



Российская Академия Наук

2025, том 65, номер 6

Ноябрь–Декабрь



НЕФТЕХИМИЯ

PETROLEUM

CHEMISTRY

СОДЕРЖАНИЕ

Том 65, номер 6, 2025

От газификации угля до синтеза Фишера–Тропша

*К. Б. Рудяк, А. В. Кулик, М. Н. Михайлов,
Е. В. Королев, Е. В. Николаева, Д. А. Григорьев*

429

Особенности термоадсорбционного извлечения асфальтенов из тяжелой нефти

*И. П. Косачев, С. Г. Якубова, Э. Г. Тазеева,
Д. И. Тазеев, Н. А. Миронов, Д. В. Милордов*

453

Зависимость низкотемпературных реологических свойств и спектральных коэффициентов тяжелой высоковязкой нефти от нефте вытесняющих композиций

Л. А. Стрелец

461

Модификация ультрафильтрационных мембран из полиакрилонитрила углеродными частицами для баромембранных выделения из нефти смолистых соединений и асфальтенов

*А. П. Небесская, Ю. В. Шворобей, А. В. Балынин,
А. Ю. Канатьева, А. А. Юшкин, А. В. Волков*

472

Зависимость физико-химических и каталитических свойств Ni–Mo/Al₂O₃-катализатора защитного слоя от сорбции кремния в процессе гидроочистки дизельной фракции

*И. С. Голубев, П. П. Дик, А. А. Почтарь, И. А. Мик,
Р. В. Петров, С. И. Решетников, А. С. Носков*

491

Сравнительное исследование гидрирования карбонильных соединений различных классов на гранулированных металло-оксидных катализаторах Me/Al₂O₃ (Me = Ni, Co, Cu)

*А. Л. Нуждин, М. В. Бухтиярова, В. П. Пахарукова,
П. В. Александров, С. О. Утьева, Г. А. Бухтиярова*

501

Катализаторы гидрирования нитробензола на основе палладия, нанесенного на опоку или диатомит

*Е. В. Шувалова, С. И. Помогайло, Е. И. Кнерельман,
Р. И. Джусупкалиева, Е. В. Пугачева, Л. М. Кустов*

510

Катализаторы полимеризации этилена на основе нанесенных на силикагель би- и моноядерных комплексов Cr(II) с циклопентадиенильными лигандами

*В. И. Овчинникова, И. Э. Нифантьев,
П. Д. Комаров, М. Е. Миняев, П. В. Ивченко*

520

Демеркаптанизация нефти в присутствии бесхлорного реагента

*А. В. Ильин, А. В. Манекина, В. Д. Савеленко, У. А. Махова,
А. А. Шевцов, Н. О. Буров, Н. А. Климов, Д. Ю. Мухина,
А. С. Лядов, М. А. Ериков*

531

Влияние сшивки поли(3-(трибутоксисилил)трициклоононена-7) на сорбционные свойства тонкой пленки полимера – исследование методом обращенной газовой хроматографии

*А. Ю. Канатьева, А. А. Курганов, А. А. Королев,
Е. Н. Викторова, А. Э. Коул*

540

ОТ ГАЗИФИКАЦИИ УГЛЯ ДО СИНТЕЗА ФИШЕРА–ТРОПША

© 2025 г. К. Б. Рудяк^{1,*}, А. В. Кулик¹, М. Н. Михайлов¹, Е. В. Королев¹,
Е. В. Николаева¹, Д. А. Григорьев²

¹ООО «РН-ЦИР», г. Москва, 119333 Россия

²Technology Bridge for Research and Development QSTP–LLC, Qatar, Doha, PO Box 210008

*E-mail: RudyakKB@rdc.rosneft.ru

Поступила в редакцию 03.09.2025 г.

После доработки 20.10.2025 г.

Принята к публикации 21.10.2025 г.

В статье представлена история развития представлений о синтезе углеводородов методом Фишера–Тропша, продемонстрирована цикличность исследований, проводимых в данной области, и воздействие внутренних (разработка новых аналитических методов) и внешних (стратегическая необходимость, поиск альтернатив нефти) факторов на интенсивность и направление этих исследований.

Ключевые слова: синтез Фишера–Тропша, газификация угля, история развития синтеза углеводородов

DOI: 10.7868/S3034562625060015

Наличие большого количества отдаленных газовых и нефтяных месторождений с существенным газовым фактором, а также дороговизна инфраструктуры для транспортировки газа заставляют искать пути квалифицированной переработки природного и попутного газа в синтетическую нефть, а также дизельное топливо и углеводородные основы буровых растворов.

Среди процессов получения синтетических жидких углеводородов из попутного газа наиболее перспективным представляется способ Фишера–Тропша, проходящий через стадию получения смеси СО и Н₂ (синтез–газ). Необходимо отметить, что способ Фишера–Тропша позволяет использовать в качестве сырья кроме попутного и природного газа также уголь, горючие сланцы, биомассу, мусор и др. Важным преимуществом получаемых жидких углеводородов являются их высокие экологические характеристики — отсутствие серо- и азотсодержащих соединений, ароматических углеводородов.

В промышленности получение углеводородов из синтез–газа производят с использованием железо- и кобальтсодержащих катализаторов.

Последние предпочтительны ввиду большей активности, стабильности эксплуатации, высокой селективности в отношении образования высокомолекулярных углеводородов и линейных алканов — компонентов моторных топлив.

Разработка эффективных катализаторов синтеза Фишера–Тропша, начавшаяся в 20-х гг. прошлого века, продолжается и в настоящее время. Поэтому изучение исторических аспектов возникновения и развития научных исследований синтеза углеводородов является актуальным с позиции обобщения и систематизации достигнутых результатов, выяснения вклада отечественных ученых в усовершенствование катализаторов и процесса синтеза Фишера–Тропша и решения ряда практических задач, встающих перед промышленностью синтетических углеводородов.

Зарождение синтеза углеводородов из продуктов газификации угля

Вторая половина 19 в. стала эпохой промышленного подъема в Западной Европе, Северной Америке и России, выдвинув на первый план

энергетический фактор. Нефть и нефтепродукты стали важным объектом экономической жизни.

Рост производства и внедрение сложных механизмов ставили перед промышленниками задачу снижения трения за счет более эффективной смазки, а также вопрос о выработке таких смазок. Смазки, состоящие из животных и растительных жиров, уже не годились. Кроме того, совершенствование производственного оборудования и развитие технологий требовали если не непрерывного, то, по крайней мере, посменного производственного цикла работ, что создавало потребность в более совершенном искусственном освещении.

Одним из основных вопросов, стоявших перед промышленностью того времени, было решение проблемы сразу двух составляющих процесса производства — технологической и организационной (поиска эффективных смазочных материалов и организации искусственного освещения). Это послужило толчком для поиска эффективного решения с помощью нового энергетического ресурса — нефти. Именно из нефти при ее переработке и были получены смазочные масла различных типов и осветительный керосин с высокой температурой воспламенения.

В 1853 г. после изобретения безопасной керосиновой лампы спрос на керосин резко увеличился, что стимулировало переход к промышленной переработке нефти [1]. Это событие совпало с началом систематических попыток добычи нефти: в 1833 г. на Кубани были устроены первые нефтяные колодцы, в 1848 г. начались промышленные разработки на Апшеронском полуострове (Азербайджан), а в 1859 г. — в США [2].

Таким образом, с 60-х гг. 19 в. началось бурное развитие промышленной нефтедобычи в США и России, а также переработка получаемой нефти в нефтепродукты.

В 1886 г. немецкий инженер Карл Бенц предложил первый прообраз современного автомобиля. Готлиб Даймлер в том же году впервые запустил в производство функциональный автомобильный двигатель, работающий на жидком топливе. В 1890 г. Рудольф Дизель представил двигатель, способный работать на более высококипящих нефтепродуктах, считавшихся в то время побочными. В 1896 г. Генри Форд выпустил первый автомобиль с четырехтактным

двигателем, а в 1908 г., применив конвейерный метод сборки, начал эпоху доступных автомобилей. С этого времени нефть рассматривалась как сырье для производства бензина, а спрос на нее значительно увеличился.

С начала промышленной добычи нефти разрабатывались теории ее происхождения. Наряду с органической (сапропелевой) теорией Г. Потонье (образование нефти из остатков живых организмов и растений) большую популярность имела абиогенная теория происхождения нефти, согласно которой углеводороды образовывались глубоко под землей в результате чисто химического процесса из неорганических соединений. В 1866 г. М. Берто выразил предположение о том, что нефть образуется в недрах Земли при воздействии углекислоты на щелочные металлы.

Десять лет спустя, 15 октября 1876 г., на заседании Русского химического общества выступил с докладом Д. И. Менделеев [3]. Сопоставив среднюю плотность земного шара с плотностью минеральных веществ земной коры, он высказал предположение, что внутри Земли находится железо в соединении с углеродом, весьма распространенным в природе. А если на углеродистое железо при высокой температуре действовали пары воды, то, как показали лабораторные опыты, образовывались смеси углеводородов, напоминающих нефть, и оксиды железа. Образовавшиеся пары нефти поднимались в вышележащие слои, в которых частично конденсировались в жидкую нефть, а частично оставались в виде газов. Дальнейшее развитие абиогенная теория получила в работах Г. П. Михайловского [4].

Таким образом, к началу 20 в. уже рассматривалась возможность образования нефти из неорганических веществ под воздействием высоких температур и давлений в недрах земли в присутствии соединений железа, вероятно, выступающих в качестве катализатора процесса.

Параллельно с развитием техники и представлений о происхождении нефти шло развитие химической науки и науки о катализе и катализаторах. Во второй половине 19 в. российские ученые предприняли шаги для объяснения механизма каталитических процессов. Н. Н. Любавин в учебнике физической химии [5] подробно останавливается на свойствах поверхности твердого тела. Выводы о роли поверхности катализатора, его неоднородности в отношении каталитиче-

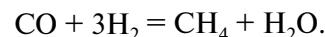
ской активности в различных реакциях встречались и в работе Д. П. Коновалова «Роль контактных действий в явлениях диссоциации» [6], где он высказал мнение о возможности существования у одного и того же тела поверхностей с различной активностью, зависящей от условий приготовления, формы и состояния поверхности катализатора. Д. И. Менделеев считал, что определяющим в катализе является не образование промежуточных химических соединений, а деформация («пертурбация») молекул реагирующей молекулы, соприкасающейся с поверхностью катализатора [7].

На развитие исследований в области катализа в конце 19 в. значительное влияние оказал В. Оствальд, впервые предложивший суть механизма действия катализаторов. В статье «Автокатализ» (1891) [8] он предположил, что катализитическая реакция идет в присутствии определенных веществ, которые не идентифицируются в продуктах реакции. Катализатор меняет энергию активации химического процесса благодаря появлению промежуточных реакций (происходящих через образование промежуточных продуктов).

На рубеже 19 и 20 вв. катализаторы стали предметом самостоятельного научного исследования. Наибольшие успехи в это время были достигнуты в области гетерогенно-катализитического синтеза. Новые методы синтеза отличались характерным, несвойственным классической органической химии применением высоких температур и давлений. Новую страницу в истории гетерогенного катализа открыл П. Сабатье [9], приступивший к систематическим исследованиям органических реакций на твердых катализаторах.

В 1897 г. П. Сабатье начал изучение парофазной гидрогенизации ненасыщенных соединений над никелем. В 1901 г. он распространил гидрогенизационный катализ на ароматические углеводороды и далее на кислород- и азотсодержащие органические соединения [10, 11]. Преимущества гетерогенного катализа П. Сабатье показал уже в 1901–1902 гг., применив в качестве катализатора гидрогенизационных процессов свежевосстановленный никель. Через год эти исследования привели к открытию классического синтеза метана из монооксида углерода и водорода в присутствии никелевых катализаторов. П. Сабатье и Дж. Сандеран обнаружили [1], что

оксид углерода и водород взаимодействуют при температурах 180–250°C по уравнению:



К сожалению, им не удалось обнаружить возможность синтеза высокомолекулярных углеводородов из оксида углерода и водорода несмотря на то, что в 1902 г. для конверсии оксида углерода и водорода на никелевых катализаторах они использовали те же температуры (180°C и выше) и атмосферное давление, что затем, в 1925–1928 гг., применяли Ф. Фишер и Г. Тропш. Вероятно, в данном случае решающую роль сыграли состав и метод приготовления катализатора. В своих экспериментах П. Сабатье [9] использовал никелевые катализаторы, полученные восстановлением оксида никеля при температуре 700°C, который обладал высокой гидрирующей активностью, но не подходил для образования углерод–углеродных связей, необходимых для синтеза высших углеводородов.

Возможность получения синтетического углеводорода с числом углеродных атомов более одного — этилена — показана в 1908 г. российским химиком-технологом Е. И. Орловым, специалистом в области органической и минеральной технологии силикатов [13]. Ему впервые в мире удалось синтезировать этилен из монооксида углерода и водорода на никель–палладиевом контакте, нанесенном на кокс. Значимость этой реакции для промышленности синтетического жидкого горючего и приоритет русского ученого рассматривались в статье Б. В. Ерофеева [14], согласно которой в 1922 г. Ф. Фишер повторил опыты Е. И. Орлова. Б. В. Ерофеев заключал: «честь открытия синтеза высших углеводородов из оксида углерода и водорода принадлежит Е. И. Орлову».

В 1900 г. В. Н. Ипатьев [15] впервые применил высокие давления для катализитических реакций. Сконструированная им в 1904 г. «бомба Ипатьева» стала прообразом применяемых в химической практике реакторов и автоклавов нового типа. А в 1911 г. В. Н. Ипатьев положил начало использованию многокомпонентных катализаторов, что также расширило возможности управления реакциями.

К началу Первой мировой войны автопарки Германии, Франции и Италии насчитывали многие тысячи грузовиков. Росту спроса на синтети-

ческое топливо также способствовало переоборудование двигателей морских кораблей с угля на нефть, начавшееся с 1914 г. В то же время развитие науки уже находилось на грани создания процесса получения синтетических углеводородов, что в условиях обостряющейся политической обстановки привело к созданию и развитию технологий получения синтетической нефти.

Первый патент на метод производства углеводородов и кислородсодержащих органических соединений при высоких давлениях (100 атм и выше) на кобальтовых катализаторах был выдан в 1913 г. фирме BASF [16]. В качестве катализаторов фирмой BASF предлагались разнообразные металлы: никель, кобальт, железо, марганец, хром, титан, осмий, церий, молибден, цинк, палладий. В формуле изобретения, представленной в патенте BASF от 1913 г., существуют некоторые противоречия: в примерах патента отсутствуют данные о производительности, селективности или количестве полученных углеводородов. Позже было установлено, что в основу этой работы легли термодинамические расчеты [17], а не реальные эксперименты. Однако этот патент сыграл значительную роль в промышленной реализации процесса синтеза углеводородов.

В 1913 г. в Германии (г. Мюльхайм) был создан Угольный институт Кайзера Вильгельма, основной задачей которого было разработать альтернативу нефтяному жидкому топливу. Одним из путей реализации подобной задачи оказалась гидрогенизация («бергенизация») угля при высоких давлениях, которой занимался Ф. Бергиус. Он измельчал и растворял уголь, содержащий не более 85 мас.% углерода, в тяжелой нефти для образования пасты; полученная масса взаимодействовала с водородом при высоких давлениях (200 атм и выше) и высоких температурах (400°C) с образованием углеводородной жидкости. В то же время Ф. Фишер, являвшийся директором института Кайзера Вильгельма, изучив патент BASF, совместно с Г. Тропшем, начал изучать каталитическое восстановлениеmonoоксида углерода при различных температурах и давлениях в условиях избытка водорода. При составе газа $H_2 : CO = 2 : 1$ (смесь называли «синтез-газ») реакция диспропорционирования CO ($2CO \rightarrow CO_2 + C$) не протекала и это позволило избавиться от отложения углерода.

В 1923 г. Ф. Фишер и Г. Тропш продемонстрировали, что при высоких температурах и давле-

ниях (400–450°C и 100–150 атм) в присутствии щелочно-железного катализатора (вместо оксидного) происходило образование смеси кислородсодержащих органических соединений, таких как высшие спирты, альдегиды, кетоны, жирные кислоты. Эту жидкость называли «синтол». Однако в результате реакции углеводороды не образовывались [18, 19]. Дополнительные исследования в 1925–1926 гг. установили, что применение катализатора $Co-Cr_2O_3$ [20] и температур 250–300°C при атмосферном давлении позволяло полностью избежать образования кислородсодержащих продуктов; были получены только углеводородные газы и жидкые углеводороды с температурными пределами кипения 60–185°C [21, 22].

Таким образом, Ф. Фишер и Г. Тропш были первыми, кто синтезировал высшие углеводороды из оксида углерода и водорода в заметных количествах в присутствии кобальтового катализатора. Изобретение не было случайным, а научная мысль постепенно подходила к возможности реализации синтеза углеводородов, схожих с нефтью, из неорганического сырья. Реализация подобного процесса была продиктована множеством предпосылок, которые можно разделить на производственные, научные и стратегические (рис. 1).

В подготовке научной базы для создания процесса получения синтетических углеводородов из неорганического сырья выделяются исследования российских ученых: неорганическая теория происхождения нефти Д. И. Менделеева, первое образование C–C-связи при гидрировании оксида углерода Е. И. Орловым и работы В. Н. Ипатьева по использованию высоких давлений для химических процессов.

История исследования газификации угля для синтеза Фишера–Тропша

Газификация угля, ранее рассматриваемая многими как неэкологичная технология, за последние десятилетия успела продемонстрировать свою универсальность и эффективность в переработке отходов и возобновляемого сырья. В 2016 г. в мире насчитывалось в общей сложности 863 газогенератора с производством синтез-газа, эквивалентного 154 ГВт тепловой энергии. Уголь является преобладающим сырьем газификации. Из биомассы получают небольшое количество синтез-газа из-за проблем с логистикой и ограниченных объемов сырья [23, 24].

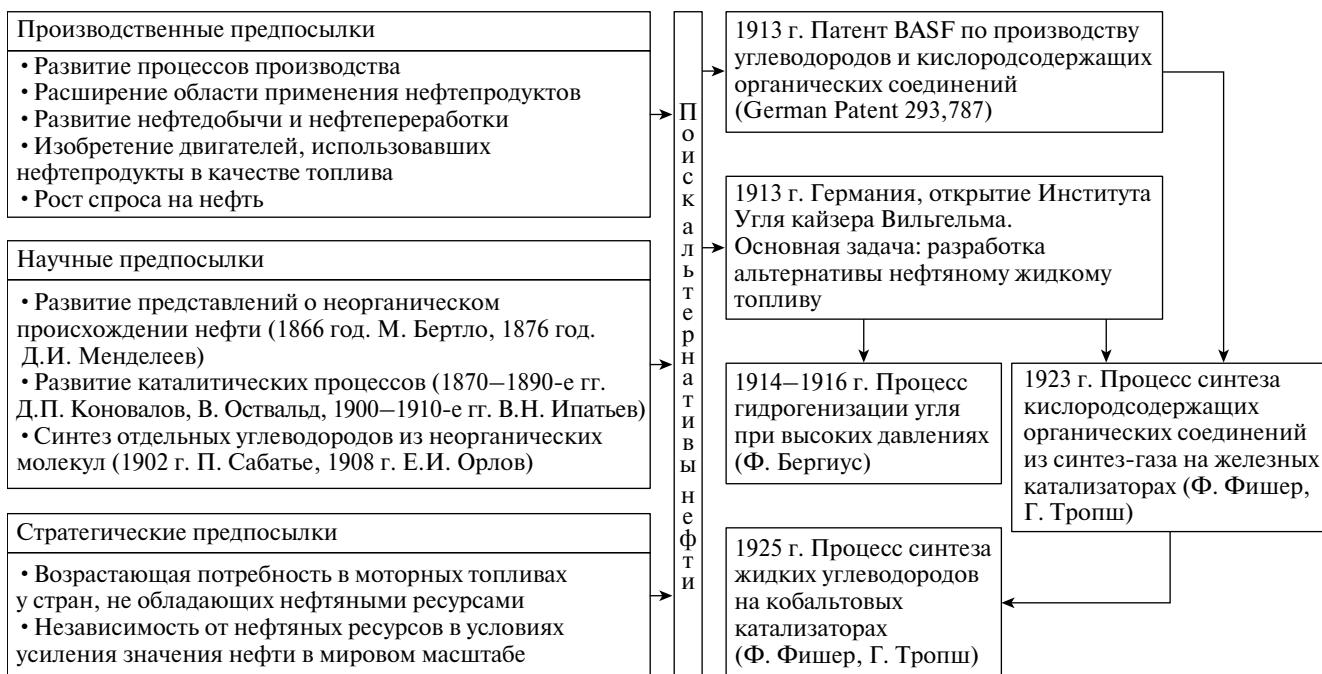


Рис. 1. Предпосылки открытия процесса синтеза углеводородов из монооксида углерода и водорода.

В 1915 г. по технологии Ф. Бергиуса был построен завод гидрогенизации угля в Рейнау (Мангейм). Но после окончания Первой мировой войны актуальность получения моторного топлива из угля уменьшилась, реализация проекта Бергиуса затянулась, и в 1925 г. он продал свои патенты фирме BASF. Работы Бергиуса продолжил Карл Бош и в 1928 г. в г. Лойна был построен завод по производству масел гидрогенизацией угля, где при получении углеводородов «по Бергиусу» исходным сырьем являлся бурый уголь. В компании «Акционерное общество

по оживлению и облагораживанию каменного угля» в 1927–1934 гг. был разработан промышленный процесс совместной газификации, где сырьем являлся битуминозный уголь [25].

Во время Второй мировой войны гитлеровская Германия, отрезанная от поставок нефти, производила синтетическую нефть как гидрированием по Бергиусу, так и методом Фишера–Тропша [26]. Список немецких заводов синтеза Фишера–Тропша по состоянию на 1944 г. представлен в табл. 1 [27].

Таблица 1. Список немецких заводов синтеза Фишера–Тропша на 1944 г.

Завод	Расположение	Сырье	Мощность (1944, тыс. т/год)	Продукция	Начало выпуска
Ruhrbenzin	Оберхаузен-Хольтен (Рур)	Битуминозный уголь	62,2	Бензин и масла	1937
Rheinpreussen	Хомберг/Нидеррайн (совр. Дуйсбург)	Битуминозный уголь	19,7	Бензин, дизтопливо, воски и масла	1936
Viktor (Wintershall)	Кастроп-Рауксель (Рур)	Битуминозный уголь	40,38	Бензин и дизтопливо	1936
Brabag	Руланд-Шварцхайде (Дрезден)	Бурый уголь (лигнит)	158,5	Бензин и дизтопливо	1937
Wintershall	Луккендорф-Мюхельн (Лейпциг)	Бурый уголь (лигнит)	29,32	Бензин и дизтопливо	1938
Krupp	Ванне-Айкель (Рур)	—	39,8	Бензин и дизтопливо	1938
Essener Benzin	совр. Бергкмен (Рур)	Битуминозный уголь	86,58	Бензин и дизтопливо	1939
Hoesch	Дортмунд (Рур)	Битуминозный уголь	51,0	Бензин и дизтопливо	1939
Schaffgotsch Benzin	Здзешовице (совр. Польша)	Бурый уголь (лигнит)	39,2	Бензин и дизтопливо	1941

Всего было построено 9 заводов синтеза Фишера–Тропша и 12 заводов гидрирования угля, которые так и не решили полностью проблемы гитлеровской Германии с жидким топливом. Бюрократическая неразбериха, нехватка материалов, а затем бомбардировки союзников ограничили их эффективность.

После окончания Второй мировой войны основное развитие процесс Фишера–Тропша получил в Южно-Африканской Республике (ЮАР) на фирме Sasol. В 1955 г. был построен завод «Сасол-1» в Сасолбурге мощностью 240–340 тыс. т/год синтетического жидкого топлива (СЖУ) на основе газификации бурого угля, с 2004 г. завод перешел на использование природного газа из Мозамбика.

Рост цен на нефть в 1973 и 1979 гг. и санкции за политику апартеида вынудили ЮАР расширить производство синтетического топлива. Соответственно, в 1980 и 1983 гг. в г. Секунда были построены два завода: «Сасол-2» и «Сасол-3», выпускающие в настоящее время различную химическую продукцию (спирты, кислоты, мономеры, полимеры и проч.). Суммарная мощность двух заводов оценивается в 5,3–6,6 млн т/год [28]. Заводы Sasol производят 3,2 млн м³ синтез-газа в час, в т.ч. на 80 установленных газификаторах Mark IV и Mark V, ежегодно газифицируя 30 млн т угля [24].

