО КАТАЛИЗАТОРА В ПРОЦЕССЕ ДЕОКСИГЕНАЦИИ ЖИРНЫХ КИСЛОТ Карпов В.М., Иванов Г.А., Данюшевский В.Я., Кацман Е.А. | 707 |
| РАЗРАБОТКА КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ МЕЗОПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ГИДРООБЛАГОРАЖИВАНИЯ БИО-НЕФТИ Ролдугина Е.А., Шаяхметов Н.Н., Максимов А.Л., Караханов Э.А. | 711 |
| СЕКЦИЯ V. ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ СМАЗОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ПРИСАДОК | 714 |
| ПОЛУЧЕНИЕ БЕЛЫХ МАСЕЛ ИЗ ПРОДУКТОВ ГИДРОКРЕКИНГА Пиголева И.В., Шабалина Т.Н., Заглядова С.В., Китова М.В. | 715 |
| ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТИЛИЗОБУТИЛКЕТОНА В КАЧЕСТВЕ РАСТВОРИТЕЛЯ ДЛЯ ПРОЦЕССА ДЕПАРАФИНИЗАЦИИ РАФИНАТОВ СЕЛЕКТИВНОЙ ОЧИСТКИ Косарева О.А., Антонов С.А., Заглядова С.В..... | 718 |
| ИССЛЕДОВАНИЯ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ СТАБИЛЬНОСТИ ГИДРАВЛИЧЕСКИХ МАСЕЛ Петров Л.В., Психа Б.Л., Тыщенко В.А., Шейкина Н.А., Куликова И.А., Гаврилова И.А. | 721 |
| ИССЛЕДОВАНИЕ ТРИБОЛОГИЧЕСКОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ КОМПОЗИЦИЙ БЕЗЗОЛЬНЫХ ДИТИОФОСФАТОВ И ДИТИОКАРБАМАТОВ В СРЕДЕ УГЛЕВОДОРОДНОГО МАСЛА Золотов В.А., Селезнев М.В., Матвеев П.В..... | 726 |
| ИССЛЕДОВАНИЕ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ЛИТИЕВЫХ ПЛАСТИЧНЫХ СМАЗОК, СОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИЦИИ ТВЕРДЫХ ДОБАВОК Глядяев Д.Ю. | 730 |
| БИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПРИСАДКИ ДЛЯ ДИЗЕЛЬНЫХ ТОПЛИВ Верещагина Н.В., Полянский К.Б., Земцов Д.Б., Сенин А.А., Беспалова Н.Б. | 732 |
| КОНСЕРВАЦИОННАЯ ЖИДКОСТЬ НА БАЗЕ СОЛИ МОНОЭФИРА ГЕКСЕНИЛЯНТАРНОЙ КИСЛОТЫ Мамедъяров М.А., Аббасов В.М., Алиева Ф.Х., Ибрагимзаде Г.Ф., Мамедова Ф.А.... | 734 |

| | |
|---|-----|
| СИНТЕЗ СЕРОСОДЕРЖАЩЕЙ ПРИСАДКИ К СМАЗОЧНЫМ МАТЕРИАЛАМ Лагерева М.С., Леденёв С.М. | 737 |
| ИССЛЕДОВАНИЕ СМАЗЫВАЮЩИХ СВОЙСТВ ПРИСАДКИ К СМАЗОЧНЫМ МАСЛАМ НА ОСНОВЕ ЦИКЛОАЛКОКСИ-ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ ЭФИРОВ Будагова Р.Н., Зейналов С.Б., Талыблы И.А., Садыхова Г.К., Ходжаев Г.Х. | 738 |
| СИНТЕЗ ПРИСАДОК НА ОСНОВЕ ПРОДУКТА КОНДЕНСАЦИИ АЛКИЛФЕНОЛА С ФОРМАЛЬДЕГИДОМ Меджибовский А.С., Колокольников А.С., Зиброва С.Н., Коблов Е.А. | 740 |
| ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ БЕССЕРНЫХ МОЮЩИХ ПРИСАДОК В МОТОРНЫХ МАСЛАХ Меджибовский А.С., Колокольников А.С., Коблов Е.А., Зиброва С.Н. | 745 |
| НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ФОСФОРИЛИРОВАНИЕ АЛКИЛФЕНОЛОВ – ПЕРСПЕКТИВНЫЙ СПОСОБ СИНТЕЗА ОГНЕСТОЙКИХ МАСЕЛ Меджибовский А.С., Колокольников А.С., Савченко А.О. | 750 |
| ЛАБОРАТОРНО-СТЕНДОВЫЕ ИСПЫТАНИЯ ТЕПЛОВОЗНЫХ МОТОРНЫХ МАСЕЛ С ВОВЛЕЧЕНИЕМ НОВОЙ ПРИСАДКИ К-300 Лебедева Н.А., Ткачев В.Т., Колокольников А.С., Мещерин Е.М., Зиброва С.Н. | 754 |
| КОМПЛЕКСНАЯ ОЧИСТКА ОТРАБОТАННОГО МОТОРНОГО МАСЛА Сырманова К.К., Ковалева А.Е., Калдыбекова Ж.Б., Белобородов Б.Е. | 760 |
| РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ ЗАГУЩАЮЩЕЙ ПРИСАДКИ «МАКСОЙЛ ВЗ-011» ВХОДЯЩЕЙ В СОСТАВ ГИДРАВЛИЧЕСКОГО МАСЛА АМГ- 10 Гаврилов П.А., Красная Л.В., Чернышова А.В., Зуева В.Д., Приваленко А.Н. | 765 |
| СПОНСОРЫ КОНФЕРЕНЦИИ | 770 |
| СПИСОК УЧАСТНИКОВ КОНФЕРЕНЦИИ | 774 |

1574 978-5-4402615-5-5