Процесс газификации угля в неподвижном слое с твердым шлакоудалением Sasol-Lurgi (FBDB, Fixed Bed Dry Bottom), разработанный фирмой Lurgi еще в 1930-х гг., позволяет получать из низкокачественного твердого углеродистого сырья (например, угля) синтез-газ нужного состава. Процесс Lurgi FBDB подходит для больших мощностей по синтез-газу, универсален по твердому угольному сырью, позволяет газифицировать сырье низкого качества, универсален по получаемому синтез-газу [24]. Уголь газифицируется при давлении 30 бар паром и кислородом с получением газа для различных применений.

На предприятиях «Сасол-1» и «Сасол-2» в г. Секунда синтез-газ получают из высокозольного угля по технологии Sasol-Lurgi FBDB. Завод «Сасол-1» изначально имел десять газификаторов Mark III с внутренним диаметром 3,66 м, затем в 1966 г. были добавлены еще три. В 1978 г. были введены три газификатора Mark IV, увеличившие мощность на 55%. В 1980 г. были уста-

новлены газификаторы Mark V с приростом мощности на 114%.

Спрос на синтез-газ на заводах Sasol неуклонно рос с годами, что приводило к постоянному увеличению мощности установок. Сегодня в мире эксплуатируется 101 газификатор Sasol-Lurgi: 14 — в США (Mark IV, DGC (Dakota Gas Company, накоплен опыт эксплуатации с 1985 г.), 80 — в ЮАР (Mark IV и V, 40 — на Sasol-2 и 40 — на Sasol-3, накоплен опыт эксплуатации с 1979 г.), 7 — в Китае [29].

После окончания Великой Отечественной войны завод Schaffgotsch-Benzin GmbH, который с 1937 по 1945 г. работал в Верхнесилезском угольном бассейне и занимался производством синтетических топлив и других карбоновых продуктов, был вывезен в г. Новочеркасск (Ростовская область) на комбинат 17, введен в эксплуатацию в 1952 г. и производил различные продукты GTL.

До 1960 г. синтез-газ на заводе производили из донецкого угля, а затем из природного газа. В конце 1990-х гг. производство было прекращено. Заводы гидрирования угля по Бергиусу Poelitz и Blechhammer были вывезены в Салават и Ангарск, где работали некоторое время [30].

Исследование синтеза Фишера–Тропша из CO и H₂ в 20–90-х гг. 20 в. в западных странах

Первая публикация Ф. Фишера и Г. Тропша [31] в 1926 г. о получении жидкого углеводородов в присутствии катализатора Co–Cr₂O₃ вызвала огромный интерес со стороны ученых. Эта работа содержала большое число сведений, важных для последующего развития процесса синтеза углеводородов из CO и H₂:

— кобальт, железо и никель — наиболее эффективные катализаторы, при этом кобальт является наиболее активным для получения жидкого углеводородов;

— промоторы кобальтовых систем — невосстанавливаемые оксиды (например, Cr₂O₃) увеличивают конверсию CO за счет снижения спекания активного металла;

— синтез-газ не должен содержать каталитический яд — серу.

Ф. Фишер и Г. Тропш обобщили свои исследования в статье 1928 г. [32]: добавка щелочи отравляет кобальтовые катализаторы; наиболее эффективные катализаторы могут быть приготовлены разложением нитратов кобальта и промоторов на пористых носителях. В 1928–1934 гг. Ф. Фишер и Г. Кох разработали приготавливаемый соосаждением катализатор Co/ThO_2 /кизельгур (100/18/100 вес. частей), который применяли в промышленном масштабе во время Второй мировой войны. Кизельгур в то время был стандартным носителем для катализаторов, но из-за непостоянства его свойств проводили его модификацию, обработку и прокаливание при 600–700°C. Для обеспечения стойкости к спеканию использовался оксид тория.

Для катализатора Co/ThO_2 /кизельгур Ф. Фишер и Г. Кох установили [33], что:

- оптимальная температура восстановления катализатора составляла 365°C, выше которой наблюдается спекание активного металла;
- восстановление катализатора следует проводить в течение 5–20 ч;
- увеличение содержания кизельгура в составе катализатора ведет к возрастанию температуры восстановления;
- введение оксида тория увеличивает среднюю молекулярную массу образующихся жидких углеводородов;
- оптимальная температура синтеза составляет 190°C;
- снижение активности связано с адсорбией высокомолекулярных продуктов на поверхности катализатора и блокированием доступа реагентов к активным центрам.

В 1935 г. Ф. Фишер опубликовал данные по селективности кобальтового катализатора [34], обнаружив, что углеводородные продукты представляли собой насыщенные углеводороды с прямой цепью, подходящие для получения дизельного топлива. Было выявлено, что с увеличением срока службы и ростом температуры снижается средняя молекулярная масса продуктов реакции, а увеличение количества тория и невосстановленного кобальта увеличивает селективность по высшим углеводородам. Содержание

олефинов в продуктах реакции снижалось с увеличением молекулярной массы синтезируемых углеводородов, а количество кислородсодержащих продуктов реакции составляло менее 1%.

В 1926–1934 гг. методы анализа катализаторов практически отсутствовали и их свойства определялись на основании данных о составе и методе приготовления. Ученые пытались понять влияние дисперсности металла на свойства катализаторов и механизмы дезактивации, такие как отравление, закоксовывание и спекание [18, 33, 35, 36].

В 1938 г. первая формула катализатора Фишера–Коха была модифицирована немецким химиком О. Роеленом введением в его состав оксида магния $\text{Co}-\text{ThO}_2-\text{MgO}$ /кизельгур (100/5/8/200 мас. частей) [37], что предположительно улучшало дисперсность кобальта и помогало снизить спекание катализатора. Магний–ториевый промышленный катализатор обладал рядом преимуществ: высокой каталитической активностью, хорошей способностью к восстановлению, стабильностью, наибольшим объемом после пропитки и восстановления, стойкостью к воздействию примесей (меди, кальция, алюминия). В присутствии оксида магния содержание оксида тория могло быть снижено до 5 мас. частей.

Следующим шагом в изменении формулы катализатора стало изменение содержания носителя — кизельгура. Исследования показали, что увеличение его доли продлевает срок службы катализатора, и оптимальным является его содержание в количестве 200 мас. частей на 100 мас. частей кобальта. Формула промышленного катализатора, применявшегося с 1938 г., имела состав $\text{Co}-\text{ThO}_2-\text{MgO}$ /кизельгур (100/5/8/200 мас. частей).

Для создания однородной структуры катализатор готовили соосаждением из растворов нитратов кобальта, магния и тория. Условия этого процесса были выбраны с целью создания максимально однородной структуры катализатора. Раствор карбоната натрия добавлялся к раствору нитратов при 100°C в течение 30 с, что гарантировало одновременное достижение уровня пресыщения для каждого металла. Кизельгур вводили в суспензированном виде с эквимолярным количеством аммиачного раствора после завершения соосаждения [38]. Оксид тория, хорошо смешан-

ный с оксидом кобальта, препятствовал кристаллизации металлического кобальта и поддерживал его дисперсность [39]. Разработку и усовершенствование первого кобальтового катализатора синтеза Фишера–Тропша, которую осуществили Ф. Фишер, Г. Кох и О. Роэлен, можно рассматривать как ранний пример моделирования состава катализатора [40].

Основополагающим для кобальтовых катализаторов синтеза Фишера–Тропша О. Роэлен считал дисперсность кобальта в катализаторе, влияющую на селективность катализатора, стабильность его работы и восстановляемость активного компонента в катализаторе. Роль кизельгуря как носителя определяли его порозностью и способностью поддерживать ее на постоянном уровне, но кизельгур имел непостоянную структуру, поэтому при изготовлении катализаторов кизельгур прокаливали при температурах 400–700°C [40]. О. Роэлен считал стадию восстановительной активации катализатора ключевой. Эксперименты показали, что наиболее активный катализатор получается при неполном восстановлении кобальта от 40 до 90%. О. Роэлен предположил, что невосстановленный оксид кобальта является промотором и предотвращает сплавление частиц активного металла.

В 1945 г. для анализа кобальтовых катализаторов применялось малое количество методик. Для определения количества кобальта в невосстановленных катализаторах использовали титрование декантируированного раствора соединений кобальта ферроцианидом калия в аммиачном растворе. Торий вносили в катализатор в форме иодата, который растворялся, освобождая иодид-ионы. Образующиеся ионы иода титровали тиосульфатом натрия и определяли количество тория [41]. Активность катализатора в то время связывали с площадью каталитической поверхности и ее доступностью. Эти характеристики определяли различными методами адсорбции газов на катализаторах [42, 43]. Для определения мезо- и микропористости катализатора обычно применяли ртутную порозиметрию при повышенном давлении [44]. Долю металлического кобальта на поверхности оценивали по хемосорбции монооксида углерода при –195°C [45, 46].

В Германии развивались две технологии синтеза Фишера–Тропша на кобальтовых катализаторах — при нормальном (< 0,1 МПа) и среднем (1–2 МПа) давлениях. Немецкие заводы

Фишера–Тропша, построенные в 1935–1938 гг., работали при нормальном давлении. Развитие синтеза Фишера–Тропша при среднем давлении началось в 1937 г. и было опробовано в 1939 г. на заводе Lurgi в г. Хоеш [47]. Дальнейшее развитие СФТ при среднем давлении осуществляли в компании Рурхеми, но в 1944 г. завод Holten Sterkrade был разрушен в результате бомбежки до перевода на среднее давление [48]. В общем, на девяти немецких производственных площадках, направленных на получение синтетической нефти, технология при нормальном давлении была реализована на семи заводах, а синтез Фишера–Тропша при среднем давлении — на четырех [49].

Работы по совершенствованию технологии синтеза Фишера–Тропша продолжались и в течение Второй мировой войны, что среди прочего привело к разработке процесса в псевдоожиженном слое катализатора (сларри-процесс) в 1953 г. [39]. Принципиальная схема немецкого завода СФТ при нормальном давлении представлена на рис. 2.

Из-за высокой чувствительности катализаторов процесса к сере требовалось проведение очистки сырьевого газа, необходимое соотношение $\text{H}_2 : \text{CO}$, равное 2 : 1, достигали при помощи реактора конверсии водяного газа.

Габариты реактора синтеза Фишера–Тропша при нормальном давлении составляли 5 м в длину, 2,5 м в ширину и 1,5 м в высоту. Каждый реактор состоял из труб и теплообменных пластин, катализатор загружался в межтрубное пространство между теплообменными пластинами [47, 50]. В трубах циркулировала вода для регулирования температуры. Слой катализатора обычно работал при температуре на 5–8°C выше, чем температура в трубах, температуру реактора контролировали с точностью до 1°C в температурном диапазоне 170–200°C. Давление синтез-газа в реакторе составляло около 30 кПа. Для достижения приемлемой конверсии синтез-газа использовали серию из двух-трех реакторов. Срок службы катализатора составлял 4–6 месяцев, но из-за дезактивации восками каждые 700 ч работы требовалась регенерация (промывка керосином для извлечения «катализаторного воска»). Продукты разделяли охлаждением в конденсаторах с последующей абсорбцией газообразных углеводородов активированным углем и их десорбцией паром. Десорбированные углеводоро-

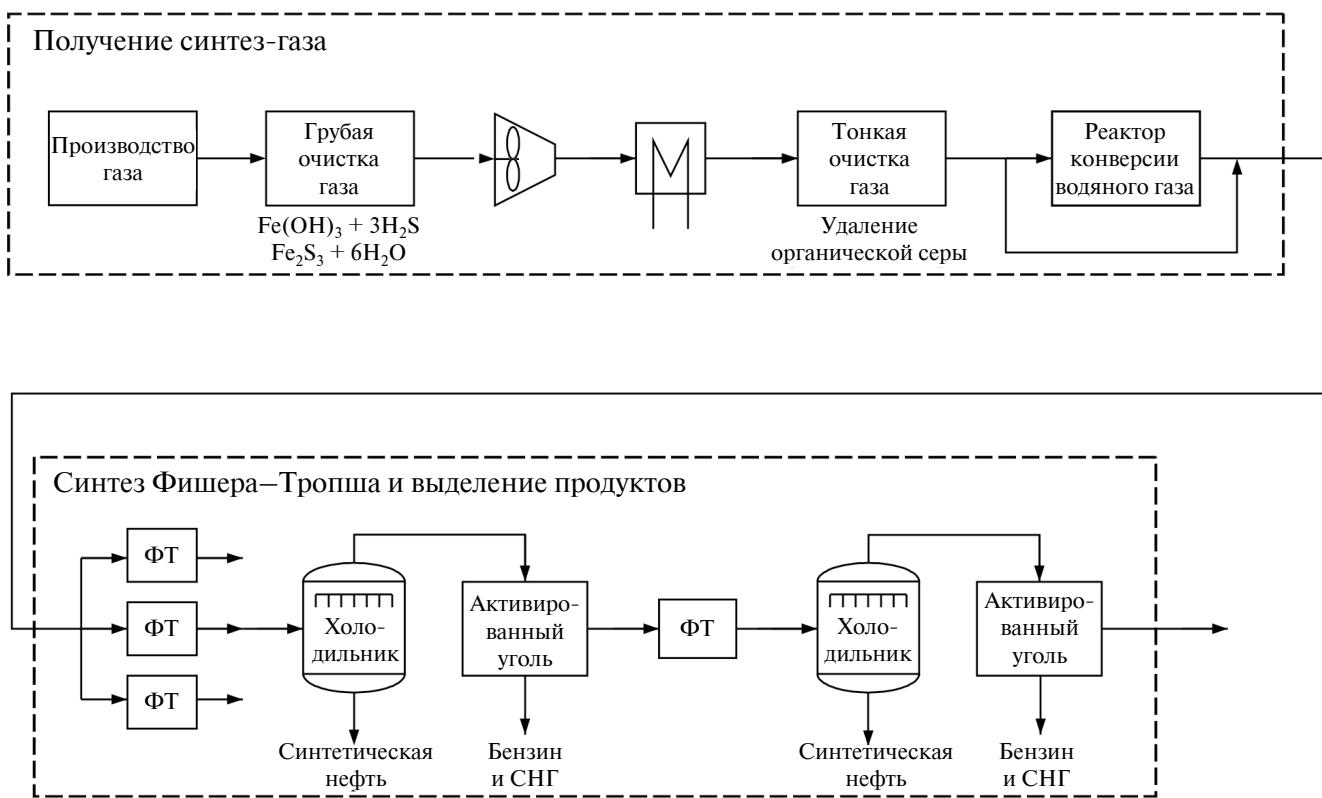


Рис. 2. Поточная схема немецкого завода синтеза Фишера–Тропша при нормальном давлении.

ды стабилизировали посредством разгонки под давлением с получением бензина и сжиженного нефтяного газа (СНГ).

Незадолго до капитуляции Германии в 1945 г. производство синтетических углеводородов на девяти немецких заводах составляло 585 000 т/год, обеспечивая 12–15% общей потребности в моторных топливах. Постдамская конференция 16 июля 1945 г. наложила запрет на продолжение производства синтетических топлив в Германии [51] и их заводы были демонтированы. Части заводов, расположенных в Магдебурге и в Польше в Аушвите [52], были использованы для реконструкции завода в Новочеркасске (Новочеркасский завод синтетических продуктов). Впоследствии Новочеркасский завод стал научной топливно-промышленной площадкой для испытания новых катализаторов СФТ.

Работы, проведенные в послевоенные годы (1945–1954 гг.) Горным Бюро США, а также в Великобритании и Германии, были посвящены главным образом более дешевым железным катализаторам [53, 54]. Изучение влияния характеристик носителя-кизельгур на свойства

катализатора выявило не только различия в катализической активности, но и в оптимальных режимах работы катализаторов в зависимости от свойств носителя [55].

Интерес к синтезу углеводородов из CO и H₂ в послевоенный период поддерживался наличием больших запасов угля и возрастающим спросом на жидкое топливо, но открытие крупных нефтяных месторождений в Саудовской Аравии, на Аляске и в Сибири снизило конкурентоспособность угля и жидкого топлива на его основе. Интерес к синтезу Фишера–Тропша сохранился лишь в ЮАР, находившейся в политической и экономической изоляции.

Возрастание цен на нефть в связи с нефтяным кризисом 1973 г. вызвало возрождение интереса к производству синтетических углеводородов. Значительно продвинулся и уровень развития техники и науки, что дало возможность ученым глубже исследовать интересующие их вопросы. Американский ученый М. Ваннис [56] описал методики детального изучения катализаторов, показал необходимость определения удельной поверхности активного металла и последующего

расчета удельной активности для сравнения различных металлических катализаторов друг с другом. Он изучил катализаторы, нанесенные на SiO_2 [57], TiO_2 [58] и другие носители [59], и показал воздействие носителя на каталитические свойства активного металла и селективность по продуктам реакции (метану и фракции жидких углеводородов).

Компания Gulf Oil в конце 1970-х гг. достигла значительных успехов в разработке катализатора синтеза Фишера–Тропша. Были применены новейшие методы: хемосорбция водорода для определения площади поверхности активного металла и газо-хроматографический масс-спектральный анализ для определения молекулярно-массового распределения продуктов [60].

Так, американский ученый Т. Кобылинский обнаружил [61], что Ru в качестве промотора существенно увеличивает активность кобальтового катализатора ($\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$) и приводит к утяжелению продуктов реакции и снижению метанообразования. Ч. Кибби и Т. Кобылинский разработали новые методы гидротермального синтеза алюмосиликатов для носителей катализаторов и методики активации катализаторов [62, 63]. В 1976–1988 гг. Ч. Кибби, Р. Паннеллом и Т. Кобылинским было установлено [64, 65], что:

- оптимальные характеристики оксида алюминия для его применения в качестве носителя: высокая чистота от примесей, низкая кислотность поверхности и относительно высокая удельная поверхность (150 – $250 \text{ м}^2/\text{г}$);
- низкая скорость нагрева при восстановлении предотвращает спекание катализатора;
- основные оксиды, ThO_2 , La_2O_3 , ZrO_2 и оксиды редкоземельных металлов снижают кислотность носителя и предотвращают крекинг промежуточных продуктов реакции;
- для получения активного катализатора необходима большая величина площади металлической поверхности активного металла, соответствующая адсорбции водорода 150 – $250 \text{ мкмоль}/\text{г}$;
- при применении неводных растворов прекурсоров активного металла и промотирующих добавок на поверхности носителя образовывается однородный тонкий слой активного ком-

понента, что значительно повышает каталитическую активность;

– оптимальная температура восстановления, необходимая для полного разложения нитрата кобальта, составляет около 350°C .

Американский ученый К. Бартоломью, изучая взаимосвязь структуры кобальтовых катализаторов на различных носителях с их активностью [66], определил стехиометрию адсорбции H_2 и CO , установив, что хемосорбция CO/Co_s уменьшается с увеличением концентрации кобальта, а для водорода степень восстановления возрастает. Адсорбция водорода является высокоактивированной и обратимой, а адсорбция CO является не активированной и менее обратимой. В своей следующей работе К. Бартоломью и Р. Руэль [67] установили, что удельная активность Co уменьшается с увеличением дисперсности, а селективность по жидким продуктам соотносится с дисперсностью и степенью восстановления металла. Активность и селективность образования высокомолекулярных жидких углеводородов возрастает при повышении содержания кобальта. К. Бартоломью [68, 69] разработал методы измерения дисперсности кобальта и степени его восстановления.

Линейная зависимость активности и селективности от изучаемых параметров подтвердила влияние дисперсности активного компонента и структурную чувствительность адсорбцииmonoоксида углерода. Изменения в составе углеводородных продуктов объясняются изменением отношения скоростей обрыва и роста цепи на катализаторе. К. Бартоломью [70] исследовал механизмы гидрирования CO на поверхности кобальтовых катализаторов, установив два механизма: (1) диссоциация CO на металле с последующим гидрированием α -углерода (реакция А); (2) спилловер молекулы CO и атомарного водорода на носитель, где образуется комплекс CH_xO с его последующей диффузией на кристаллы металла, где он распадается (реакция Б). Соотношение этих двух типов реакций зависит от концентрации активного компонента и температуры восстановления катализатора. К. Бартоломью [71] показал, что активность восстановленного катализатора зависит от природы носителя, а максимальная активность достигается при степени восстановления 70 – 80% . К. Бартоломью разработал методы измерения дисперсности металлического кобальта на катализаторах

с помощью хемосорбции водорода при 100°C, а также метод определения степени восстановления кобальта титрованием кислородом [72].

Обширные исследования в области кобальтовых катализаторов были проведены в конце 20 в. компанией Exxon. Сотрудники компании Э. Иглезия, С. Солед, С. Рейес и Р. Фиато выявили линейную зависимость между активностью и дисперсностью металлического кобальта для целого ряда хорошо изученных кобальтовых катализаторов. Исследования показали, что промотирование кобальтовых катализаторов благородными металлами увеличивает степень восстановления кобальта при более низких температурах, снижая углеродные отложения. Э. Иглезия предложил численные модели, описывающие зависимости селективности катализаторов от пути реакции [73], позволяющие оптимизировать селективности по продуктам в зависимости от структурных характеристик катализатора (размер частиц катализатора, диаметр пор, плотность активных центров) [74]. На основании этой модели был предложен метод приготовления нового типа «корочковых» катализаторов [75]. Э. Иглезия [76, 77] показал, что введение небольших количеств рутения ($\text{Ru}/\text{Co} < 0,008$ ат.) увеличивает конверсию и селективности кобальтового катализатора по синтетическим жидким углеводородам; при этом дисперсность металлического кобальта и кинетика реакции остаются неизменными. Предположительно, рутений повышает плотность активных центров кобальта и препятствует дезактивации, ускоряя удаление углеродных и кислородных молекул с поверхности активных центров. При приготовлении кобальт-рутениевых катализаторов образуются стабильные смешанные оксиды, увеличивающие количество активных центров. Кроме того, рутений при температурах процесса также катализирует гидрогенолиз, увеличивая содержание *n*-парафинов.

Сотрудник компании Exxon Ч. Маулдин в патенте [78] описал введение рения в кобальтовый катализатор (от 0,1 до 3,0 мас.-%). Рений стабилизирует поверхностные атомы кобальта, предотвращая их агломерацию. Американский ученый Дж. Гудвин, изучая влияние промоторов — циркония [79], лантана [80, 81], рутения [82], а также условий предварительной обработки на свойства кобальтовых катализаторов [83], установил, что оксид циркония уве-

личивает активность благодаря облегчению диссоциации моноксида углерода и повышает селективность по высокомолекулярным углеводородам. Оксид лантана в небольших количествах увеличивает активность, но при соотношении $\text{La}/\text{Co} > 0,1$ активность падает. Рутений при взаимодействии с кобальтом препятствует образованию трудновосстановляемых соединений последнего с носителем и облегчает их восстановление.

Норвежский химик Андерс Холмен предложил новую трактовку природы активных центров кобальтовых катализаторов и влияния промоторов (оксид циркония и др.) на их активность [84]. Он предложил рассматривать металлический кобальт в восстановленном катализаторе в качестве промотора восстановления оксидов активного металла, что, в свою очередь, увеличивает число активных центров катализатора.

В последнем десятилетии 20 в. исследователи синтеза Фишера–Тропша установили огромное количество фактов, подтверждающих самоорганизацию каталитического процесса на поверхности кобальтовых катализаторов. При помощи сканирующей туннельной микроскопии было показано [85], что в процессе реакции происходит перестройка поверхности кобальта, стабилизирующая активные центры [86, 87]. Методами термо-программированного восстановления, рентгено-фазового анализа, рентгеновской фотоэмиссионной спектроскопии (XPS) и дальней тонкой структуры рентгеновского спектра поглощения (EXAFS) показано, что, несмотря на переформирование структуры поверхности, металлический кобальт остается в неокисленном состоянии в процессе активной работы катализатора [88]. Японский химик М. Ямада показал, что мелкие частицы кобальта, образующиеся в процессе активации, в процессе синтеза частично переходят в более массивные частицы металлического кобальта, поверхностные карбиды и оксиды кобальта [89].

Работы компаний Shell [90] и IFP [91] показали, что активные центры кобальтовых катализаторов представляют собой дефекты поверхности, образующиеся как при предварительной обработке, так и в процессе синтеза. В течение реакции атомы кобальта занимают более энергетически богатые дефекты поверхности (углы, края), число которых растет с течением процесса.

Исследование синтеза Фишера–Тропша в 20–90-х гг. 20 в. в СССР и России

Исследование синтеза углеводородов из CO и H_2 в СССР началось вскоре после его изобретения при сотрудничестве с немецкими учеными. В 1935 г. по советско-германскому соглашению СССР получил патенты на изобретения Ф. Фишера и Г. Тропша [92].

Практической разработкой технологии искусственных жидкых топлив занимались Н. М. Караваев и И. Б. Рапопорт, проводившие в Московском химико-технологическом институте им. Д. И. Менделеева исследования по получению искусственного жидкого топлива из углей. В августе 1933 г. было создано Управление газовой промышленности и промышленности искусственного жидкого топлива — «Главгаз», направлениями деятельности которого были переработка угля для получения газа и жидкого топлива, подземная газификация углей, использование коксового газа, добыча и переработка природного газа. Также в 1933 г. в Москве был создан Всесоюзный научно-исследовательский институт искусственного жидкого топлива и газа (ВНИГИ). Здесь развернулись комплексные исследования по всей проблеме искусственных жидкых топлив, к которым подключились Институт горючих ископаемых, Институт органической химии (Москва) и Украинский химический институт (Харьков) [93].

Исследования по синтезу углеводородов из CO и H_2 в СССР начались в 1934 г. в Государственном институте высоких давлений (Ленинград) и ВНИГИ. В 1937 г. были созданы полу-промышленные установки синтеза в Ленинграде и в Черноречье.

Систематические исследования процесса начались в 1938 г. в лаборатории каталитического синтеза ИОХ АН СССР под руководством Я. Т. Эйдуса.

В 1939 г. был опубликован патент СССР № 54392 К. В. Троицкого [94], раскрывающий способ получения синтетических углеводородов с применением сплавных («скелетных») катализаторов на основе окислов Ni , Co , Fe . Автором продемонстрировано глубокое понимание основных факторов, влияющих на свойства катализаторов: увеличение поверхности сплавного катализатора и улучшение структуры катали-

ческой поверхности при его приготовлении. В авторском свидетельстве на изобретение № 47287 М. М. Ошеровой [95] описывается способ получения катализаторов группы железа, применяемых при синтезе бензина, путем осаждения гидратных оксидов металлов группы железа (Fe , Co , Ni), их высушивания при температурах 200–450°C и охлаждении. Автором предложен прообраз метода пассивации катализаторов синтеза Фишера–Тропша, активно разрабатываемого [96, 97] в 1970–1980-х гг. в мире.

В конце 1950-х гг. Я. Т. Эйдус с сотрудниками разработали новые катализаторы, в которых ThO_2 был заменен на оксид циркония [98] или оксид титана [99], а в качестве носителя использовали гидратированный оксид алюминия взамен кизельгуря [100]. Также были предложены новые методики приготовления разработанных катализаторов, позволившие увеличить выход жидкого углеводородов [101].

В 1967 г. Б. А. Казанский, Я. Т. Эйдус и А. Л. Лапидус совместно с работниками Новочеркасского завода синтетических продуктов создали оригинальный $\text{Co}-\text{MgO}-\text{ZrO}_2$ -кизельгуровый катализатор синтеза жидкого углеводородов [102].

Большое значение для развития представлений о катализе имели исследования, проводимые А. Я. Розовским в 1960–1970-х гг. в Институте нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН. На основе исследований кинетики и механизма каталитических реакций была выдвинута новая концепция о роли среды в каталитических реакциях [103] и открыт эффект саморегулирования в каталитических системах [104, 105], при котором каталитическая реакция стабилизирует наиболее активные состояния катализатора и приводит к самопроизвольному усложнению структуры катализатора, что подтверждается экспериментально и в случае синтеза органических соединений из CO и H_2 [106].

Под руководством А. Л. Лапидуса в Институте органической химии им. Н. Д. Зелинского были проведены исследования по различным аспектам получения органических соединений по методу Фишера–Тропша, часто опережавшие зарубежные работы. Под руководством Я. Т. Эйдуса [107] изучались смешанные $\text{Co}-\text{Ni}$ -катализаторы [108], скелетные [109] и сплавные [110] катализаторы. В 1977 г. внедрены в промышленность катализаторы синтеза вы-

сокомолекулярных парафинов (церезинов) при использовании цирконий-силикатов [111].

До появления работ А.Л. Лапидуса природа активных центров кобальтовых катализаторов синтеза Фишера–Тропша была неясна. Ему впервые удалось предложить логически обоснованную и последовательную схему формирования активных центров и раскрыть механизм синтеза Фишера–Тропша на поверхности кобальтовых катализаторов [112]. Он связывал активность и селективность катализаторов с взаимодействием кобальта и носителя при предварительной термообработке воздухом и восстановлении катализаторов [113]. Различия в свойствах кобальтовых катализаторов, содержащих оксиды и оксидные системы, связывались с образованием различных хемосорбционных центров на их поверхности [114]. Сотрудники лаборатории разработали метод оценки активности нанесенных кобальтовых катализаторов путем хемосорбции и термодесорбции CO с поверхности катализатора [115], основанный на корреляции содержания «слабосвязанных форм CO» и активности [112]. Было установлено, что активна лишь часть поверхности кобальта, ответственная за адсорбцию слабосвязанных форм CO. В ИОХ РАН впервые были исследованы кобальт-цеолитные катализаторы СФТ [116].

Научно обосновано, что присутствие оксидной составляющей необходимо для формирования активных центров на поверхности кобальтовых катализаторов [117]. Предположено, что активные центры полимеризации содержат оксидную фазу кобальта, образующуюся при взаимодействии металла и носителя [118, 119]. Гипотезу подтвердили исследования нанесенных на углеродные волокна кобальтовых катализаторов, которые проявили высокую активность при метанировании CO, но без образования высокомолекулярных продуктов [120, 121]. Было установлено, что для получения активного Со-катализатора носитель должен обладать кислотностью Льюиса и быть склонным к образованию растворов внедрения или структур типа шпинельных с оксидной фазой активного компонента ($\text{CoO}\cdot\text{Co}_2\text{O}_3$) [122].

Представления об активных центрах кобальтового катализатора и их связь с кислотностью Льюиса позволили объяснить перечисленные ниже явления.

1. Механизм действия активного центра полимеризации: образование смешанного оксида $\text{CoO}\cdot\text{M}_x\text{O}_y$ приводит к переносу электронной плотности от металлического Со к оксидной системе и облегчает хемосорбцию оксида углерода. При этом M_xO_y может быть как индивидуальным оксидом, так и сложным (например, цеолиты, аморфные алюмосиликаты, кизельгурьи).

2. Для кобальтовых цеолитных катализаторов селективность зависит от модуля цеолита (соотношения $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$) [123]. Снижение активности катализатора с увеличением модуля связывается с уменьшением числа кислотных центров Льюиса.

3. Усиление кислотных свойств цеолитов — носителей Со-катализаторов повышает содержание изо- и высокомолекулярных парафинов [112].

4. Увеличение числа кислотных центров Льюиса в смешанных носителях объясняется влиянием промоторов, таких как Mg, Be, Zr и Mn [124], повышающих активность и селективность по изоалканам.

А.Л. Лапидус предложил механизм синтеза высокомолекулярных углеводородов на кобальтовых катализаторах [112], согласующийся с обоснованными им представлениями об активных центрах. Им были установлены и изучены следующие аспекты влияния носителя на свойства кобальтового катализатора [114]:

— носитель с развитой поверхностью и контролируемой структурой пор способствует образованию кристаллитов кобальта оптимального размера;

— носитель частично взаимодействует с активной фазой, участвуя в формировании оксидной составляющей активного центра;

— увеличение кислотности носителя способствует полимеризации и изомеризации ненасыщенных интермедиатов.

Было установлено, что свойства кобальтовых катализаторов синтеза Фишера–Тропша существенно зависят от условий их восстановления водородом [123]; повышение температуры восстановления снижает выход метана. Колебания активности и селективности катализаторов

являются следствием изменения поверхностной структуры образца, что позволяет регулировать соотношение между гидрирующей и полимеризующей функциями катализатора. Степень восстановления кобальта и оптимальная температура восстановления зависят от метода приготовления и состава катализатора [115, 125, 126].

А.Л. Лапидус впервые предложил использовать в качестве прекурсора кобальта его карбонил [127], что позволило достичь максимальной активности катализатора после обработки синтез-газом при 150°C. Он подтвердил, что наиболее эффективные катализаторы получаются при пропитке носителя водным раствором нитрата кобальта [128], а увеличение содержания активного компонента увеличивает выход СЖУ и содержание *n*-алканов [129]. А.Л. Лапидус исследовал промотирование кобальтовых катализаторов благородными металлами (Pt, Pd, Rh, Ru) [130] и установил, что биметаллические системы Co–M повышают активность и селективность катализатора, облегчая восстановление кобальта [131].

Промышленные технологии синтеза Фишера–Тропша

В настоящее время компаниями Shell и Sasol в промышленность внедрены технологии получения синтетических углеводородов из CO и H₂, разработанные на основе закономерностей, установленных в 1970–1990-х гг.

Технология газ-в-жидкость *Shell Middle Distillate Synthesis (SMDS)* (1980–1990-е гг.)

Развитие процесса *Shell Middle Distillate Synthesis (SMDS)* началось в 1983 г., когда была построена пилотная установка в Амстердаме [132]. Первая промышленная установка была построена в Бинтулу, Малайзия и имела мощность 12500 бар/день. Строительство завершилось в начале 1993 г. [132, 133].

Подход фирмы Shell заключается в получении тяжелых углеводородных продуктов, которые затем подвергаются крекингу [134]; для этого была разработана технология низкотемпературного СФТ. Для реализации процесса были выбраны кобальтовые катализаторы и многотрубные реакторы с фиксированным слоем катализатора. Катализатор регенерировали непосредственно

в реакторе; его время работы составляло около 5 лет [135, 136].

Для процесса Фишера–Тропша по технологии Shell, названного синтезом тяжелых парафинов, степень полимеризации получаемых углеводородов составляет 0,91 [136]. Конверсия синтез-газа достигает 95% с селективностью по углеводородам C₅₊ 90–95% [132]. Формула катализатора СФТ не раскрывается, но более десяти патентов Shell посвящены системе Co/Zr–Ti–Cr/(Si–Al) O_x (например, патенты США № 4594172 [137] и № 4594468 [138]). Прототипом этого катализатора можно считать кобальт–цирконий–кремниевый катализатор, разработанный Я.Т. Эйдусом и А.Л. Лапидусом [111] и применяющийся на Новочеркасском заводе синтетических продуктов.

Завод в Бинтулу (рис. 3) включает четыре многотрубных реактора с производительностью 3000 бар/день каждый. Природный газ преобразуется в синтез-газ в процессе парциального окисления кислородом, получаемым на блоке разделения воздуха. Газогенераторы работают при температуре 1300–1500°C и давлении до 7 МПа [136] с получением синтез-газа с соотношением H₂ : CO равным 1,7 : 1, что ниже требуемого для СФТ соотношения 2,15 : 1 [132]. Недостаток водорода восполняется при помощи блока паровой конверсии метана [136]. Благодаря высокой конверсии синтез-газа рецикл его отсутствует. Продукты низкотемпературного СФТ стабилизируют, фракцию C₁–C₄ используют как топливный газ, а более тяжелые продукты направляют на дальнейшую переработку.

Аналогичная технология реализована на заводе Pearl GTL в Рас Лаффане, Катар. Комплекс Pearl GTL — крупнейшее предприятие GTL в мире, производственная мощность составляет 140 тыс. баррелей в сутки. Основное строительство завершено в конце 2010 г., первая очередь введена в эксплуатацию в первом квартале 2011 г., а полная производительность достигнута к середине 2012 г. [139].

Технология газ-в-жидкость компании Sasol (2000-е гг.)

В июле 1997 г. Sasol, Philips Petroleum и QPGC подписали протокол о строительстве также в Рас Лаффане (Катар) завода по переработке природного газа месторождения Аль Халей в угле-

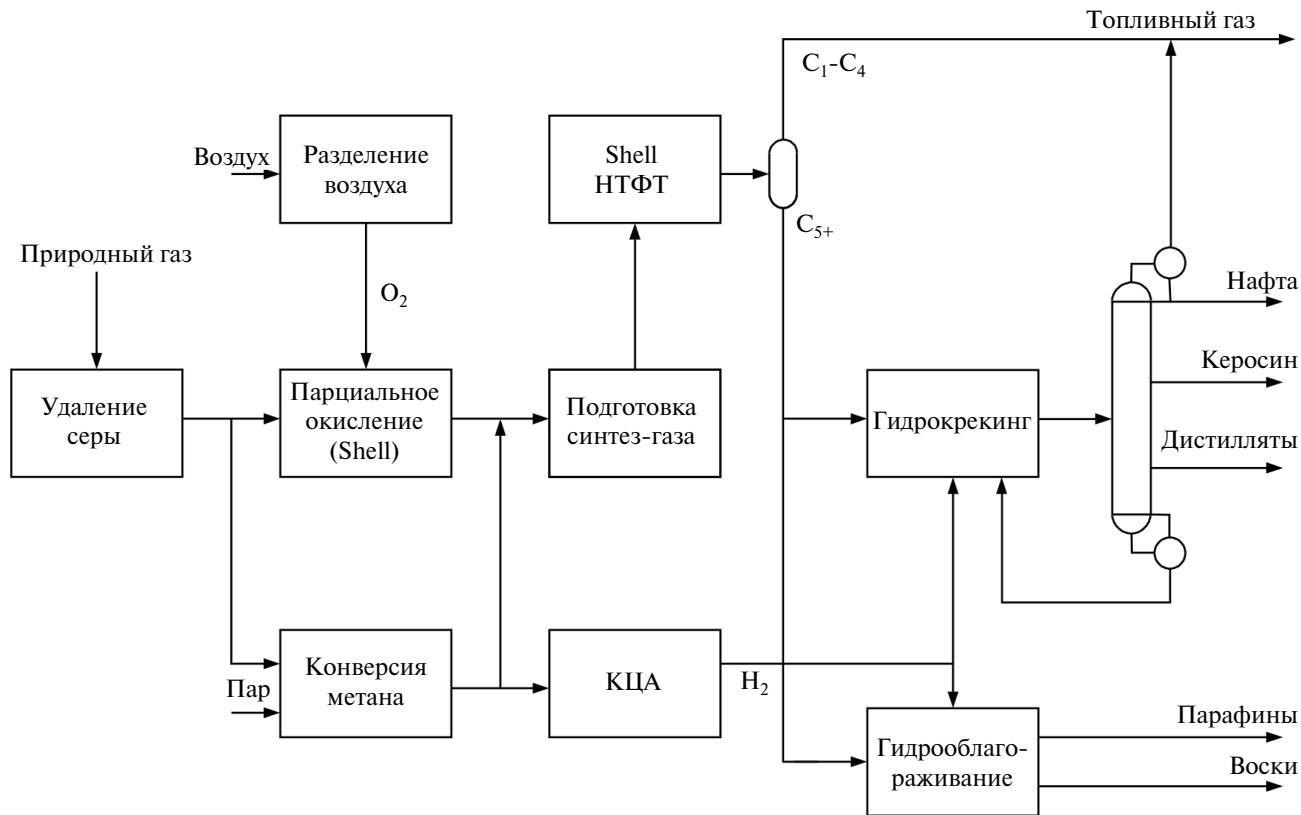


Рис. 3. Поточная схема завода Shell Bintulu.

водороды. Завод Oryx GTL был официально открыт в 2006 г., мощность завода составила 34 тыс. барр/день [140], [141]. На заводе использовали технологию низкотемпературного СФТ (Sasol Slurry Phase Distillation) на $\text{Co-Al}_2\text{O}_3$ -катализаторе [37, 140]. Подобный катализатор впервые был предложен Я. Т. Эйдусом в 1965 г. [100], глубокое изучение катализатора $\text{Co-Al}_2\text{O}_3$ было осуществлено в 1970-х гг. специалистами компании Chevron Ч. Кибби, Р. Паннеллом и Т. Кобылинским [64, 65].

Используемую технологию изначально разрабатывали под железные катализаторы низкотемпературного СФТ на заводе Sasol 1 в 1990-х гг. [37]. Однако кобальтовый катализатор оказался более стойким к окислению в присутствии воды, что обеспечивало высокую конверсию сырья за проход [142]. Обычные условия работы составляли 230°C и 2,5 МПа.

Проект завода Oryx GTL в Катаре включал два реактора с псевдоожженным слоем, каждый из которых весил более 2000 т и составлял 60 м в высоту и 10 м в диаметр [143]. Газовый контур

завода (рис. 4) включает блок автотермической конверсии (АТК) природного газа, блок низкотемпературного СФТ и переработку хвостовых газов [37]. Природный газ очищается от серы и прекурсоров кокса, подогревается и идет в блок АТК. После блока АТК охлаждается до 70°C и поступает в реактор низкотемпературного СФТ. Часть хвостовых газов на выходе из реактора рециркулируется для корректировки соотношения $\text{H}_2 : \text{CO}$ в синтез-газе, получаемом на блоке АТК.

Продукты СФТ фильтруют для отделения углеводородов от катализатора, который остается в реакторе. Горячий воск направляется на вторичную фильтрацию, а углеводородные газы охлаждаются до 70°C для конденсации жидких углеводородов и воды, которые далее разделяются. Часть хвостовых газов, не используемая для рециркуляции, направляется на блок низкотемпературной сепарации, где отделяются углеводородные газы C_{3+} и вода. Этот поток направляется в колонну отдувки CO_2 , где происходит отделение растворенных CO и CO_2 , а очищенный поток направляется на дальнейшую переработку. Нескondенсированный газ содержит углеводороды

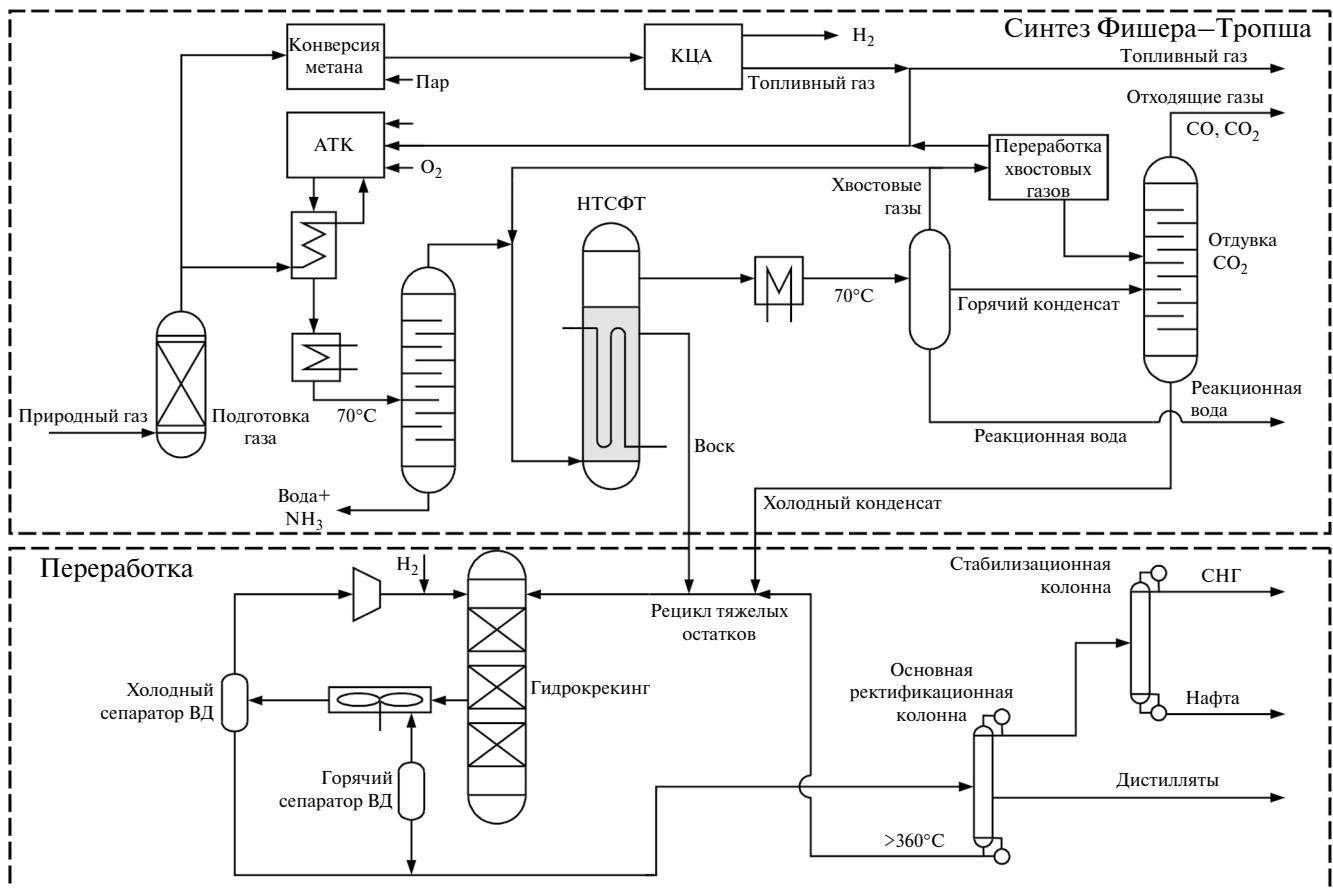


Рис. 4. Поточная схема завода Oryx GTL.

C_1-C_2 , H_2 , CO и CO_2 . Часть этих газов рециркулируется на блок АТК, а оставшееся количество используют в качестве топливного газа.

Для получения синтез-газа, обогащенного водородом, используют блок паровой конверсии. Водород извлекают на блоке короткоцикловой адсорбции для его использования при переработке углеводородов, а отделенные газы используются как топливные.

В 2014 г. Chevron, Sasol и Nigerian National Petroleum Corp ввели в эксплуатацию завод Escravos GTL в Нигерии [144]. Мощность завода составляла 33 тыс. баррелей в сутки дизельного топлива GTL и нефты GTL.

Из-за больших капитальных затрат на строительство завода GTL промышленного масштаба многие крупномасштабные проекты GTL были прекращены. Shell отменила свой проект GTL в Асеншен Пэриш (шт. Луизиана, США) стоимостью 12 млрд долларов в конце 2013 г., хотя за-

вод мощностью 140 тыс. баррелей в сутки мог бы стать первым заводом GTL промышленного масштаба, построенным в США. Компания Sasol также приняла решение отменить строительство завода стоимостью 14 млрд долларов и мощностью 96 тыс. баррелей в сутки в Лейк-Чарльзе (шт. Луизиана, США) из-за падения цен на нефть.

Таким образом, в реализованных в промышленности технологиях основные различия определяются условиями работы и типом применяемого реактора, а также металлом, выбранным в качестве активного компонента катализатора синтеза Фишера–Тропша. Обобщенные сведения о реализованных в промышленности технологиях получения синтетических углеводородов из CO и H_2 представлены в табл. 2.

В настоящее время компании Shell (в Катаре и Малайзии) и Sasol (в Катаре и Нигерии) реализуют многотоннажные процессы преобразования синтез-газа в синтетические углеводороды. Разработка высокоеффективных стабильно-

Таблица 2. Промышленные технологии получения синтетических углеводородов на кобальтовых катализаторах по методу Фишера–Тропша

Технология	Реактор	Год запуска	Местоположение	Текущий статус / Производительность по синтетич. углеводородам
Немецкая при нормальном давлении	С неподвижным слоем	1936	Рур, Германия	Не используется
Немецкая при среднем давлении	С неподвижным слоем	1937	Рур, Германия	Не используется
Shell Middle Distillate Synthesis	С неподвижным слоем	1993	Бинтулу, Малайзия	Используется/ 0,75 млн т СУ/год
		2010	Рас Лаффан, Катар	Используется/ 7,2 млн т СУ/год
Sasol Slurry Bed Process	Барботажная колонна	2007	Рас Лаффан, Катар	Используется/ 1,7 млн т СУ/год
		2014	Эскравос, Нигерия	Используется/ 1,7 млн т СУ/год

работающих катализаторов синтеза Фишера–Тропша стала возможна благодаря изучению зависимости свойств катализаторов от различных параметров, осуществленному на втором этапе развития процесса в 1970–1990-х гг.

Технология синтеза Фишера–Тропша в компактном исполнении

Технология мини-GTL представляет собой компактизированную блочно-модульную или стационарную альтернативу ранее разработанным технологиям GTL.

Преимущества мини-GTL:

- является более гибкой по мощности альтернативой процесса GTL;
- оптимальна для получения дополнительной прибыли и решения экологических или нормативных проблем, связанных со сжиганием попутного газа;
- позволяет разблокировать ранее недоступные газовые ресурсы, поскольку конверсия попутного газа в жидкость повышает его ценность и упрощает транспортировку;
- характеризуется настраиваемой углеродной эффективностью [145].

Несколько нижеперечисленных компаний удовлетворяют растущей потребности в мини-GTL и накопили большой опыт в этой области.

В 2016 г. CALVERT ENERGY GROUP и Oxeon Energy заключили долгосрочное соглашение о разработке технологий GTL в Мексике, Африке, России и на Ближнем Востоке. Запатентованная Oxeon-технология плазменного риформинга (GAPR) и модифицированного реактора (AMR) позволяет реализовать установки мини-GTL с минимальными капитальными затратами. Calvert Energy Group / OXEON предлагает модульные установки GTL для производства дизельного топлива мощностью от 0,2 до 100 млн стандартных кубических футов газа в сутки. С 2016 г. работает завод получения синтез-газа в Аргентине (500 баррелей в сутки), а с 2017 г. — завод GTL в Северной Дакоте (США) (мощностью 25 баррелей в сутки). По состоянию на 2018 г. планировалось к запуску три дополнительных завода в Ираке, Зимбабве и Нигерии. На данный момент подтвержденная информация о работающих установках Calvert Energy отсутствует.

Британская фирма CompactGTL, основанная в 2006 г., первый завод планировала построить в Казахстане, однако проект не реализован. Демонстрационная установка, финансируемая Petrobras, проработала около трех лет, хотя пилотная установка в Великобритании имела пробег более восьми лет. На данный момент демонстрационные установки CompactGTL не функционируют [146].

Greyrock Energy, основанная в 2006 г. как Pacific Renewable Fuels, предлагает проектирование заводов мощностью 2000 барр/день и более мелких заводов «MicroGTL». Технология была

продемонстрирована на установке 30 барр/день в Толедо (шт. Огайо) в 2011–2014 гг. На текущий момент Greyrock предлагает получать продукты со сниженным углеродным следом с использованием в качестве сырья биомассы и биогаза. Компания Rocky Mountain Clean Fuels inc в Канаде строит две установки. Первая — производство дизельного топлива из природного газа по технологии EGTL, пуск которой планировали в первом квартале 2021 г., однако в настоящее время завод до сих пор не введен в эксплуатацию. Вторая — производство биодизеля из биомассы (строительные древесные отходы) по технологии Greyrock/Expander, пуск планируется в 2026 г.

Американская компания Velocys, созданная в 2001 г. как дочерняя компания Battelle, в 2008 г. объединилась с фирмой Oxford Catalysts. Установка ENVIA Energy Oklahoma на основе технологии Velocys FT мощностью 160 барр/день работала в 2016–2018 гг. в Оклахома Сити (шт. Оклахома, США). Пилотная установка Velocys также работала на заводе Petrobras в Бразилии [147]. На данный момент компания Velocys предлагает производить экологически чистое авиационное топливо SAF (Sustainable Aviation Fuel) и биотопливо из бытовых отходов и угля.

Технологическая компания EFT (Emerging Fuels Technology) была создана в 2007 году; завод, основанный ею по технологии Emerging Fuels и реализованный подрядчиком Black & Veatch (B&V Niquan в Тринидаде и Тобаго), работал в 2020–2022 гг.¹, но на данный момент Niquan прекратил свою деятельность. В настоящее время компания предлагает технологию BioGTL для переработки биогаза в экологически чистое топливо [147].

ООО «ИНФРА Технологии», основанная в 2010 г., разработала технологию синтеза Фишера–Тропша под названием INFRA.XTL. Запатентован катализатор INFRA S2, выпускавшийся на собственном катализаторном заводе с 2015 г. Разработан способ выработки электричества из выделяемого тепла синтеза Фишера–Тропша для использования непосредственно на установке либо на сторону.

¹ <https://www.niquanenergy.com/content/ft-technology-and-process-systemsunits> (дата обращения: 01.06.2022).

Основной GTL-проект — установка INFRA Technology Mark 100 Plant расположена в Уортоне (США, шт. Техас); по состоянию на 2024 г. завод не работает и демонтирован. По информации на сайте компании INFRA Technology с 2022 г. она принимает участие в реализации проекта по интеграции передовых технологий переработки углерода для производства экологически чистого топлива в Канаде (грант на общую сумму более 5,5 млн канадских долларов выделен группе компаний, получивших возможность продемонстрировать лидерство и приверженность достижению амбициозных целей по сокращению выбросов парниковых газов).

В ПАО «НК «Роснефть» разработана технология GTL-1.5 в «транспортном» варианте, которая предназначена для получения из природного газа и попутного нефтяного газа синтетической нефти, отвечающей требованиям транспортировки по магистральным трубопроводам и совместимости с технологиями нефтепереработки, с использованием компактных установок. На данный момент технология находится на этапе опытно-промышленного внедрения.

На основе анализа исторических материалов определены различия этапов усовершенствования процесса синтеза Фишера–Тропша по цели, характеру и направлению научных исследований и установлена цикличность этих исследований.

Эволюция научных открытий показала, что новые знания, полученные в 1920–1960-х гг., сконцентрированы на срочном, продиктованном началом военных действий создании технологии получения жидких углеводородов. Большинство исследований имели практический характер и были посвящены выбору и совершенствованию формулы промышленного катализатора, методов его приготовления и активации.

Научная деятельность в отношении синтеза Фишера–Тропша в 70–90-х гг. 20 в. была направлена на углубление знаний о предмете исследования. Большое значение в связи с изменчивостью цен на нефть стала иметь рентабельность процесса, во многом определяемая типом применяемых катализаторов. Благодаря совершенствованию аналитических методов стало возможным моделирование свойств катализатора синтеза Фишера–Тропша путем подбора необходимых физико-химических характеристик. Ученые разработали способы получения образцов катали-

заторов с заранее заданными характеристиками, определяемыми с использованием различных методов анализа каталитической поверхности непосредственно до проведения испытаний.

История развития компактизированной технологии GTL тесно связана с необходимостью решения экологических и нормативных проблем, возникающих при сжигании попутного газа. Современные технологии мини-GTL позволяют утилизировать как попутный газ, так и газ удаленных месторождений и упрощать их транспортировку благодаря получению синтетической нефти или высокоцетанового дизельного топлива. Благодаря настраиваемой углеродной эффективности компактизированные технологии GTL позволяют также решать актуальные проблемы декарбонизации нефтегазовой отрасли, такие как получение компонентов экологичных авиационных топлив.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Рудяк К.Б. является членом редколлегии журнала «Нефтехимия», остальные авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Рудяк Константин Борисович, д.т.н., генеральный директор ООО «РН-ЦИР», ORCID: <https://orcid.org/0009-0002-3957-6704>

Кулик Александр Викторович, к.х.н., зам. генерального директора по науке ООО «РН-ЦИР», ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3108-6279>, SPIN-код: 5780-6210

Михайлов Михаил Николаевич, к.х.н., зав. лабораторией газохимии ООО «РН-ЦИР», ORCID: <https://orcid.org/0009-0003-5874-5056>, SPIN-код: 1506-3780

Королев Евгений Валерьевич, к.т.н., с.н.с. лаборатории полиальфаолефинов. ORCID: <https://orcid.org/0009-0001-3512-7736>

Николаева Елена Владимировна, с.н.с. лаборатории газохимии, SPIN-код 2498-3248

Григорьев Дмитрий Александрович, менеджер группы технологий полимеров, оксопродуктов, олефинов. Technology Bridge for Research

and Development QSTP-LLC (Qatar Science & Technology Park).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Матвейчук А.А.* У истоков нефтяной промышленности России. Исторические очерки. М.: Известия, 2000. 229 с.
2. *Ергин Д.* Добыча. Всемирная история борьбы за нефть, деньги и власть. Пер. с англ. М.: Де Новь, 1999. 900 с.
3. *Менделеев Д.И.* Собр. соч. т. X. М.: Изд-во АН СССР, 1949. 835 с.
4. *Михайловский Г.П.* Несколько соображений о происхождении кавказской нефти // Известия Геологического комитета. 1906. Т. 25. С. 33–42.
5. *Любавин Н.Н.* Физическая химия. СПб.: Изд-во Билибина, 1876–1877. 346 с.
6. *Коновалов Д.П.* Роль контактных действий в явлениях диссоциации. СПб., 1885. 75 с.
7. *Менделеев Д.И.* Заметка о влиянии прикосновения на ход химических превращений // ЖРФХО. Химия. 1886. Т. 18. С. 8–18.
8. *Ostwald W.* Über Autokatalyse // Ber. Dtsch. Chem. Ges. 1891. Bd. 42. S. 190–192.
9. *Sabatier P.* Die Katalyse in der organischen chemie. Leipzig: Akadem. Verlagsges. 1927. 465 p.
10. *Кузнецов В.И.* Развитие каталитического органического синтеза. М.: Наука, 1964. 434 с.
11. *Зайцева Е.А.* Летопись важнейших открытий: Развитие гетерогенно-катализитического синтеза. Создание П. Сабатье метода гидрогенизационного катализа // Химия. 1997. № 34. С. 3–5.
12. *Sabatier P., Senderens J.B.* Direct hydrogenation of oxides of carbon in presence of various finely divided metals // C.R. Acad. Sci. 1902. V. 134. P. 689–691.
13. *Орлов Е.И.* Контактное пирогенетическое окисление водорода и окиси углерода воздухом // ЖРФХО. Химия. 1908. Т. 40. № 2. С. 1590–1595.
14. *Ерофеев Б.В.* О реакции Е.И. Орлова // Успехи химии. 1948. Т. 37. № 3. С. 370–376.
15. *Инатьев В.Н.* Катализитические реакции при высоких температурах и давлении // ЖРФХО. 1904. Т. 36. С. 786–800.
16. *Mittasch A., Schneider C.* Verfahren zur Darstellung von Kohlerwasserstoffen und deren Derivaten // German Patent № 293787. 1916.
17. *Mittasch A., Frankenburg W.* Early studies of multi-component catalysts // Adv. Catal. 1950. V. 11. P. 81–104.
[https://doi.org/10.1016/S0360-0564\(08\)60375-2](https://doi.org/10.1016/S0360-0564(08)60375-2)
18. *Fischer F., Tropsch H.* Über die Herstellung synthetiscatr Olgemische (Synthol) durch Aufbau aus. Kcihleaoxyd and Wasserstoff // Brennstoff-Chemie. 1923. V. 4. P. 276–285.

19. *Fischer F.* Liquid Fuels from Water Gas // *Ind. Eng. Chem.* 1925. V. 17. № 6. P. 574–576.
<https://doi.org/10.1021/ie50186a009>
20. *Pichler H.* Twenty-five years of synthesis of gasoline by catalytic conversion of carbon monoxide and hydrogen // *Adv. Catal.* 1952. V. 4. P. 271–341.
[https://doi.org/10.1016/S0360-0564\(08\)60617-3](https://doi.org/10.1016/S0360-0564(08)60617-3)
21. *Fischer F.* The synthesis of petroleum // Intern. Conference on Bituminous Coal, Proceedings. Pittsburgh, 1926. P. 234.
22. *Fischer F., Tropsch H.* Verfahren zur Gewinnung mehrgliedriger Paraffinkohlenwasserstoffe aus Kohlenoxyden und Wasserstoff auf katalytischem Wege // German Patent № 484337. Appl.: 22.07.25; Publ.: 16.10.29.
23. *Higman C.* State of the gasification industry: commercial applications & research and development // ECUST OMB Technology Conference Nanjing, 7th November, 2016.
24. Lurgi's FBDB Gasification — recent developments and project up-dates Max-Michael Weiss & Osman Turna, Lurgi GmbH / Air Liquide Group, CCT Conference 2009.
25. *Фукс Г., Хайнц К., Керншер Г., Кирмзе Е.-М., Heyхайзер А., Рёлер Г., Штмер Г., Штрубье И., Вели Ф.* Биографии великих химиков. М.: Мир, 1981. 386 с.
26. *Bell D.A., Towler B.F., Fan M.* Coal Gasification and its Applications, Amsterdam: Elsevier, 2011.
<https://doi.org/10.1016/C2009-0-20067-5>
27. *Stranges A.N.* A History of the Fischer–Tropsch synthesis in Germany 1926–45 // *Stud. Surf. Sci. Catal.* 2007. V. 163. P. 1–27.
[https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(07\)80469-1](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(07)80469-1)
28. *Glebova O.* Gas to Liquids: Historical Development and Future Prospects, Oxford Institute for Energy Studies. 2013.
29. *van Dyk J.C., Keyser M.J., Coertzen M.* Syngas production from South African coal sources using Sasol–Lurgi gasifiers // *Int. J. Coal Geol.* 2006. V. 65. № 3–4. P. 243–253.
<https://doi.org/10.1016/j.coal.2005.05.007>
30. *Эйгенсон С.* Без нефти (Альтернативная история XX в.). Издательский дом Altaspera. 2014.
31. *Fischer F., Tropsch H.* Direct synthesis of petroleum hydrocarbons at ordinary pressure. Part II // *Ber. Deut. Chem. Gesell.* 1926. V. 59B. P. 832–836.
32. *Fischer F., Tropsch H.* Petroleum syntheses // *Ges. Abhandl. Kenntnis Kohle.* 1928. V. 10. P. 313–501.
33. *Fischer F., Koch H.* New developments in the adaptation of cobalt catalysts to the benzene synthesis // *Brennstoff-Chem.* 1932. V. 13. P. 61–68.
34. *Fischer F.* The synthesis of fuels (kogasin) and lubricants from carbon monoxide and hydrogen at ordinary pressure // *Brennstoff-Chem.* 1935. V. 16. P. 1–11.
35. *Fischer F., Tropsch H.* Preparation of Synthetic Oil (Synthol) From Carbon Monoxide and Hydrogen. II // *Brennstoff-Chem.* 1924. V. 5. P. 201–208.
36. *Fischer F., Tropsch H.* The synthesis of petroleum at atmospheric pressures from gasification products of coal // *Brennstoff-Chem.* 1926. V. 7. P. 97–104.
37. Fischer–Tropsch Technology (Studies in Surface Science and Catalysis) / Eds. Steynberg A.P. and Dry M.E. Amsterdam: Elsevier, 2004. 420 p.
38. *Casci J.L., Lok C.M., Shannon M.D.* Fischer–Tropsch catalysis: The basis for an emerging industry with origins in the early 20th Century // *Catal. Today.* 2009. V. 145. № 1–2. P. 38–44.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2008.08.032>
39. *Schulz H.* Short history and present trends of Fischer–Tropsch synthesis // *Appl. Catal. A: Gen.* 1999. V. 186. № 1–2. P. 3–12.
[https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(99\)00160-X](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(99)00160-X)
40. British Intelligence Objectives Sub-committee, Interrogation of Dr. Otto Roelen of Ruhrchemie A.G. B.I.O.S. URL: http://www.fischer-tropsch.org/primary_documents/gvt_reports/BIOS/bios_447.htm (дата обращения: 15.10.2025).
41. *Hale C.H.* Rapid analysis of Fischer synthesis catalyst // *Petrol. Refiner.* 1946. V. 25. № 6. P. 117–120.
42. *Brunauer S., Emmett P.H.* The use of low temperature van der waals adsorption isotherms in determining the surface areas of various adsorbents // *J. Am. Chem. Soc.* 1937. V. 59. № 12. P. 2682–2689.
<https://doi.org/10.1021/ja01291a060>
43. *Brunauer S., Emmett P.H., Teller E.* Adsorption of gases in multimolecular layers // *J. Am. Chem. Soc.* 1938. V. 60. № 2. P. 309–319.
<https://doi.org/10.1021/ja01269a023>
44. *Drake L.C.* Pore-size distribution in porous materials // *Ind. Eng. Chem.* 1949. V. 41. № 4. P. 780–785.
<https://doi.org/10.1021/ie50472a024>
45. National Research Council. 1935. Tenth and Eleventh Reports of the Committee on Contact Catalysis, Division of Chemistry and Chemical Technology. Contributor Taylor, G.B. and Burk, R.E. Washington, DC: The National Academies Press.
<https://doi.org/10.17226/21518>
46. *Morikawa K., Benedict W.S., Taylor H.S.* The Activation of specific bonds in complex molecules at catalytic surfaces. I. The Carbon-hydrogen bond in methane and methane-d4 // *J. Am. Chem. Soc.* 1936. V. 58. № 8. P. 1445–1449.
<https://doi.org/10.1021/ja01299a040>

47. *Bussemeier B., Frohning C.D., Cornils B.* Lower olefins via Fischer–Tropsch // *Hydrocarbon process*. 1976. V. 55. № 11. P. 105–117.
48. *Weil B.H., Lane J.C.* The Technology of the Fischer–Tropsch process. L.: Constable & Co, 1949. 248 p.
49. Early Efforts to Upgrade Fischer–Tropsch Reaction Products into Fuels, Lubricants, and Useful Materials. URL: http://www.fischer-trosch.org/primary_documents/presentations/AIChE%202003%20Spring%20National%20Meeting/Presentation%2086d%20Freerks%20Upgrading%20F-T%20Products.pdf (дата обращения: 15.10. 2025)
50. *Asinger F.* Paraffins; Chemistry and Technology. Pergamon press, 1967. 896 pp.
51. Principles to govern the treatment of Germany in the Initial Control Period, no. 848, The Conference of Berlin (The Potsdam Conference), 1945, Foreign Relations of the United States // *Diplomatic Papers*. Vol. 17. 1960. P. 750–753.
52. РГАЭ. Фонд 8829 «Главное управление искусственного жидкого топлива (Главуицт) Миннефтехпрома СССР» 1948–1954 гг. Опись 1. Дело 278. Л. 28.
53. *Anderson R.B., Hall W.K., Krieg A., Seligman B.* Studies of the Fischer–Tropsch synthesis. V. Activities and surface areas of reduced and carburized cobalt catalysts // *J. Am. Chem. Soc.* 1949. V. 71. № 1. P. 183–188. <https://doi.org/10.1021/ja01169a047>
54. *Hofer L.J.E., Peebles W.C., Bean E.H.* X-Ray diffraction studies of the action of carbon monoxide on cobalt-thoria-kieselguhr catalysts // *J. Am. Chem. Soc.* 1950. V. 72. № 6. P. 2698–2701. <https://doi.org/10.1021/ja01162a097>
55. *Storch H.H., Anderson R.B., Hofer L.J.E., Hawk C.O., Anderson H.C., Golumbic N.* Synthetic liquid fuels from hydrogenation of carbon monoxide. Part I. Review of literature. URL: http://www.fischer-tropsch.org/Bureau_of_Mines/tech_paper/tp_709/tp_709_sec5.pdf (дата обращения: 15.10.2025)
56. *Vannice M.A.* The catalytic synthesis of hydrocarbons from H_2/CO mixtures over the group VIII metals: I. The specific activities and product distributions of supported metals // *J. Catal.* 1975. V. 37. № 3. P. 449–461. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(75\)90181-5](https://doi.org/10.1016/0021-9517(75)90181-5)
57. *Vannice M.A.* The catalytic synthesis of hydrocarbons from H_2/CO mixtures over the Group VIII metals: V. The catalytic behavior of silica-supported metals // *J. Catal.* 1977. V. 50. № 2. P. 228–236. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(77\)90031-8](https://doi.org/10.1016/0021-9517(77)90031-8)
58. *Vannice M.A.* Titania-supported metals as CO hydrogenation catalysts // *J. Catal.* 1982. V. 74. № 1. P. 199–202. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(82\)90025-2](https://doi.org/10.1016/0021-9517(82)90025-2)
59. *Vannice M.A.* The catalytic synthesis of hydrocarbons from H_2/CO mixtures over the group VIII metals: III. Metal-support effects with Pt and Pd catalysts // *J. Catal.* 1975. V. 40. № 1. 129–134. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(75\)90236-5](https://doi.org/10.1016/0021-9517(75)90236-5)
60. *Pannell R.B., Kibby C.L., Kobylinski T.P.* A steady-state study of Fischer–Tropsch product distribution on cobalt, iron and ruthenium // *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1981. V. 7. P. 447–459. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(09\)60290-1](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(09)60290-1)
61. *Kobylinski T.P.* Conversion of synthesis gas using a cobalt-ruthenium catalyst // *Patent US № 4088671*. 1978.
62. *Kibby C.L., Kobylinski T.P.* Method for converting synthesis gas using an activated cobalt-substituted layered aluminosilicate // *Patent US № 4492774*, 1985.
63. *Kibby C.L., Kobylinski T.P.* Activated cobalt-substituted layered aluminosilicate for synthesis gas conversion // *Patent US № 4497903*, 1985.
64. *Beuther H., Kibby C.L., Kobylinski T.P., Pannell R.* Synthesis gas conversion using ruthenium-promoted cobalt catalyst // *Patent US № 4585798*, 1986.
65. *Beuther H., Kibby C.L., Kobylinski T.P., Pannell R.B.* Conversion of synthesis gas to diesel fuel and catalyst therefor // *Patent US № 4613624*. 1986.
66. *Reuel R.C., Bartholomew C.H.* The stoichiometries of H_2 and CO adsorptions on cobalt: Effects of support and preparation // *J. Catal.* 1984. V. 85. № 1. P. 63–77. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(84\)90110-6](https://doi.org/10.1016/0021-9517(84)90110-6)
67. *Reuel R.C., Bartholomew C.H.* Effects of support and dispersion on the CO hydrogenation activity/selectivity properties of cobalt // *J. Catal.* 1984. V. 85. № 1. P. 78–88. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(84\)90111-8](https://doi.org/10.1016/0021-9517(84)90111-8)
68. *Fu L., Bartholomew C.H.* Structure sensitivity and its effects on product distribution in CO hydrogenation on cobalt/alumina // *J. Catal.* 1985. V. 92. № 2. P. 376–387. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(85\)90271-4](https://doi.org/10.1016/0021-9517(85)90271-4)
69. *Johnson B.G., Rameswaran M., Patil M.D., Muralidhar G., Bartholomew C.H.* Physical properties and Fischer–Tropsch activities of Co/Al_2O_3 catalysts prepared from the decomposition of $Co_4(CO)_{12}$ // *Catal. Today*. 1989. V. 6. № 1–2. P. 81–88. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(89\)85009-6](https://doi.org/10.1016/0920-5861(89)85009-6)
70. *Lee W.H., Bartholomew C.H.* Multiple reaction states in CO hydrogenation on alumina-supported cobalt catalysts // *J. Catal.* 1989. V. 120. № 1. P. 256–271. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(89\)90264-9](https://doi.org/10.1016/0021-9517(89)90264-9)
71. *Johnson B.G., Bartholomew C.H., Goodman D.W.* The role of surface structure and dispersion in CO hydrogenation on cobalt // *J. Catal.* 1991. V. 128. № 1. P. 231–247. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(91\)90080-N](https://doi.org/10.1016/0021-9517(91)90080-N)

72. *Bartholomew C.H.* Hydrogen adsorption on supported cobalt, iron, nickel // *Catal. Lett.* 1990. V. 7 P. 27–52. <https://doi.org/10.1007/BF00764490>
73. *Iglesia E., Reyes S.C., Soled S.L.* Reaction-Transport selectivity models and the design of Fischer–Tropsch catalysts. In: Computer-aided design of catalysts / Ed. E.R. Becke. N. Y.: Marcel Dekker, 1993. P. 199–257.
74. *Iglesia E.* Design, synthesis, and use of cobalt-based Fischer–Tropsch synthesis catalysts // *Appl. Catal. A: Gen.* 1997. V. 161. P. 59–78. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(97\)00186-5](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(97)00186-5)
75. *Iglesia E., Soled S.L., Baumgartner J., Reyes S.C.* Synthesis and catalytic properties of eggshell cobalt catalysts for the Fischer–Tropsch synthesis // *J. Catal.* 1995. V. 153. № 1. P. 108–122. <https://doi.org/10.1006/jcat.1995.1113>
76. *Iglesia E., Soled S.L., Fiato R.A., Via G.H.* Bimetallic synergy in cobalt ruthenium Fischer–Tropsch synthesis catalysts // *J. Catal.* 1993. V. 143. № 2. P. 345–368. <https://doi.org/10.1006/jcat.1993.1281>
77. *Iglesia E., Soled S., Fiato R.A.* Cobalt-ruthenium catalysts for Fischer–Tropsch synthesis // Patent US № 4822824. 1989.
78. *Mauldin C.H.* Cobalt catalysts for the conversion of methanol to hydrocarbons and for Fischer–Tropsch synthesis // Patent US № 4568663, 1986.
79. *Ali S., Chen B., Goodwin J.G.* Zr Promotion of Co/SiO₂ for Fischer–Tropsch synthesis // *J. Catal.* 1995. V. 157. № 1. P. 35–41. <https://doi.org/10.1006/jcat.1995.1265>
80. *Vada S., Chen B., Goodwin J.G.* Isotopic transient study of La promotion of Co/Al₂O₃ or CO hydrogenation // *J. Catal.* 1995. V. 153. № 2. P. 224–231. <https://doi.org/10.1006/jcat.1995.1125>
81. *Haddad G.J., Chen B., Goodwin J.G.* Characterization of La³⁺-promoted Co/SiO₂ catalysts // *J. Catal.* 1996. V. 160. № 1. P. 43–51. <https://doi.org/10.1006/jcat.1996.0122>
82. *Kogelbauer A., Goodwin J.G., Oukaci R.* Ruthenium promotion of Co/Al₂O₃ Fischer–Tropsch catalysts // *J. Catal.* 1996. V. 160. № 1. P. 125–133. <https://doi.org/10.1006/jcat.1996.0130>
83. *Belambe A.R., Oukaci R., Goodwin J.G.* Effect of pretreatment on the activity of the Ru-promoted Co/Al₂O₃ Fischer–Tropsch catalyst // *J. Catal.* 1997. V. 166. № 1. P. 8–15. <https://doi.org/10.1006/jcat.1997.1483>
84. *Schanke D., Vada S., Blekkan E.A., Hilmen A.M., Hoff A., Holmen A.* Study of Pt-promoted cobalt CO hydrogenation catalysts // *J. Catal.* 1995. V. 156. № 1. P. 85–95. <https://doi.org/10.1006/jcat.1995.1234>
85. *Wilson J., de Groot C.* Atomic-scale restructuring in high-pressure catalysis // *J. Phys. Chem.* 1995. V. 99. № 20. P. 7860–7866. <https://doi.org/10.1021/j100020a005>
86. *Khodakov A.Y., Lynch J., Bazin D., Rebours B., Zanier N., Moisson B., Chaumette P.* Reducibility of cobalt species in silica-supported Fischer–Tropsch catalyst // *J. Catal.* 1997. V. 168. № 1. P. 16–25. <https://doi.org/10.1006/jcat.1997.1573>
87. *Coulter K.E., Sault A.G.* Effects of activation on the surface properties of silica-supported cobalt catalyst // *J. Catal.* 1995. V. 154. № 1. P. 56–64. <https://doi.org/10.1006/jcat.1995.1146>
88. *Ernst B., Bensaddik A., Hilaire L., Chaumette P., Kienemann A.* Study on a cobalt silica catalyst during reduction and Fischer–Tropsch reaction: *in situ* EXAFS compared to XPS and XRD // *Catal. Today.* 1998. V. 39. № 4. P. 329–341. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(97\)00124-7](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(97)00124-7)
89. *Bian G., Nanba T., Koizumi N., Yamada M.* Changes in microstructure of a reduced cobalt catalyst during performing FT-synthesis from syngas determined by *in situ* high-pressure syngas adsorption // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2002. V. 178. № 1–2. P. 219–228. [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(01\)00340-5](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(01)00340-5)
90. *Geerlings J.J.C., Wilson J.H., Kramer G.J., Kuipers H.P.C.E., Hoek A., Huisman H.M.* Fischer–Tropsch technology—from active site to commercial process // *Appl. Catal. A: Gen.* 1999. V. 186. № 1–2. P. 27–40. [http://dx.doi.org/10.1016/S0926-860X\(99\)00162-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0926-860X(99)00162-3)
91. *Enache D.I., Rebours B., Roy-Auberger M., Revel R.* In SituXRD Study of the influence of thermal treatment on the characteristics and the catalytic properties of cobalt-based Fischer–Tropsch catalysts // *J. Catal.* 2002. V. 205. № 2. P. 346–353. <https://doi.org/10.1006/jcat.2001.3462>
92. *Фишер Ф., Троши Г.* Способ получения многочленных парафиновых углеводородов из окислов углерода и водорода // А.С. № 42890 СССР. 1935.
93. *Локтев С.М.* Искусственное жидкое топливо: прошлое, настоящее, будущее // Вестник РАН. 1982. № 1. С. 123–133.
94. *Троицкий К.В.* Способ получения синтетических углеводородов // А.С. № 42060 СССР. 1935.
95. *Ошерова М.М.* Способ получения катализаторов группы железа // А.С. № 47287 СССР. 1936.
96. *Kobylinski T.P., Kibby C.L., Pannell R.B., Eddy E.L.* Synthesis gas conversion using ROR-activated catalyst // US Patent № 4605676. 1986.
97. *Nay B., Smith M.R., Telford C.D.* Catalyst treatment // Patent US № 5585316. 1996.

98. Эйдус Я.Т., Буланова Т.Ф. Способ приготовления катализатора для синтеза твердого парафина из окиси углерода и водорода // А.С. СССР № 149762. 1958.
99. Буланова Т.Ф., Эйдус Я.Т. Способ приготовления катализатора // А.С. СССР № 156530. 1959.
100. Эйдус Я.Т., Гусева И.В. Способ приготовления катализаторов для получения жидких углеводородов // А.С. СССР № 191489. 1965.
101. Эйдус Я.Т., Буланова Т.Ф., Лапидус А.Л., Соколов К.Н., Левкович М.М., Кандыба Л.М. и др. Способ приготовления катализатора для синтеза углеводородов // А.С. СССР № 228006. 1966.
102. Казанский Б.А., Эйдус Я.Т., Мацота С.В., Левкович М.М., Лапидус А.Л. и др. Катализатор для синтеза углеводородов из окиси углерода и водорода // А.С. СССР № 214521. 1966.
103. Розовский А.Я. Воздействие реакционной смеси на катализатор в условиях катализа // Кинетика и катализ. 1964. Т. 5. № 4. С. 609–615.
104. Розовский А.Я. Воздействие реакционной смеси на катализатор и эффекты саморегулирования в катализе // Кинетика и катализ. 1967. Т. 8. С. 1143–1160.
105. Розовский А.Я., Каган Ю.Б. Сб. «Основы предвидения катализитического действия». Труды IV Международного конгресса по катализу. Т. II. М.: Наука, 1970. С. 319–326.
106. Розовский А.Я. Новые данные о механизме катализитических реакций с участием окислов углерода // Кинетика и катализ. 1980. Т. 21. С. 97–107.
107. Буланова Т.Ф., Лапидус А.Л., Сергеева Н.С., Эйдус Я.Т. Активность катализаторов Co–MgO-кизельгур в синтезе углеводородов из моноксида углерода и водорода при атмосферном давлении // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1971. № 9. С. 1910–1913.
108. Эйдус Я.Т., Ериков Н.И. Синтез жидких углеводородов из моноксида углерода и водорода на смешанных кобальт–никелевых катализаторах // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1957. № 9. С. 1581–1582.
109. Эйдус Я.Т. Синтез углеводородов из моноксида углерода и водорода // Усп. хим. 1938. Т. 7. С. 1801–1857.
110. Эйдус Я.Т. Синтез жидких углеводородов из моноксида углерода и водорода в присутствии скелетных Co–Ni–Al катализаторов при атмосферном давлении // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1971. № 3. С. 654–656.
111. Эйдус Я.Т., Лапидус А.Л., Мацота С.В., Кандыба Л.Б., Соколов К.Н., Селицкий А.П., Геймал А.С., Алексеенко А.П., Гусева И.В., Вакуленко И.И., Левкович А.Н., Арзуманова Р.С. Катализатор для синтеза углеводородов из окиси углерода и водорода // А.С. СССР № 488607. 1975.
112. Лапидус А.Л. Научные основы синтеза жидких углеводородов из CO и H₂ в присутствии кобальтовых катализаторов (обзор) // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1991. № 12. С. 2681–2698.
113. Лапидус А.Л., Хоанг Ч.И., Крылова А.Ю. Влияние типа носителя на свойства кобальтовых катализаторов в синтезе алифатических углеводородов из моноксида углерода и водорода // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1982. № 10. С. 2216–2220.
114. Лапидус А.Л. Характеристики катализитического действия кобальтовых систем в синтезе углеводородов из CO и H₂ // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1984. № 1. С. 60–66.
115. Лапидус А.Л., Хоанг Ч.И., Крылова А.Ю. Синтез углеводородов из моноксида углерода и водорода в присутствии кобальтовых катализаторов, содержащих высококремнеземные цеолиты // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1983. № 1. С. 148–152.
116. Лапидус А.Л., Исаков Я.И., Гусева И.В., Миначев Х.М., Эйдус Я.Т. Кобальт–цеолитные катализаторы синтеза углеводородов из CO и H₂ // Изв. АН СССР. Сер. Хим. 1974. № 6. С. 1441–1442.
117. Лапидус А.Л., Крылова А.Ю., Кондратьев Л.Т. Влияние природы носителя на активность нанесенных катализаторов синтеза алифатических углеводородов из окиси углерода и водорода // Нефтехимия. 1981. Т. 21. С. 397–401.
118. Крылова А.Ю., Лапидус А.Л., Зукаль А., Ратхоуски И., Янчалкова М., Козлова Г.В. Влияние природы носителя на свойства кобальтовых катализаторов, прокаленных на воздухе, в синтезе углеводородов из CO и H₂ // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1991. № 11. С. 2450–2455.
119. Лапидус А.Л., Крылова А.Ю., Казанский В.Б., Боровков В.Ю., Зайцев А.В., Козлова Г.В., Зукаль А., Ратхоуски И., Янчалкова М. Влияние предварительного прокаливания на физико-химические свойства катализатора 10% Co/Al₂O₃ и его поведение в синтезе углеводородов из CO и H₂ // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1991. № 11. С. 2444–2450.
120. Крылова А.Ю., Малых О.А., Емельянова Г.И., Лапидус А.Л. Гидрирование CO на металлах VIII группы, нанесенных на углеродные волокна // Кинетика и катализ. 1989. Т. 30. № 6. С. 1495–1499.
121. Крылова А.Ю., Малых О.А., Емельянова Г.И., Лапидус А.Л. Катализическая активность кобальта, нанесенного на углеродные волокнистые материалы, в синтезе углеводородов из оксида углерода и водорода // Кинетика и катализ. 1988. Т. 29. № 6. С. 1362–1365.
122. Лапидус А.Л., Хоанг Ч.И., Крылова А.Ю. Некоторые закономерности подбора носителей Со-ка-

- тализаторов синтеза углеводородов из CO и H₂ // Нефтехимия. 1983. Т. 23. № 6. С. 779–783.
123. *Лапидус А.Л., Машинский В.И., Исаков Я.И., Миначев Х.М.* Влияние температуры восстановления на свойства кобальт-цеолитных катализаторов синтеза углеводородов из CO и H₂ // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1978. № 12. С. 2694–2697.
124. *Хлебникова Т.В., Крылова А.Ю., Соминский С.Д., Лапидус А.Л.* Синтез углеводородов из CO и H₂ с применением катализаторов Со-смешанный оксид // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1988. № 11. С. 2474–2477.
125. *Лапидус А.Л., Хоанг Ч.И., Крылова А.Ю.* Влияние метода приготовления на активность кобальтовых катализаторов синтеза углеводородов из CO и H₂ // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1984. № 2. С. 286–291.
126. *Зайцев А.В., Козлова Г.В., Боровков В.Ю., Крылова А.Ю., Лапидус А.Л., Казанский В.Б.* Изучение влияния реакционной среды на состояние кобальта в катализаторе 10% Co/Al₂O₃ синтеза алифатических углеводородов из CO и H₂ методом ИК-спектроскопии // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1990. № 11. С. 2640–2643.
127. *Лапидус А.Л., Крылова А.Ю., Кондратьев Л.Т., Абрамова Т.В., Соминский С.Д.* Синтез углеводородов из CO и H₂ на кобальт-карбонильных катализаторах, нанесенных на алюмосиликат // Изв. АН СССР. Сер. Хим. 1988. № 5. С. 994–998.
128. *Хоанг Ч.И., Крылова А.Ю., Салехуддин С.М., Лапидус А.Л.* Свойства Co-Al₂O₃ катализаторов в синтезе углеводородов из CO и H₂ // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1983. № 9. С. 2026–2029.
129. *Лапидус А.Л., Крылова А.Ю., Козлова Г.В., Кондратьев Л.Т., Мышенкова Т.Н.* Влияние метода приготовления кобальтовых катализаторов на их свойства в синтезе углеводородов из CO и H₂ // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1989. № 5. С. 995–998.
130. *Лапидус А.Л., Крылова А.Ю., Капур М.П., Леонгардт Е.В., Фасман А.Б., Михайленко С.Д.* Синтез углеводородов из CO и H₂ в присутствии Со–Ru- и Со–Pd-катализаторов, содержащих оксид алюминия // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1992. № 1. С. 60–64.
131. *Лапидус А.Л., Будцов В.С., Кулей Т.Е., Елисеев О.Л., Тищкова Л.А.* Синтез углеводородов из CO и H₂: промотирование Co/Al₂O₃-катализатора благородными металлами // Химия твердого топлива. 2007. № 1. С. 32–34.
132. *Smith R., Asaro M.* Fuels of the future. Technology intelligence for gas to liquids strategies. SRI: Menlo Park, CA. 2005.
133. *Sie S.T.* Process development and scale-up. IV. Case history of the development of a Fischer–Tropsch synthesis process // Rev. Chem. Eng. 1998. V. 14. № 2. P. 109–157. <https://doi.org/10.1515/REVCE.1998.14.2.109>
134. *Sie S.T., Senden M.M.G., van Wechem H.M.W.* Conversion of natural gas to transportation fuels via the Shell Middle Distillate Synthesis process (SMDS) // Catal. Today. 1991. V. 8. № 3. P. 371–394. <https://doi.org/10.1016/0920-5861%2891%2980058-H>
135. *Schrauwen F.J.M.* Shell Middle Distillate Synthesis (SMDS) process, Handbook of Petroleum Refining Process / Ed. R.A. Meyers. N.Y.: McGraw-Hill, 2004. P. 15–25.
136. *Eilers J., Posthuma S.A., Sie S.T.* The Shell middle distillate synthesis process (SMDS) // Catal. Lett. 1990. V. 7. P. 253–269. <https://doi.org/10.1007/BF00764507>
137. *Sie S.T.* Process for the preparation of hydrocarbons // Patent US № 4594172. 1986.
138. *Minderhoud J.K., Sie S.T.* Process for the preparation of middle distillates from syngas // Patent US № 4594468. 1986.
139. <https://www.shell.com.qa/about-us/projects-and-sites/pearl-gtl.html>
140. *Collings J.* Mind over matter. The sasol story: A half-century of technological innovation. Johannesburg: Sasol, 2002.
141. <https://www.ogj.com/refining-processing/article/17281021/qatar-starts-commercial-scale-oryx-gtl-plant>
142. *Espinosa R.L., Steynberg A.P., Jager B., Vosloo A.C.* Low temperature Fischer–Tropsch synthesis form a Sasol perspective // Appl. Catal. A: Gen. 1999. V. 186. P. 13–26. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(99\)00161-1](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(99)00161-1)
143. <https://www.news24.com/business/sasol-ships-gtl-reactors-20050329>
144. <https://www.engineeringnews.co.za/article/nigerian-gtl-project-starts-production-2014-10-24>
145. *Ajagbe O., Moghanloo R.G.* Small-Scale GTL, A Sustainable Alternative for Production of Transport Fuels in The U.S., SPE Annu. Technical Conf. and Exhib., Dallas, Texas, USA, September 2018. SPE-191549-MS. <https://doi.org/10.2118/191549-MS>
146. GGFR Technology Overview — Utilization of Small-Scale Associated Gas <https://documents1.worldbank.org/curated/en/469561534950044964/pdf/GGFR-Technology-Overview-Utilization-of-Small-Scale-Associated-Gas.pdf> (дата обращения: 15.10.2025)
147. GTL Agreement with Petrobras and Partners <https://www.modec.com/news/2010/20100304.html> (дата обращения: 15.10.2025)

ОСОБЕННОСТИ ТЕРМОАДСОРБЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ АСФАЛЬТЕНОВ ИЗ ТЯЖЕЛОЙ НЕФТИ

© 2025 г. И. П. Косачев*, С. Г. Якубова, Э. Г. Тазеева,
Д. И. Тазеев, Н. А. Миронов, Д. В. Милордов

Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова
ФИЦ Казанский научный центр РАН, г. Казань, 420088 Россия

*E-mail: ikos.ept@mail.ru

Поступила в редакцию 10.04.2025 г.

После доработки 28.08.2025 г.

Принята к публикации 20.10.2025 г.

Проведен сравнительный анализ результатов термоадсорбционного извлечения асфальтенов из тяжелой нефти с помощью ряда доступных сорбентов — силикагель АСКГ, оксид алюминия, природный цеолит (марка ZEOL) и уголь (марка БАУ-А), из которых адсорбционную активность показал АСКГ и, в незначительной мере, цеолит, прокаленный до 600°C (Ц-А). Показано, что извлечение асфальтенов из тяжелой нефти в присутствии 10% АСКГ при 280°C снижает их содержание до 6,6 мас.% (на 26%), а цеолит Ц-А в этих же условиях — лишь до 8,4 мас.% (на 5%). Применение увеличенного до 25% количества АСКГ позволяет снизить количество асфальтенов уже при 25°C до 6,2 мас.% (на 30%), а при 280°C — до 2,1 мас.% (на 76%). В случае же цеолита Ц-А повышение температуры и количество сорбента практически не влияют на адсорбционное извлечение асфальтенов из тяжелой нефти. Установлено, что АСКГ способствует адсорбции из тяжелой нефти преимущественно асфальтенов, содержащих полярные группы — амидные, карбонильные и сложноэфирные. По мере роста температуры и количества АСКГ возрастает адсорбция асфальтенов с низкой долей ароматических структур. Термоадсорбционное извлечение асфальтенов из тяжелой нефти при 280°C с помощью 25% силикагеля АСКГ позволяет снизить ее вязкость с 215,1 до 43,7 сСт.

Ключевые слова: тяжелая нефть, термическая обработка, сорбенты, асфальтены, адсорбция, вязкость

DOI: 10.7868/S3034562625060027

Увеличение доли тяжелой нефти в общем объеме мировой добычи стимулирует поиск низкозатратных способов решения проблемы ее транспортировки, которую ограничивает ее высокая вязкость [1]. В настоящее время для существующих методов улучшения характеристик тяжелой нефти, основанных на термодеструктивном воздействии и сольвентной деасфальтизации имеется ряд ограничений [2–5]. Например, легкий термический крекинг позволяет эффективно снизить вязкость нефти и повысить долю дистиллятных фракций, но при этом происходит образование непредельных углеводородов (олефинов), низкая химическая стойкость которых снижает

стабильность нефти. Снижение количества образующихся олефинов в данном случае возможно при использовании комбинированной схемы процесса, когда в качестве исходного сырья для крекинга используют деасфальтизат. В ряде работ [6–8] показано, что такая комбинированная схема (термический крекинг + сольвентная деасфальтизация) позволяет осуществить процесс в менее жестких условиях, сокращая тем самым термодеструктивное образование олефинов.

Перспективной заменой сольвентной деасфальтизации тяжелой нефти, в процессе которой образуется трудноутилизируемый асфальтит,

может служить адсорбция асфальтенов при помощи сорбентов [9]. К преимуществам последней относится возможность применения не только в условиях нефтеперерабатывающего завода, но и непосредственно в промысловых условиях. В качестве сорбентов могут использоваться полярные вещества, имеющие значительное число участков связывания, а также обладающие высокой пористостью, превышающей размер асфальтеновых наноагрегатов [9]. Оптимальными для адсорбции асфальтенов считаются сорбенты с диаметром пор более 50 Å [10], в роли которых выступают такие доступные вещества, как кремнезем, пористые алюмосиликатные сорбенты, глинистые минералы, а также углеродные сорбенты [11]. В промышленности извлечение асфальтенов из нефти с помощью сорбентов проводят при температурах выше 450°C, одновременно решая задачу ее частичного облагораживания за счет деструкции высокомолекулярных фракций [12]. Адсорбция асфальтенов при более низких температурах (до 300°C) в литературе оценивается не однозначно. В случае модельных растворов нагрев, согласно [13, 14], приводит к уменьшению адсорбции асфальтенов, что связывают с сокращением размера асфальтеновых агрегатов. Другие авторы, изучающие термоадсорбцию на примере нефтяного сырья, сообщают об ее увеличении при температурах от 150 до 288°C при использовании кремнезема, глинозема или цеолитов в качестве сорбента [9]. В то же время приводятся данные о том, что температура не влияет на общую адсорбцию, а важна лишь в начальном периоде процесса [15]. Такие расхождения в оценке адсорбции связаны, вероятно, с воздействием силы растворителя на степень агрегации асфальтенов [16, 17], взаимодействующих с поверхностью сорбента. В этой связи изучение воздействия температуры и сорбентов различной природы на адсорбцию асфальтенов из тяжелой нефти при температурах, ограниченных термоустойчивостью ее компонентов, представляется весьма актуальной задачей. Полученные результаты могут быть востребованы для развития технологических подходов к низ-

козатратным процессам частичной переработки (облагораживания) тяжелых нефтей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования была использована тяжелая высоковязкая нефть Черноозерского месторождения Республики Татарстан с повышенным содержанием асфальтенов (табл. 1).

В качестве сорбентов были использованы оксид алюминия (ГОСТ 8136-85), силикагель (ГОСТ 3956-76), природный цеолит ZEOL (ТУ 2163-001-27860096-2016) в виде образцов с размером частиц менее 40 мкм (Ц-1) и 2,5–5 мм (Ц-2), уголь БАУ-А (ГОСТ 6217-74). Предварительно сорбенты были высушены при 200°C в течение 4 ч. Для повышения пористости образцы цеолита Ц-1 прокаливали при 600°C в течение 5 ч (Ц-А) [18].

Навески нефти и сорбента последовательно загружали в металлический автоклав «Parr 4571» объемом 1 л в соотношении 9 : 1 или 4 : 1 с общей массой 300 г. Автоклав заполняли азотом (1 атм), нагревали до заданной температуры (от 20 до 60 мин) при перемешивании механической мешалкой с электроприводом; при этом давление в автоклаве не превышало 20 атм. По завершении экспериментов реакционную смесь разделяли на жидкую (нефть) и твердую (адсорбент, содержащий асфальтены) фазы фильтрацией на воронке Бюхнера через фильтровальную бумагу (ГОСТ 12026-76). Кинематическую вязкость нефти до и после экспериментов определяли по ГОСТ 33-82 с использованием вискозиметра типа ВПЖ-3, а плотность — по ГОСТ 3900-85 пикнометрическим способом. Структурно-групповой состав нефти до и после экспериментов определяли согласно методике, предложенной в работе [19]. ИК-спектры асфальтенов, выделенных из нефти после термообработки, регистрировали на ИК-Фурье спектрометре «Perkin-Elmer» в диапазоне 4000–400 см⁻¹, для чего их в виде тонкой пленки, полученной из толуольного раствора, помещали между окнами

Таблица 1. Физические свойства и групповой состав тяжелой нефти Черноозерского месторождения Республики Татарстан

Плотность, г/мл (20°C)	Вязкость, сСт (20°C)	Содержание, мас.%			
		фракция до 200°C	масла	смолы	асфальтены
0,915	215,1	11,2	56,0	23,9	8,9

из KBr с прокладкой, фиксирующей толщину слоя. Интенсивности характеристических полос поглощения (п.п.) рассчитывали от базовой линии, построенной программой OPUS. По величинам интенсивностей п.п. рассчитывали спектральные коэффициенты, характеризующие структурно-групповой состав нефтяных объектов [20–23]: алифатичность, ароматичность, конденсированность, разветвленность, окисленность, осерненность.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Способность сорбентов к извлечению асфальтенов из тяжелой нефти оценивали по изменению ее компонентного состава до и после термоадсорбционной обработки. Для достижения полной адсорбции асфальтенов количество вводимого сорбента (10%) превышало их содержание в нефти (8,9 мас.-%). Условия экспериментов (280°C и 1 ч нагрева) обеспечивали отсутствие процессов деструкции термолабильных сероорганических соединений, входящих в состав нефти [24]. Результаты проведенных исследований показали, что большинство использованных адсорбентов не позволяют снизить содержание асфальтенов в нефти после термоадсорбционной обработки при выбранных условиях (рис. 1).

В данном случае зафиксирована активность для силикагеля АСКГ и ее незначительное проявление для активированного путем прокаливания

ни до 600°C цеолита (Ц-А). Использование Ц-А снижает содержание асфальтенов относительно исходной нефти с 8,9 до 8,4 мас.-%, в то время как АСКГ, проявляя более высокую активность, позволяет снизить их содержание до 6,6 мас.-%. При этом содержание других компонентов меняется незначительно. Так, доля масел повышается меньше, чем на 7%, а смол и легких фракций (Н.К.—200°C) — менее чем на 1%. Содержание других компонентов при этом меняется также незначительно. В случае применения Al_2O_3 и БАУ-А снижается содержание не асфальтенов, а смол на 15% (до 20,4 мас.-%) и на 10% (до 21,4 мас.-%) соответственно. При использовании Al_2O_3 повышается доля масел на 4,5%. Содержание фракций Н.К.—200°C, как и в случае Al_2O_3 , так и БАУ-А повышается на 7 и 10% соответственно, что связано с количественным перераспределением компонентов в составе нефти.

Влияние температуры на процесс адсорбции асфальтенов из тяжелой нефти более подробно изучали на примере силикагеля АСКГ, поверхностные силанольные группы (Si—OH) которого оказались более селективны к асфальтенам по сравнению с другими используемыми сорбентами [11, 25]. Анализ нефти после термообработки с добавлением 10% АСКГ, показал (рис. 2), что с ростом температуры содержание асфальтенов в ее составе уменьшается с 8,9 мас.-% (25°C) до 8,4 мас.-% при 100°C, до 6,8 мас.-% при 200°C и до 6,6 мас.-% при 280°C. Количество легких

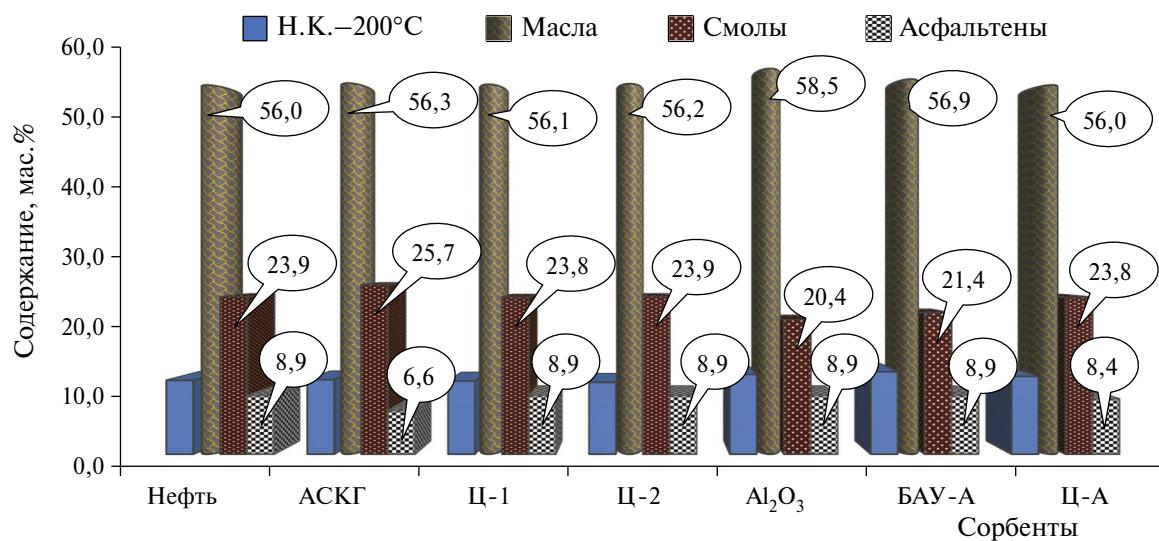


Рис. 1. Групповой состав нефти до и после термической обработки с использованием 10% сорбентов при 280°C в течение 1 ч.

фракций (Н.К.—200°C), масел и смол при этом увеличивается, что связано, вероятно, с перераспределением их содержания за счет адсорбции асфальтенов на АСКГ.

В серии экспериментов с увеличенным до 25% количеством АСКГ оценено влияние его количества на компонентный состав нефти после термической обработки (рис. 3).

В этом случае происходит более заметное снижение содержания асфальтенов, проявляющееся в уменьшении их содержания уже при комнатной температуре до 6,2 мас.%, а при 280°C этот показатель составляет 2,1 мас.%. Содержание других компонентов нефти в изучаемом диапазоне температур растет, достигая максимума при 280°C. Так, фракция Н.К.—200°C повышается на 18%, а масел и смол — на 5%.

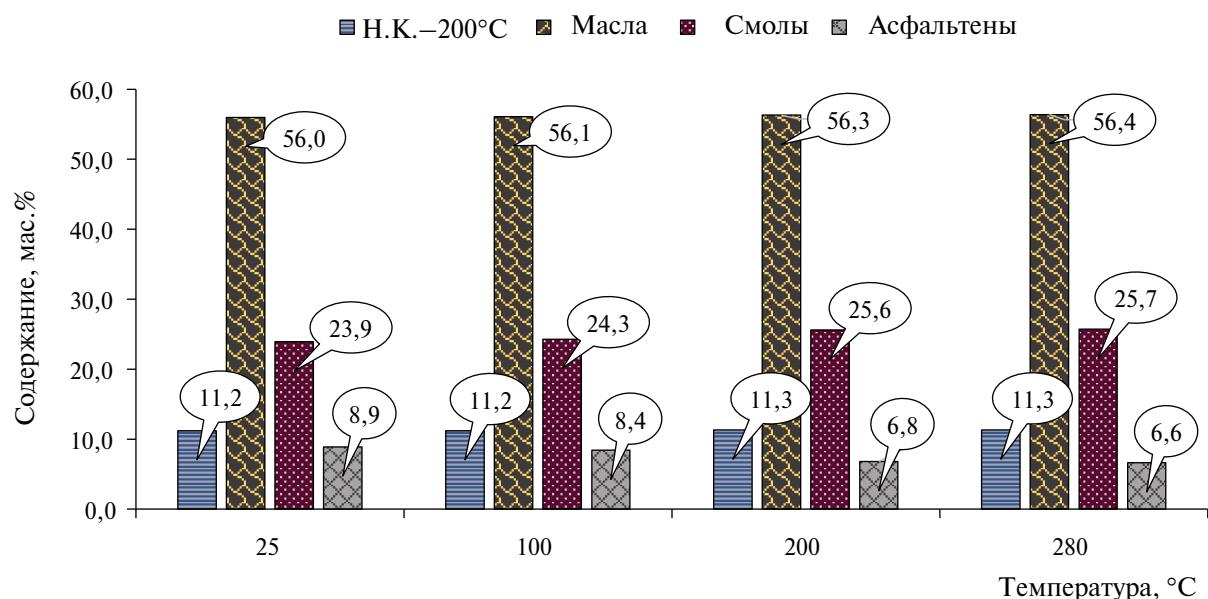


Рис. 2. Групповой состав нефти после термической обработки с использованием 10% АСКГ при различных температурах в течение 1 ч.

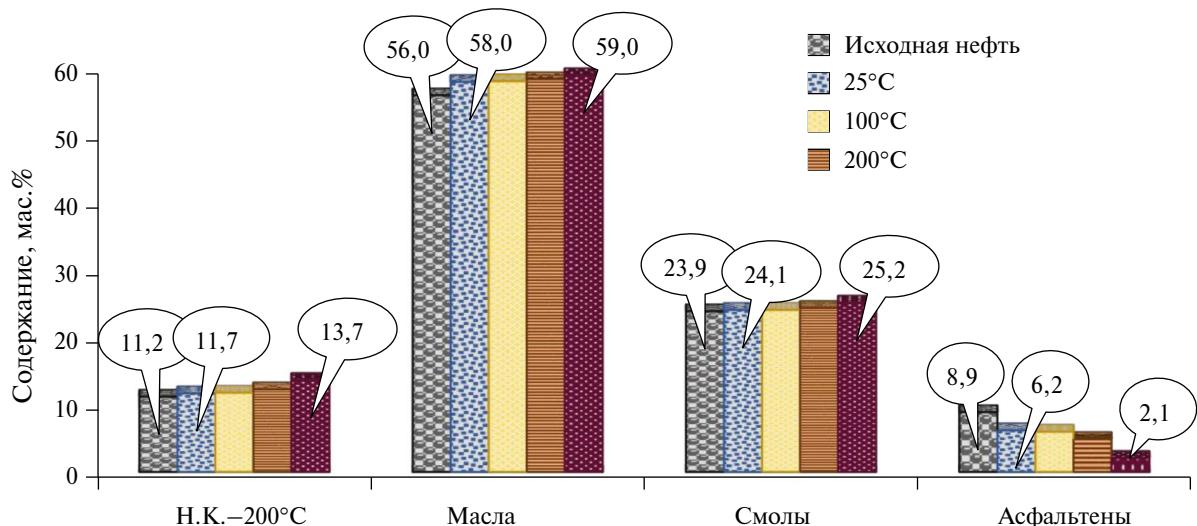


Рис. 3. Групповой состав нефти после термической обработки с использованием 25% АСКГ при различных температурах в течение 1 ч.

Изменение структурно-группового состава асфальтенов в составе нефти в ходе термоадсорбционной обработки оценивали на основе их спектральных коэффициентов, рассчитанных по интенсивности характеристических полос поглощения на ИК-Фурье спектрах (табл. 2).

Согласно величинам спектральных коэффициентов суммарная доля метиленовых и метильных групп (алифатичность) в структуре асфальтенов в случае обработки 10% АСКГ остается неизменной до 200°C, а при 280°C — слегка растет. Доля ароматических структур (ароматичность) в асфальтенах не меняется во всем интервале рассматриваемых температур. Доля метильных групп относительно метиленовых (разветленность) в структуре асфальтенов при 200°C и выше снижается. А вот доля ароматических групп с углеводородными заместителями относительно ароматических групп без заместителей (конденсированность), наоборот, с ростом температуры повышается. При 200°C и выше снижение доли карбонильных групп RC=O (окисленность) в составе кислотных и эфирных значительно, чем в амидных. Доля S=O-групп в составе как сульфоксидных (осерненность в сульфоксидных группах), так и сульфонатных (осерненность в сульфонатных

группах) заместителей асфальтенов повышается лишь при 280°C.

В случае повышенной до 25% добавки АСКГ к нефти величины спектральных коэффициентов изменяются уже при 25°C (табл. 2). Так, при этой температуре немного повышаются разветленность, конденсированность и осерненность структур асфальтенов и уменьшается доля карбонильных групп, но только лишь в амидных заместителях. Алифатичность и ароматичность асфальтенов в этих условиях не меняются. Более значимые изменения в структуре асфальтенов происходят при 200°C и выше. При 280°C снижается их алифатичность, а повышаются ароматичность и конденсированность. Особенно заметен рост разветленности алифатических структур асфальтенов. Значительно возрастает при 280°C и осерненность асфальтенов — доля S=O-групп в составе сульфоксидных и сульфонатных заместителей асфальтенов. А вот окисленность — доля RC=O-связей в составе амидных групп — немного меньше относительно исходной величины, в кислотных — остается неизменной, а в сложно-эфирных — слабо растет.

На основе полученных спектральных коэффициентов можно предположить, что в интерва-

Таблица 2. Спектральные коэффициенты асфальтенов, выделенных из нефти до и после термоадсорбционной обработки АСКГ при различных температурах

Температура обработки, °C	Спектральные коэффициенты, о.е.*								
	Ал**	Ар	Рз	Кн	Ок, амиды	Ок, кислоты	Ок, эфиры	С/окс	С/онат
Исходная нефть (25°C)	2,4	0,4	3,3	1,0	0,8	0,4	0,3	0,6	0,7
10 мас.% АСКГ									
25	2,4	0,4	3,3	1,0	0,8	0,4	0,3	0,6	0,7
100	2,4	0,4	3,3	1,1	0,8	0,4	0,3	0,6	0,7
200	2,4	0,4	2,2	1,3	0,7	0,2	0,1	0,6	0,7
280	2,5	0,4	2,5	1,2	0,6	0,1	0,1	0,7	1,0
25 мас.% АСКГ									
25	2,4	0,4	3,5	1,1	0,7	0,4	0,3	0,7	0,8
100	2,3	0,4	3,6	1,2	0,7	0,2	0,2	0,7	1,0
200	2,1	0,4	4,4	1,2	0,7	0,4	0,4	1,0	1,2
280	2,1	0,5	5,6	1,3	0,7	0,4	0,4	1,0	1,3

* о.е. — относительные единицы;

** Ал — алифатичность, Ар — ароматичность, Рз — разветленность, Кн — конденсированность, Ок — окисленность, С/окс — осерненность в сульфоксидных группах, С/онат — осерненность в сульфонатных группах [20–23].

ле 25–100°C адсорбция асфальтенов из образцов нефти с добавлением 10% АСКГ практически отсутствует. Ее проявление фиксируется лишь при 200°C и усиливается с ростом температуры до 280°C. Структурно-групповой состав асфальтенов, адсорбирующихся на АСКГ, характеризуется разветленностью, низкой конденсированностью, наличием карбонильных групп в амидных, кислотных и эфирных фрагментах. Более интенсивный процесс адсорбции происходит при добавлении 25% АСКГ к образцам нефти, которая фиксируется уже при 25°C. В интервале 25–100°C структурно-групповые составы адсорбирующихся асфальтенов из образцов нефти с добавками 25% и 10% АСКГ весьма схожи. Более высокие температуры (200°C и 280°C) в случае с 25% АСКГ, в отличие от 10%, способствуют адсорбции асфальтенов с периферийными алкильными заместителями. Наличие сульфоксидных и сульфонатных групп в структуре асфальтенов не влияет на их адсорбционную активность, как при добавлении 10%, так и 25% АСКГ.

Следует отметить, что в рассматриваемом температурном интервале обработка тяжелой нефти АСКГ сопровождалась понижением ее вязкости, которая зависит от содержания асфальтенов (рис. 2 и 3). Изучение вязкости нефти в интервале температур 25–280°C показало (рис. 4), что 10% АСКГ приводит к ее снижению при температурах 100°C и выше, а добавление 25% сили-

кагеля понижает вязкость уже при 25°C почти на 50% (109,3 сСт). С ростом температуры вязкость нефти снижается, достигая наименьшего значения при 280°C. Так, при этой температуре 10% добавка АСКГ позволяет снизить вязкость почти на 26% (до 158,7 сСт), а 25% АСКГ — почти на 80% (до 43,7 сСт).

Таким образом, в результате экспериментов по термоадсорбционной обработке тяжелой нефти с использованием доступных адсорбентов (силикагель АСКГ, оксид алюминия, цеолит, уголь БАУ-А) в мягких условиях (до 280°C) показано, что адсорбционная активность по извлечению асфальтенов из ее состава проявляется в случае применения АСКГ и в незначительной степени у цеолита, прокаленного до 600°C (Ц-А). Так, с использованием 10% АСКГ при 280°C содержание асфальтенов снижается от исходного значения 8,9 мас.% до 6,6 мас.%. Добавление 10% цеолита Ц-А к тяжелой нефти при 280°C уменьшает содержание асфальтенов в ней на 5,6%. Повышение количества сорбента до 25% в случае АСКГ обеспечивает снижение содержания асфальтенов до 2,1 мас.%, а в случае цеолита Ц-А изменений практически не фиксируется.

Сопоставительный анализ показателей структурно-группового состава асфальтенов на основе спектральных коэффициентов, рассчитанных по ИК-Фурье спектрам, показал, что в процес-

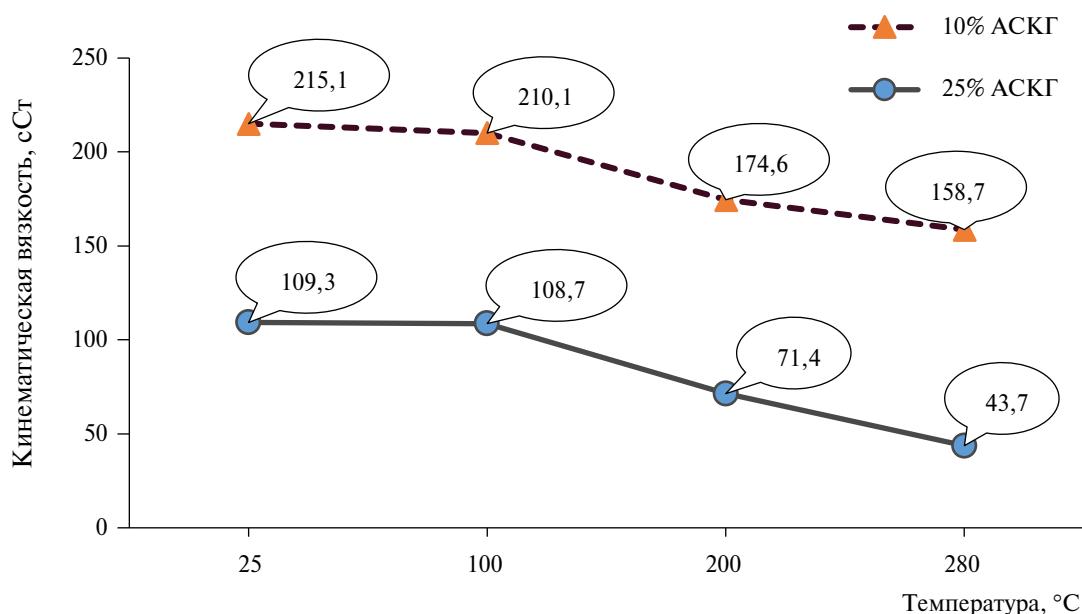


Рис. 4. Вязкость нефти после термической обработки с добавлением 10% и 25% АСКГ в интервале температур 25–280°C.

се термической обработки (200–280°C) нефти с использованием 10% АСКГ адсорбируются молекулы асфальтенов с полярными кислород- и азотсодержащими группами (карбонильными, амидными и сложноэфирными). Повышенное до 25% количество АСКГ приводит к адсорбции, начиная уже с 25°C, низко конденсированных асфальтенов, в структуре которых представлены как полярные, так и алкильные группы.

Таким образом, термоадсорбционное извлечение асфальтенов из тяжелой нефти с помощью силикагеля АСКГ может быть использовано для частичного облагораживания тяжелой нефти при температурах до 280°C.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Косачев Игорь Павлович, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2384-3310>, SPIN-код: 3929-6090

Якубова Светлана Габидуллиновна, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2845-2573>, SPIN-код 9490-4620

Тазеева Эльвира Габидулловна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6419-708X>, SPIN-код: 4802-3772

Тазеев Дамир Ильдарович, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7074-6508>, SPIN-код: 8875-2280

Миронов Николай Александрович, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1519-6600>, SPIN-код: 7668-7927

Милордов Дмитрий Валерьевич, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2665-526X>, SPIN-код: 5725-1461

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Dong X., Liu H., Chen Z., Wu K., Lu N., Zhang Q.* Enhanced oil recovery techniques for heavy oil and oil-sands reservoirs after steam injection // *Appl. Energy*. 2019. № 239. P. 1190–1211.
<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.01.244>
- Rana M.S., Sámano V., Ancheyta, J., Diaz J.A.I.* A review of recent advances on process technologies for upgrading of heavy oils and residua // *Fuel*. 2007. V. 86. № 9. P. 1216–1231.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.08.004>
- Gray M.R.* Fundamentals of partial upgrading of bitumen // *Energy Fuels*. 2019. V. 33. № 8. P. 6843–6856.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b01622>
- Zachariah A., de Klerk A.* Partial upgrading of bitumen: Impact of solvent deasphalting and visbreaking sequence // *Energy Fuels*. 2017. V. 31. № 9. P. 9374–9380.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b02004>
- Shahandeh H., Motamed Nasab F., Li Z.* Multistage stochastic capacity planning of partially upgraded bitumen production with hybrid solution method // *Optim. Eng.* 2019. V. 20. P. 1193–1226.
<https://doi.org/10.1007/s11081-019-09426-5>
- Gholami R., Alvarez-Majmutov A., Ali M., Chen J.* Understanding bitumen partial upgrading through process modelling and simulation // *Can. J. Chem. Eng.* 2021. V. 99. № 1. P. 222–234.
<https://doi.org/10.1002/cjce.23850>
- Gholami R., Alvarez-Majmutov A., Chen J.* Process modelling and simulation of bitumen partial upgrading: analysis of solvent deasphalting-thermal cracking configuration // *Can. J. Chem. Eng.* 2022. V. 100. № 7. P. 1516–1529.
<https://doi.org/10.1002/cjce.2439>
- Sámano V., Ancheyta J.* On the combination of solvent deasphalting and partial catalytic hydrotreating to produce transportable heavy oil // *Pet. Coal.* 2021. V. 63. № 1. P. 151–154.
- Adams J.J.* Asphaltene adsorption. A literature review // *Energy Fuels*. 2014. V. 28. № 5. P. 2831–2856.
<https://doi.org/10.1021/ef500282p>
- Balabin R.M., Syunyaev R.Z., Schmid T., Stadler J., Lomakina-Rumyantseva E.I., Zenobi R.* Asphaltene adsorption onto an iron surface: combined near-infrared (NIR), Raman, and AFM study of the kinetics, thermodynamics, and layer structure // *Energy Fuels*. 2011. V. 25. № 1. P. 189–196.
<https://doi.org/10.1021/ef100779a>
- Скирдин К.В., Казьмина О.В.* Анализ нефтесорбентов: виды, свойства и эффективность применения // *Нефтехимия*. 2022. Т. 62. № 6. С. 797–815.
<https://doi.org/10.31857/S002824212206003X>
[*Skirdin K.V., Kazymina O.V.* An analysis of oil sorbents: Types, characteristics, and effectiveness (abstract) // *Petrol. Chemistry*. 2022. V. 62. № 10. P. 1139–1153.
<https://doi.org/10.1134/S0965544122090109>]

12. *Онгарбаев Е.К., Отеули Ш.А., Муратов Д., Тилеберди Е., Нуржанова С.Б., Малдыбаев Г.К.* Деметаллизация и деасфальтизация тяжелого нефтяного сырья // Горение и плазмохимия. 2019. Т. 17. № 2. С. 140–148.
13. *Pierre C., Barré L., Pina A., Moan M.* Composition and heavy oil rheology // Oil Gas Sci. Technol. 2004. V. 59. № 5. P. 489–501.
<https://doi.org/10.2516/ogst:2004034>
14. *Cortés F.B., Mejía J.M., Ruiz M.A., Benjumea P., Riffel D.B.* Sorption of asphaltenes onto nanoparticles of nickel oxide supported on nanoparticulated silica gel // Energy Fuels. 2012. V. 26. № 3. P. 1725–1730.
<https://doi.org/10.1021/ef201658c>
15. *Xing C., Hiltz R.W., Shaw J.M.* Sorption of Athabasca vacuum residue constituents on synthetic mineral and process equipment surfaces from mixtures with pentane // Energy Fuels. 2010. V. 24. № 4. P. 2500–2513.
<https://doi.org/10.1021/ef901297e>
16. *Moschopedis S.E., Fryer J.F., Speight J.G.* Investigation of asphaltene molecular weights // Fuel. 1976. V. 55. № 3. P. 227–232.
[https://doi.org/10.1016/0016-2361\(76\)90093-4](https://doi.org/10.1016/0016-2361(76)90093-4)
17. *Zahabi A., Gray M.R., Dabros T.* Kinetics and properties of asphaltene adsorption on surfaces // Energy Fuels. 2012. V. 26. V. 1. № 2. P. 1009–1018.
<https://doi.org/10.1021/ef2014698>
18. *Сейтжанова М.А., Досжанов Е.О., Кульдебеев Е.И., Мансуров З.А., Тажсу К., Танирбергенова С.К., Канжаркан Е., Тажкенова Г.К.* Влияние термической обработки на сорбционные характеристики цеолита, применяемого в процессе очистки воды // Горение и плазмохимия. 2023. Т. 21. № 3. С. 173–179.
[https://doi.org/10.18321/cpc21\(3\)173–179](https://doi.org/10.18321/cpc21(3)173–179)
19. *Абрютина Н.Н., Абушаева В.В., Арефьев О.А. и др.* Современные методы исследования нефти. Справ.-метод. пособие / Под ред. А.И. Богомолова, М.Б. Темянко, Н.И. Хотынцева. Ленинград: Недра. Ленинградское отд.-ние. 1984. 431 с.
20. *Poxas Rodríguez I.M.* Исследование структурно-группового состава нефти и ее компонентов с применением ИК-Фурье спектрометрии: учебно-методическое пособие. Казань: Казанский федеральный университет. 2024. 23 с.
21. *Якубов М.Р., Храмов А.А., Идрисов М.Р., Борисова Ю.Ю., Борисов Д.Н., Якубова С.Г., Тазеева Э.Г., Тазеев Д.И.* Особенности состава и структуры асфальтенов и смол остаточного продукта комбинированного термо- и гидрокрекинга гудрона в суспензионной фазе // Нефтехимия. 2025. Т. 65. № 2. С. 106–115.
<https://doi.org/10.31857/S0028242125020036>
[*Yakubov M.R., Khramov A.A., Idrisov M.R., Borisova Yu.Yu., Borisov D.N., Yakubova S.G., Tazeeva E.G., Tazeev D.I.* Features of the composition and structure of asphaltenes and resins of the residual product of combined thermal and hydrocracking of tar in the suspension phase // Petrol. Chemistry. 2025. В печати].
22. *Taheria Z., Hossein Saeedi Dehaghani A.H., Ayatollahi S., Kharrat R.* A new insight to the assessment of asphaltene characterization by using fortier transformed infrared spectroscopy // J. Petrol. Sci. Eng. 2021. V. 205. ID 108824.
<https://doi.org/10.1016/j.petrol.2021.108824>
23. *Юркевич И.А.* Сравнительное изучение высокомолекулярной части нефти и битумов (в аспекте проблемы нефтеобразования). М.: Наука. 1981. 160 с.
24. *Song Z., Wang S.* Hydrous pyrolysis of organic sulfur compounds: Species and distribution of secondary derivatives // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2012. V. 95. P. 171–179.
<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2012.02.004>
25. *Mironov N., Milordov D., Tazeeva E., Tazeev D., Abilova G., Yakubova S., Yakubov M.* Impact of asphaltenes on the adsorption behavior of petroleum vanadyl porphyrins: kinetic and thermodynamic aspects // Energy Fuels. 2021. V. 35. № 18. P. 14527–14541.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c01495>

ЗАВИСИМОСТЬ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И СПЕКТРАЛЬНЫХ КОЭФФИЦИЕНТОВ ТЯЖЕЛОЙ ВЫСОКОВЯЗКОЙ НЕФТИ ОТ НЕФТЕВЫТЕСНЯЮЩИХ КОМПОЗИЦИЙ

© 2025 г. Л. А. Стрелец

Институт химии нефти СО РАН, г. Томск, 634055 Россия
E-mail: lkhn306@ipc.tsc.ru

Поступила в редакцию 27.04.2024 г.

После доработки 04.09.2025 г.

Принята к публикации 20.10.2025 г.

В настоящей работе изучена зависимость температурных реологических свойств и спектральных коэффициентов тяжелой высоковязкой нефти от нефте вытесняющих композиций при низких температурах. Реологические данные, полученные методом осцилляционной реометрии, рассматривались в комплексе с результатами ИК-спектроскопии. С помощью спектральных коэффициентов был рассчитан групповой состав. Показано, что промысловая обработка композиций влияет на динамику перехода жидкость—твердое тело тяжелой нефти при охлаждении и повышает ее температуру застывания, но слабо влияет на спектральные коэффициенты и не меняет групповой состав нефти.

Ключевые слова: тяжелая нефть, реологические модули, осцилляционные измерения, термодинамика вязкости и упругости

DOI: 10.7868/S3034562625060036

Устойчивый рост доли тяжелых и высоковязких нефтей при добыче углеводородного сырья делает актуальным применение различных методов увеличения нефтеотдачи (МУН) [1]. Промышленные композиции (в том числе группа физико-химических МУН) представляют собой многокомпонентные системы, влияющие на саму нефть, внутрив пластовые воды и породы коллектора. Под действием внутрив пластовых условий в системе нефть—вода—композиция—пластовая порода происходят различные химические реакции, которые в совокупности с механическим действием процессов нефтедобычи могут приводить к изменению химического состава нефти [1]. Это, в свою очередь, влияет на физико-химические свойства добываемого продукта, который оценивают по стандартным показателям — плотность, вязкость, групповой состав, химический состав, температуры кипения и застывания и пр. Для их определения используют различные методы анализа, в частности реологические измерения и метод ИК-спектроскопии.

Высокое содержание смолисто-асфальтовых веществ (САВ) определяет сложное реологическое поведение тяжелых нефтей [2, 3], которое слабо изучено при низких температурах, т.к. в этих условиях единственным достоверным (неразрушающим) методом исследования оказываются осцилляционные измерения. Данный метод, определяющий и вязкие (модуль потерь G'') и упругие свойства (модуль накопления G') образцов, заключается в том, что материал исследования подвергают синусоидальному напряжению [4]. Приложенное к материалу напряжение приводит к его деформированию, и в зависимости от соотношения упругих и вязких свойств наблюдается угол сдвига фаз δ (УСФ) между напряжением и деформацией.

УСФ является удобным параметром для оценки физического состояния нефтяной системы, поскольку указывает на ее фазовое состояние [1]. Известно, что идеально жидкое тело имеет δ равный 90° ; у идеально упругого тела

этот показатель равен 0° , для вязкоупругих тел УСФ находится в диапазоне между этими крайними значениями [4]. Образование и упрочнение пространственной структуры нефтяных систем приводит к увеличению упругости объекта, что отражается в уменьшении УСФ. Увеличение УСФ свидетельствует об обратном процессе — переходе в жидкоеобразное состояние.

ИК-спектрометрию давно и успешно используют для изучения структурно-группового состава нефтей и нефтепродуктов, что более точно, чем химические методы, позволяет определять функциональные группы. ИК-спектры любой нефти по полосам поглощения условно можно разделить на три части: поглощение в области $3200\text{--}2600\text{ cm}^{-1}$, в области $1800\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ и $900\text{--}650\text{ cm}^{-1}$ [5]. В диапазоне волновых чисел от 600 cm^{-1} до 1300 cm^{-1} (его еще называют областью отпечатков пальцев) спектры даже структурно близких гомологов отличаются друг от друга, что позволяет различать между собой молекулы с одинаковой функциональной группой. Чтобы нивелировать влияние условий получения спектров используют специальный параметр — спектральный коэффициент K , который определяется как соотношение оптических плотностей в максимумах полос поглощения различных функциональных групп D_x к оптической плотности реперной полосы D_0 . Спектральные коэффициенты — удобный параметр для оценки нефтей, активно применяемый при исследовании компонентного и группового состава [6, 7] нефтей, анализа нефтей и нефтепродуктов [8, 9, 10].

Цель настоящей работы — исследование реологического поведения высоковязкой нефти при низких температурах с помощью осцилляционного (динамического) метода, определение влияния нефтеотесняющей композиции на спектральные коэффициенты и динамику реологических параметров при охлаждении, а также сопоставление результатов, полученных методами ИК-спектроскопии и динамической реологии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

На Усинском месторождении (Республика Коми) были проведены опытно-промышленные испытания (ОПИ) нефтеотесняющей и потокоотклоняющей многофункциональной химической композиции (МФК МИКА) [11], которая разработана Институтом химии нефти СО РАН

(ИХН СО РАН) и предназначена для повышения нефтеотдачи залежей высоковязкой нефти. Эта композиция с регулируемой вязкостью и высокой нефтеотесняющей способностью была создана на основе ПАВ, координирующих растворители и комплексные соединения химически изменяющихся непосредственно в пласте с приобретением коллоидно-химических свойств [11]. Композиция работает в области температур $20\text{--}210^\circ\text{C}$; имеет низкое межфазное натяжение и низкую температуру замерзания ($-20\text{--}(-50^\circ\text{C})$), высокую буферную емкость в диапазоне $\text{pH } 2,5\text{--}10$, увеличивает проницаемость пластов-коллекторов, является одновременно и нефтеотесняющей и потокоотклоняющей [11, 12].

В настоящей работе были исследованы 12 промысловых образцов проб нефти Усинского месторождения из шести добывающих скважин до (обозначены как A1, B1, ... F1) и после (обозначены как A2, B2, ... F2) проведения ОПИ композиции МИКА на месторождении; в лабораторных условиях дополнительная обработка образцов не проводилась. Пять из шести добывающих скважин относятся к так называемой первой линии, т.е. находятся в радиусе до 300 м от нагнетательной скважины, и одна скважина (A, 1024) — из второй линии и удалена на 300–500 м. Далее в тексте образцы до цикла закачки композиции будут называться исходной нефтью.

Нефть пермо-карбоновой залежи Усинского месторождения относится к тяжелым высоковязким [13] — содержание парафина и смол составляет 0,4 и 19,5 мас.% соответственно; в работе [14] по этому месторождению даются цифры — 18,0 мас.% смол и 8,1 мас.% асфальтенов. В наших образцах суммарное содержание смол и асфальтенов составляло 40 мас.%, парафинов 0,9 мас.% [11].

Реологические измерения

Все эксперименты проводили на реометре RheoStress 600 (HAAKE, Германия)) в конфигурации конус—плоскость C60/2°Ti; опыты в интервале температур $70\text{--}10^\circ\text{C}$ выполнены в режиме сдвигового напряжения; измерения при охлаждении от 20° до -30°C (в течение 120 мин) — в режиме осцилляционных колебаний. Температурные условия эксперимента обеспечивались с помощью термостата Thermo HAAKE K-50, который через внешний контур подключали к рабочей плоскости реометра.

ИК-спектры

Отобранные образцы были исследованы методом ИК-Фурье спектроскопии в диапазоне 4000–400 см^{-1} с разрешением 4 см^{-1} на спектрометре Nicolet 5700 в виде тонкой пленки из растворов в хлороформе. Спектры обрабатывали с помощью программного обеспечения OMNIC7.3.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Реология

При положительных температурах получены кривые течения и кривые вязкости образцов нефти в условиях сдвигового напряжения. При высоких температурах (70, 60, 50°C) нефть исходная и нефть после обработки являются ньютоновскими жидкостями (рис. 1а), вязкость не зависит от скорости сдвига и зависимость $\tau(\gamma')$ линейна на всем диапазоне измерений. С понижением температуры реологическое поведение ожидаемо меняется. Ниже 50°C нефть обеих групп начинает вести себя как псевдопластическая жидкость, с увеличением скорости сдвига вязкость уменьшается, а приложенное напряжение линейно растет с ростом скорости сдвига, выходя на некоторое пологое плато. Ниже 15–10°C измерения образцов в режиме постоянного сдвига становятся невозможны, т.к. происходит срыв и проскальзывание ротора при увеличении скорости сдвига, что проявляется как беспорядочные «запилы» на графиках $\eta(\gamma')$, $\tau(\gamma')$ (рис. 1б) или же ротор вообще не может начать вращаться.

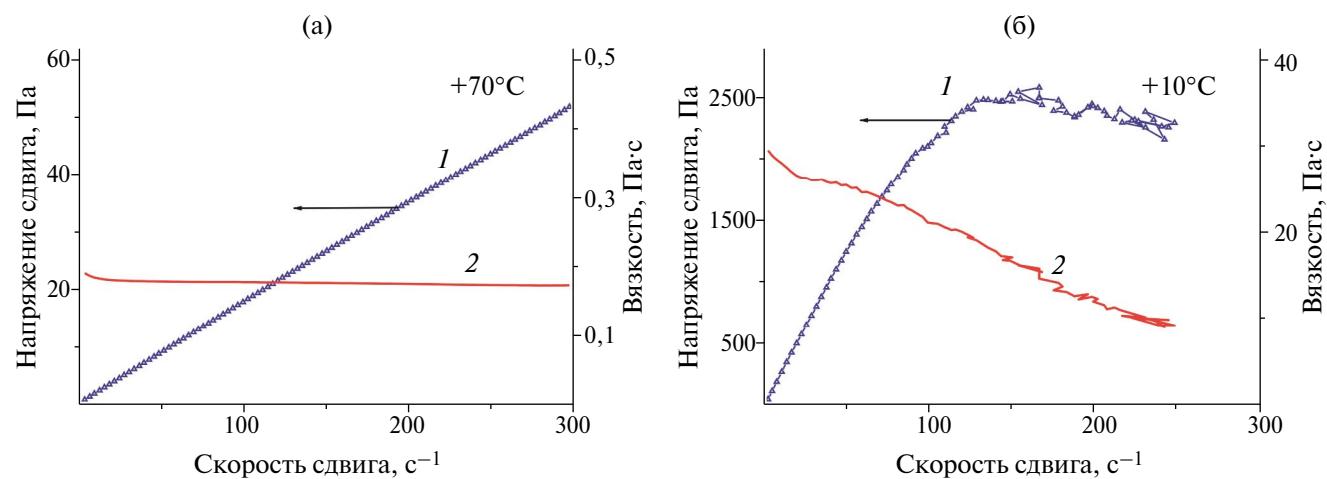


Рис. 1. Типичные кривые течения (1) и вязкости (2) Усинской нефти при 70°C (а) и 10°C (б).

Проведенные измерения в данном режиме не выявили значимых различий реологического поведения и параметров между образцами двух исследованных групп.

В ходе осцилляционных измерений при охлаждении образцов до -30°C были получены графики температурных зависимостей модуля накопления G' , модуля потерь G'' и угла сдвига фаз δ . На основе полученных данных найдены вязкости и температуры застывания (Тз) образцов. Вязкости рассчитаны по значению модуля потерь G'' и угловой частоте ω ($\eta = G''/\omega$), при 20°C отмечается минимальная вязкость (η_{\min}), при -30°C (за редким исключением) — максимальная вязкость (η_{\max}) образцов. Тз образцов определяли по точке пересечения графиков $G'(T)$ и $G''(T)$ [4]. Значения Тз, минимальной и максимальной вязкости, минимального УСФ образцов до (1) и после (2) обработки МФК МИКА представлены в табл. 1.

У всех образцов и до и после обработки при $+20^{\circ}\text{C}$ отмечается минимальная вязкость, которая стабильно возрастает с уменьшением температуры, т.е. график $G''(T)$ имеет линейный характер (рис. 2а). Максимальная вязкость у всех образцов исходной нефти отмечалась при минимальной температуре эксперимента в -30°C , но после обработки это условие выполнялось только для части образцов. Температурная зависимость $G''(T)$ образцов Е2 и F2 приобретает экстремальный характер (рис. 2б) и максимальная вязкость отмечается при -14°C и -19°C соответственно. На рис. 2б видно, что по достижении максимума модуль потерь G'' и, соответственно,

Таблица 1. Физические параметры образцов до (1) и после (2) обработки МФК МИКА

	Скважина	T3 [°C], $G' = G''$		$\delta_{\min}, [{}^\circ]$, -30°C		$\eta_{\min}, [\text{Па}\cdot\text{с}]$ $+20^\circ\text{C}$		$\eta_{\max}, [\text{Па}\cdot\text{с}]$ -30°C	
		1	2	1	2	η_1	η_2	η_1	η_2
A	1024	ниже -30	-23,9	54	19	2,91	7,45	820	17940
B	1088	-27,9	-25,0	35	22	4,87	7,81	17940	17310
C	1089	-6,7	-20,7	27	14	5,30	15,17	15570	13220
D	1091	-26,9	-25,1	29	22	6,64	8,18	16300	18240
E	7107	-27,5	-8,6	33	2	8,36	8,05	13260	14960*
F	9039	-25,6	-13,4	29	2	8,11	3,06	17650	17550**
	Среднее значение	-27,5	-19,5	35	14	6,03	7,86	13590	16537

* при 14°C ; ** при 19°C .

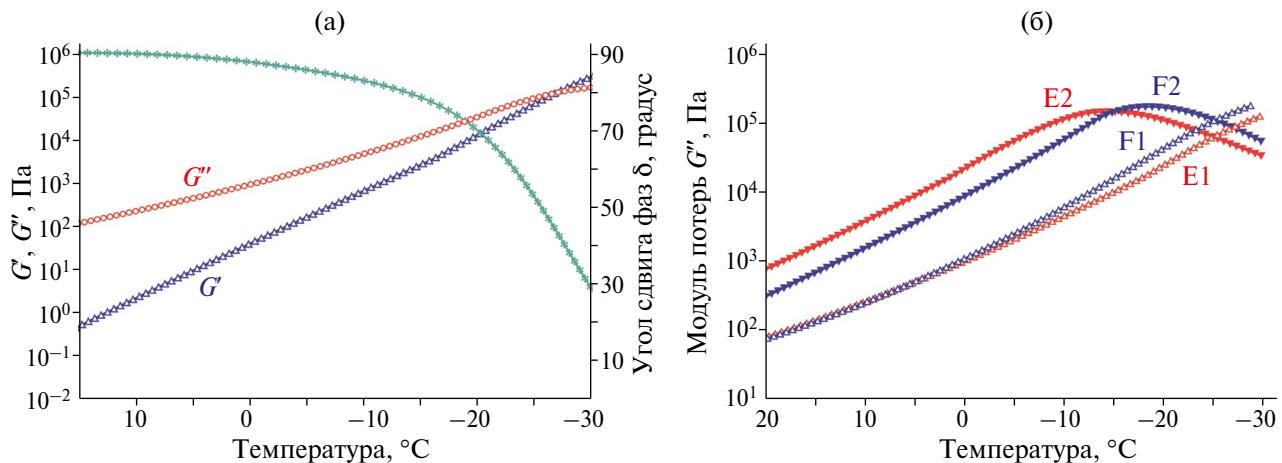


Рис. 2. Графики температурных зависимостей реологических модулей: (а) — типичные кривые модуля накопления $G'(\Delta)$, модуля потерь $G''(\delta)$ и угла сдвига фаз δ (*), (б) — нетипичные кривые модуля потерь G'' образцов до (E1, F1 — Δ) и после обработки (E2, F2 — \blacktriangle).

вязкость (поскольку вязкость пропорциональна модулю потерь через угловую частоту осцилляции $\eta = G''/\omega$) этих образцов незначительно снижалась, несмотря на дальнейшее охлаждение.

Минимальная вязкость образцов менялась разнонаправленно — повышалась, понижалась или практически оставалась постоянной, но в среднем немного увеличивалась после обработки. При низких температурах, когда определялась максимальная вязкость, также не было однозначного тренда, но средняя максимальная вязкость (по шести образцам) после обработки была заметно выше, чем у исходных образцов (табл. 1).

Поскольку вязкость обработанной нефти повышалась, можно было бы ожидать понижения

T3 [15, 16], но измерения показали, что в среднем по шести образцам T3 нефти после обработки композицией выросла на 8°C . Хотя данный показатель увеличился у всех образцов (табл. 1), по отдельно взятым скважинам это повышение крайне неравномерно — от $1,8^\circ\text{C}$ до $18,9^\circ\text{C}$, образец D2 и E2 соответственно. Обработка композицией также вызвала большой разброс значений T3 образцов; если у исходной нефти эти температуры довольно близки (рис. 3) — пять из шести точек лежат в пределах (-25) — $(-28)^\circ\text{C}$, то после обработки область T3 заметно расширилась.

Выше отмечалось, что угол сдвига фаз δ отражает фазовое состояние образца, преобладание жидкостных или упругих свойств. Все образцы при $+20^\circ\text{C}$, до и после обработки, являются жид-

костями, их δ практически равны 90° (рис. 2а), хотя ни один из них не течет при комнатной температуре. По мере охлаждения значение УСФ уменьшалось, т.к. под действием низкой температуры происходит переход нефти из жидкости в твердообразное тело. За счет высокого содержания смолисто-асфальтеновых веществ (САВ) «застывание» нефти идет по типу стеклования [3]. При -30°C у всех образцов отмечался минимальный угол сдвига фаз δ_{\min} ; у исходных нефти его среднее значение составляет 35° , после обработки эта величина уменьшается в 2,5 раза — $\delta_{\min} = 14^\circ$ (табл. 1), т.е. при той же температуре

нефтяная система после обработки была более «твердой». Диапазон значений минимального УСФ сдвинулся в область твердого состояния; у исходных нефти он находится в пределах $54^\circ\text{--}27^\circ$, после обработки — $22^\circ\text{--}2^\circ$. Обработка влияет на динамику застывания нефти (рис. 4а, б), меняется характер зависимости $\delta(T)$, увеличивается скорость перехода нефти из жидкости в твердообразное состояние — структурирование нефти начинается при более высокой температуре.

ИК-спектроскопия

По данным ИК-спектроскопии все исследованные образцы имеют однотипную картину спектров — выраженные три зоны полос поглощения (п.п.); 1 — область $3200\text{--}2600\text{ cm}^{-1}$, 2 зона — область $1800\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ и 3 зона — $900\text{--}650\text{ cm}^{-1}$. Большой широкий пик 1-й зоны объясняется содержанием воды в пробе (рис. 5а). Рассмотрим подробно участок $2000\text{--}500\text{ cm}^{-1}$. Интенсивная п.п. 1600 cm^{-1} обусловлена валентными колебаниями C=C-связей ароматических колец, п.п. 1460 cm^{-1} и 1375 cm^{-1} указывают на присутствие деформационных колебаний C—C-связей метильных и метиленовых групп в алифатических структурах. Наличие п.п. 1030 cm^{-1} говорит о присутствии S=O-сульфоксидных групп, осирененность наших образцов относительно невелика, что согласуется с данными о содержании серы равным 1,7 мас.% [17]. Полоса поглощения 1700 cm^{-1} указывает на наличие

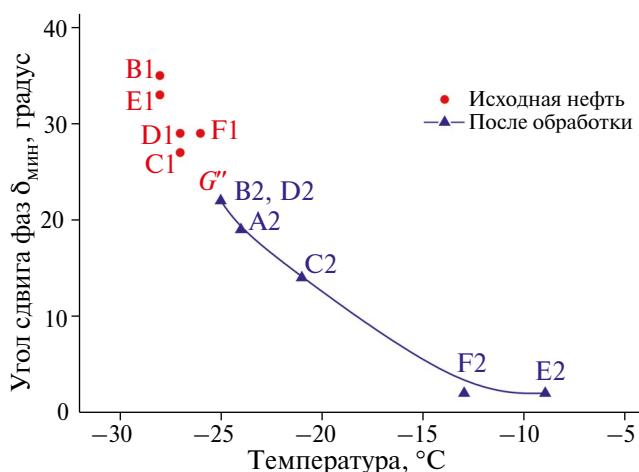


Рис. 3. Связь температуры застывания и минимального угла сдвига фаз образцов тяжелой нефти до и после обработки (см. текст).

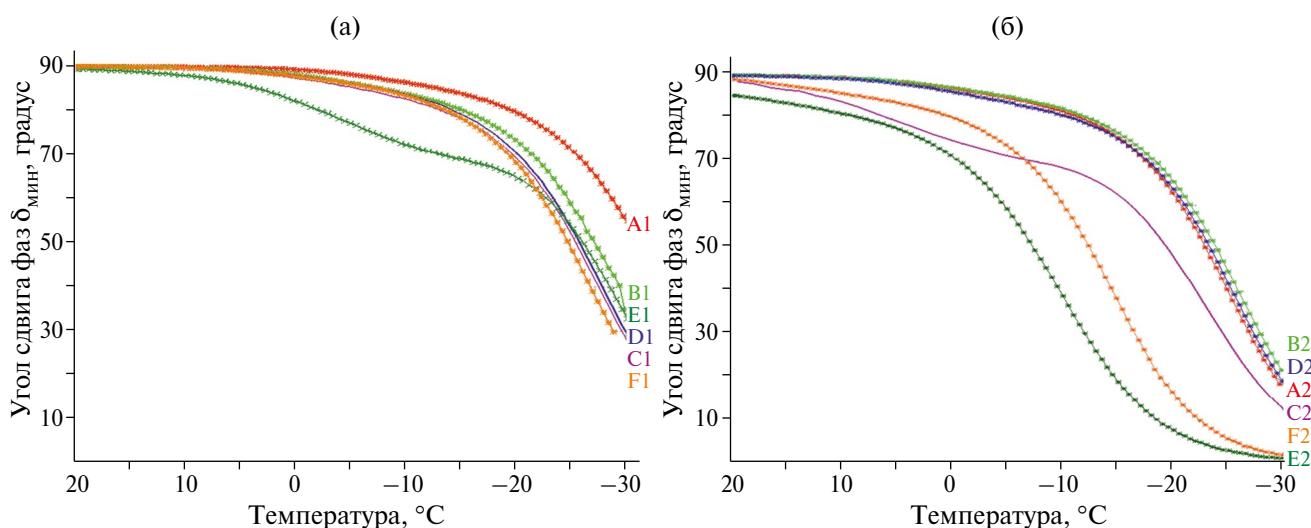


Рис. 4. Графики температурных зависимостей угла сдвига фаз (δ) образцов исходной нефти (а) и нефти после обработки композицией МИКА (б).

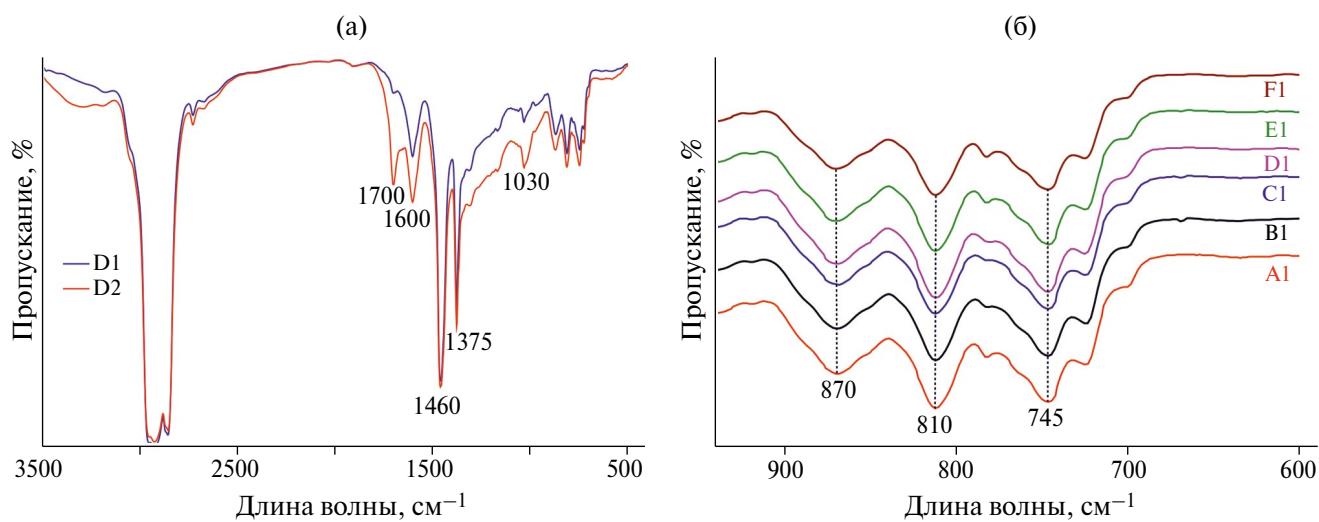


Рис. 5. ИК-спектры: (а) — для образца Усинской нефти до (линия синего цвета) и после обработки (линия красного цвета); (б) — область ароматического триплета образцов исходной нефти.

карбонильных ($\text{C}=\text{O}$)-групп и используется при оценке окисленности нефти. В образцах практически нет спиртов и эфиров, о чем говорит отсутствие п.п. $1200\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$, соответствующих колебаниям кислородсодержащих групп $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ и $\text{C}-\text{OH}$ в их составе. У всех образцов отмечается выраженный «ароматический триплет» — группа полос поглощения в области $900\text{--}600\text{ cm}^{-1}$, которые соответствуют колебаниям ароматических фрагментов.

Все ИК-спектры изученных образцов очень похожи, это хорошо видно на примере области ароматического триплета (рис. 5б) исходных нефтей. Обработка композицией не вызвала изменений спектров образцов второй группы, сохраняется наличие и выраженность трех основных пиков — п.п. $870, 810, 745\text{ cm}^{-1}$, характерных для поли- и монозамещенных ароматических структур. Наблюдается одинаково слабая для обеих групп п.п. 720 cm^{-1} , отвечающая деформационным маятниковым колебаниям метиленовой группы $-\text{CH}_2$ длинных парафинистых цепей ($\text{C} \geq 4$). В первой группе образцов можно выделить очень слабую п.п. 780 cm^{-1} , которая относится к близамещенным ароматическим соединениям, однако их содержание пренебрежимо мало, во второй группе эта п.п. отсутствует.

Для оценки и сравнения относительного содержания функциональных групп были рассчитаны следующие спектральные коэффициенты (табл. 2):

- ароматичности — $K_{ar} = D_{1600}/D_{720}$,
- окисленности — $K_{ox} = D_{1710}/D_{1465}$,
- разветвленности — $K_{br} = D_{1380}/D_{1465}$,
- парафинистости (алифатичности) — $K_w = (D_{720} + D_{1375})/D_{1600}$,
- осерненности — $K_s = D_{1030}/D_{1465}$,
- полярности — $K_p = (D_{1710} + D_{1030})/D_{1460}$.

Наименьшая вариабельность отмечается у коэффициента ароматичности, который практически одинаковый у всех образцов исходной и обработанной нефти, также мало различаются коэффициенты парафинистости (K_w) и разветвленности (K_{br}). Коэффициенты окисленности (K_{ox}), осерненности (K_s) и полярности (K_p) демонстрируют большую вариативность, меняясь у исходных нефтей в пределах $3,19\text{--}5,13$, $3,03\text{--}4,76$ и $6,23\text{--}9,89$ соответственно (табл. 2). Обработка нефти мало изменила средние значения спектральных коэффициентов, но у пары образцов (С, F) группа коэффициентов (K_{ox} , K_s и K_p) показывает заметную разницу между значениями до и после обработки. Повышение K_{ox} говорит об увеличении доли кислородсодержащих функциональных групп, приводящее к усилению поверхностно-активных свойств, что, в свою очередь, снижает поверхностное натяжение на границе раздела нефть–вода и, соответственно, увеличивает нефтеотдачу.

Самый высокий коэффициент парафинистости (1,73) отмечен у образца F1; при этом

Таблица 2. Спектральные коэффициенты образцов Усинской нефти до (1) и после (2) обработки композицией МИКА

Образец	K_{ar} D_{1600}/D_{720}		K_w $(D_{720}+D_{1375})/D_{1600}$		K_{ox} D_{1710}/D_{1465}		K_{br} D_{1380}/D_{1465}		K_s D_{1030}/D_{1465}		K_p $(D_{1710}+D_{1030})/D_{1460}$	
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
A	0,92	0,91	1,68	1,69	3,93	4,06	1,93	2,02	3,62	3,71	7,55	7,77
B	0,93	0,90	1,58	1,62	4,93	4,72	2,08	2,01	4,57	4,38	9,50	9,09
C	0,91	0,89	1,62	1,60	4,42	5,32	1,98	2,09	4,16	4,85	8,58	10,17
D	0,91	0,81	1,59	1,74	5,13	4,16	2,13	1,92	4,76	4,49	9,89	8,58
E	0,92	0,91	1,60	1,63	4,57	4,47	1,98	1,97	4,25	4,13	8,82	8,59
F	0,92	0,90	1,73	1,68	3,19	4,57	1,81	2,16	3,03	4,19	6,23	8,76
Среднее значение	0,92	0,89	1,63	1,66	4,36	4,55	1,98	2,02	4,06	4,28	8,43	8,83

у него же самый низкий коэффициент разветвленности (K_{br}), т.е. алифатическая часть представлена в основном неразветвленными алканами; также наблюдается минимальное значение коэффициента окисленности, что согласуется с низким K_{br} . Обратная картина наблюдается для образца D1, где при минимальном K_w доля разветвленных алканов и коэффициент окисленности максимальны.

Была обнаружена обратная линейная зависимость между K_w и K_p (рис. 6); исходная нефть показывает очень высокую корреляцию, коэффициент Пирсона (r , измеряет силу линейной зависимости между двумя переменными) равен $-0,97$, что характерно для окисленных нефтей на давно разрабатываемых месторождениях. После закачки композиции данная корреляция заметно уменьшается ($r = -0,66$), это объясняется поступлением нефти другого состава из непромытых ранее зон. Связь между остальными спектральными коэффициентами выявить не удалось.

Групповой состав образцов определяли на основе оптических плотностей D_n конкретных п.п., процентное содержание алканов, нафтенов и аренов (последние показывают суммарное содержание смол и асфальтенов) рассчитывали согласно ранее описанной методике [6]. Проведенные расчеты показали высокое содержание ароматических соединений, которые составляют почти 50% от общего состава (табл. 3), что согла-

суется с определением Усинской нефти как тяжелой высоковязкой с большим содержанием смол и асфальтенов.

Сравнение ИК-спектров и спектральных коэффициентов образцов показало, что обработка композицией МИКА мало повлияло на групповой состав нефти. В среднем у обработанной нефти немного повысилось содержание алканов (на 2,2%) и, соответственно, уменьшилось содержание аренов и нафтенов по сравнению с исходной. Однако даже при таком незначительном изменении группового состава реологические измерения показывают заметную разницу; ТЗ обработанной нефти повысилась на 8°C , минимальный УСФ — показатель агрегатного состояния системы при -30°C — уменьшился почти в 2 раза.

Обнаружить взаимосвязь между реологическими свойствами и полученными спектральными коэффициентами не удалось. Например, похожие по реологическому поведению образцы F2 и E2, имеющие пик вязкости (рис. 2б) и будучи при охлаждении наиболее «твёрдыми» ($\delta_{min} = 2$), показывают мало общего по спектральным коэффициентам. Также отсутствует тренд изменения спектральных коэффициентов у реологически схожих образцов; K_{ox} , K_s и K_p образца F до и после обработки максимально различаются между собой (табл. 2), но те же коэффициенты образца E практически одинаковы.

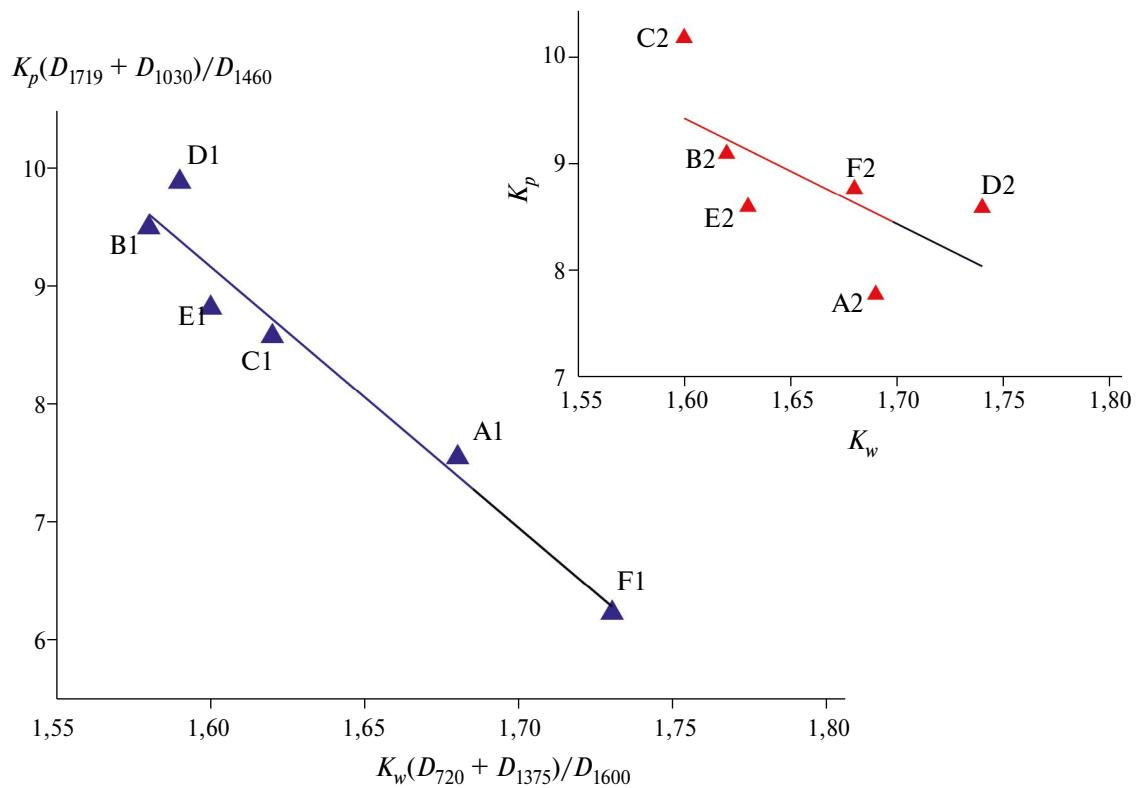


Рис. 6. Корреляция спектральных коэффициентов парафинистости K_w и полярности K_p исходной нефти. Номера образцов указаны рядом с экспериментальными точками. На вставке показана аналогичная зависимость для нефти после обработки.

Таблица 3. Групповой состав образцов Усинской нефти, найденный по ИК-спектрам

Образец	Алканы, %		Нафтены, %		Арены, %	
	1	2	1	2	1	2
A	23,1	25,7	27,5	26,4	49,4	47,9
B	23,0	25,8	27,3	26,6	49,7	47,6
C	23,5	25,4	27,1	26,7	49,4	47,9
D	22,9	25,3	27,6	26,2	49,5	48,4
E	23,3	25,9	27,3	26,2	49,4	47,8
F	24,2	25,1	26,6	26,8	49,2	48,1
Среднее значение	23,3	25,5	27,3	26,6	49,4	47,9

Известно, что вязкость нефти возрастает с увеличением содержания САВ, причем повышение концентрации асфальтенов сильнее влияет на рост вязкости, чем аналогичное увеличение концентрации смол [18, 19, 20]. При этом повышенное содержание САВ обеспечивает низкую температуру застывания тяжелой нефти, хотя в данном случае уместно говорить о температуре стеклования. Однако в работе [3] на примере нефти того же Усинского месторождения было показано, что уменьшение концентрации асфальтенов не всегда ведет к уменьшению вязкости. Депрессорные и агрегативные свойства асфальтенов определяются не только их количеством [21, 22], но также структурой и межмолекулярным взаимодействием агрегатов асфальтенов. Помимо общего содержания и соотношения смол и асфальтенов, важен также их состав (молекулярная масса, содержание полярных компонентов) и степень химического сродства между асфальтенами и компонентами дисперсионной среды [23].

Реологические эксперименты показали увеличение вязкости, особенно при низких температурах, и повышение температуры застывания нефти под влиянием композиции МИКА. Это плохо согласуется с представлением, что рост вязкости нефти, обусловленный высокой концентрацией САВ, сопровождается понижением Тз. Но согласно данным ИК-спектрометрии после обработки композицией концентрация смол и асфальтенов практически не изменилась, поэтому вероятным представляется следующее объяснение. Заставление (стеклование) тяжелой нефти определяется взаимодействием сложных структурных единиц (ССЕ), состоящих из асфальтенового ядра и набора сольватных оболочек из смол и алканов. Вероятно, в результате закачки композиции МИКА происходит изменение размеров и структуры ядра, толщины сольватных слоев ССЕ и тем самым пространственно-коагуляционной структуры тяжелой нефти, которые определяют формирование внутреннего каркаса, его жесткость и общую иммобилизацию системы. В пользу этого предположения говорит динамика изменения УСФ (рис. 4), значения которого являются показателем внутреннего состояния системы. Возможно, при очень высоком содержании смол и асфальтенов для заметного реологического эффекта при низких температурах достаточно изменения пространственных параметров ССЕ при одинаковой концентрации упомянутых компонентов.

Несомненно, требуется дальнейшее изучение данного вопроса, расширение объектов исследования, набор достаточно обширной базы данных по реологическим измерениям и ИК-спектров для разных типов нефтей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Показаны преимущества осцилляционной реометрии при низких температурах по сравнению с ротационной для изучения тяжелых высоковязких нефтей. Режим динамических измерений значительно расширяет температурный диапазон исследований, позволяя работать при отрицательных температурах и получать совершенно новую реологическую информацию.

2. Измеренные при комнатной температуре параметры состава и свойств образцов были не чувствительны к действию нефтеустеняющей композиции, но при отрицательных температурах реологические исследования оказались эффективны для оценки действия композиции на нефть.

3. Методом ИК-спектроскопии зафиксировано крайне незначительное изменение состава нефти после промысловых применений композиции.

4. Не удалось выявить взаимосвязь между реологическими параметрами и спектральными коэффициентами изученных образцов тяжелой нефти.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (НИОКР № 121031500048-1).

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает искреннюю признательность Н.В. Рябовой, ведущему инженеру лаборатории физико-химических методов исследования ИХН СО РАН за ценные консультации.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Стрелец Лариса Анатольевна/ Strelets L.A., к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8739-6188>
Web of Science: E-3548-2015, Scopus: 560470 845 00, SPIN-код: РИНЦ 1935-9620

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Strelets L.A., Ilyin S.O.* Effect of enhanced oil recovery on the composition and rheological properties of heavy crude oil // *J. Pet. Sci. Eng.* 2021. V. 203. ID 108641. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2021.108641>
2. *Malkin A.Ya.* Oil as an object of rheology (review) // *Petrol. Chemistry*. 2019. V. 59. № 10. P. 1092–1107. <https://doi.org/10.1134/S0965544119100062>
3. *Ilyin S.O., Strelets L.A.* Basic fundamentals of petroleum rheology and their application for the investigation of crude oils of different natures // *Energy Fuels*. 2018. V. 32. № 1. P. 268–278. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b03058>
4. *Шрамм Г.* Основы практической реологии и реометрии / Пер. с англ. И.А. Лавыгина; под. ред. В.Г. Куличихина. М.: КолосС. 2003. 312 с.
5. *Иванова Л.В., Сафиева Р.З., Кошелев В.Н.* ИК-спектрометрия в анализе нефти и нефтепродуктов // Вестник Башкирского университета. 2008. Т. 13. № 4. С. 869–874.
6. *Кошелев В.Н., Гордадзе Г.Н., Рябов В.Д., Чернова О.Б.* Превращения нефтей при внутривлисто-вом горении и длительном контакте с внешней средой // Химия и технология топлив и масел. 2005. № 2. С. 20–21.
7. *Абдраликова И.М., Рамазанова А.И., Каюкова Г.П., Вандюкова И.И., Петров С.М., Романов Г.В.* Структурно-групповой состав продуктов конверсии тяжелой Ашальчинской нефти методом ИК-Фурье спектроскопии // Вестник Казанского технол. университета. 2013. Т. 16. № 7. С. 237–242.
8. *Иванова Л.В., Кошелев В.Н., Буров Е.А., Стоколос О.А.* Применение ИК-спектрометрии в исследовании нефтей // Труды Рос. гос. унив. нефти и газа им. И.М. Губкина. 2010. № 2 (259). С. 76–80.
9. *Иванова Л.В., Кошелев В.Н., Васечкин А.А., Примирова О.В.* ИК-спектрометрия в анализе нефтей (на примере нефтей Волгоградской области) // Бутлеровские сообщения. 2012. Т. 29. № 3. С. 120–124.
10. *Абдраликова И.М., Каюкова Г.П., Вандюкова И.И.* Исследование состава асфальтенов и продуктов их фракционирования методом ИК-Фурье спектроскопии // Вестник Казанского технол. университета. 2011. № 9. С. 179–183.
11. *Altunina L.K., Kuvshinov V.A., Kuvshinov I.V., Stasyeva L.A., Kozlov V.V.* Multifunctional chemical oil-displacing composition: from laboratory to field // *AIP Conf. Proc.* 2022. V. 2509. ID 020014. <https://doi.org/10.1063/5.0084768>
12. *Кувшинов И.В., Алтунина Л.К., Козлов В.В., Шолидиров М.Р., Рождественский Е.А.* Эффективность многофункциональных нефте вытесняющих и потокоотклоняющих композиций в неоднородных пластах // Изв. вузов. Химия и хим. технологии. 2023. Т. 66. № 11. С. 92–100. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20236611.5t>
13. *Требин Г.Ф., Чарыгин Н.В., Обухова Т.М.* Нефти месторождений Советского Союза. М.: Недра, 1980. 584 с.
14. *Певнева Г.С., Воронецкая Н.Г., Корнеев Д.С., Головко А.К.* Взаимное влияние смол и масел нефти Усинского месторождения на направленность их термических превращений // Нефтехимия. 2017. Т. 57. № 4. С. 479–486. <https://doi.org/10.7868/S0028242117040128>
[*Pevneva G.S., Voronetskaya N.G., Korneev D.S., Gоловко А.К.* Mutual influence of resins and oils in crude oil from the Usinskoe oilfield on the direction of their thermal transformations // *Petrol. Chemistry*. 2017. V. 57. N8. P. 739–745 <https://doi.org/10.1134/S0965544117080126>.]
15. *Евдокимов И.Н., Елисеев Н.Ю.* Особенности вязкого течения жидкых углеводородных сред с повышенным содержанием смолисто-асфальтеновых веществ // Химия и технология топлив и масел. 1999. № 6. С. 32–34.
16. *Нелюбов Д.В., Семихина Л.П., Важенин Д.А., Меркульев И.А.* Влияние смол и асфальтенов на структурно-реологические свойства нефтяных дисперсных систем // Нефтехимия. 2017. Т. 57. № 2. С. 143–148. <https://doi.org/10.7868/S0028242117010099>
[*Nelyubov D.V., Semikhina L.P., Vazhenin D.A., Merkul'ev I.A.* Influence of resins and asphaltenes on the structural and rheological properties of petroleum disperse systems // *Petrol. Chemistry*. 2017. V. 57. № 3. P. 203–208. <https://doi.org/10.1134/S0965544117010091>.]
17. *Алтунина Л.К., Кувшинов В.А., Кувшинов И.В., Стасьева Л.А.* Композиции на основе ПАВ для увеличения нефтеотдачи месторождений высоковязких нефтей в Арктической зоне // Петролеомика. 2022. Т. 2. № 1. С. 49–63. <https://doi.org/10.53392/27823857-2022-2-1-49>
18. *Peramanu S., Pruden B.B., Rahimi P.* Molecular weight and specific gravity distribution for athabasca and cold lake bitumens and their saturated, aromatic and asphalten fraction // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1999. V. 38. № 8. P. 3121–3130. <https://doi.org/10.1021/ie9806850>

19. *Malkin A., Rodionova G., Simon S., Ilyin S., Arinina M., Kulichikhin V., Sjöblom J.* Some compositional viscosity correlations for crude oils from Russia and Norway. // *Energy Fuels.* 2016. V. 30. № 11. P. 9322–9328.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b02084>
20. *Ilyin S.O., Pakhmanova O.A., Kostyuk A.B., Antonov S.V.* Effect of the asphaltene, resin and wax contents on the physicochemical properties and quality parameters of crude oils // *Petrol. Chem.* 2017. V. 57. № 12. P. 1141–1143.
<https://doi.org/10.1134/S0965544117060160>
21. *Acevedo S., Castro A., Negrin J.G. Fernández A., Escobar G., Piscitelli V., Delolme F., Dessaix G.* Relations between asphaltene structures and their physical and chemical properties: the rosary-type structure // *Energy Fuels.* 2007. V. 21. P. 2165–2175.
<https://doi.org/10.1021/ef070089v>
22. *Ганеева Ю.М., Юсупова Т.Н., Романов Г.В.* Асфальтеновые наноагрегаты: структура, фазовые превращения, влияние на свойства нефтяных систем // *Успехи химии.* 2011. Т. 80. № 10. С. 1034–1050.
23. *Begak O.Yu., Syroezhko A.M., Fedorov V.V.* Relationship between the performance of tars and bitumens from commercial West-Siberian crude oil and their structural-group composition // *Russ. J. Appl. Chem.* 2002. V. 75. No 6. P. 1014–1019.
<https://doi.org/10.1023/A:1020321720928>

УДК 66.081.63

МОДИФИКАЦИЯ УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИОННЫХ МЕМБРАН ИЗ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА УГЛЕРОДНЫМИ ЧАСТИЦАМИ ДЛЯ БАРОМЕМБРАННОГО ВЫДЕЛЕНИЯ ИЗ НЕФТИ СМОЛИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ И АСФАЛЬТЕНОВ

© 2025 г. А. П. Небесская*, Ю. В. Шворобей, А. В. Балынин,
А. Ю. Канатьева, А. А. Юшкин, А. В. Волков

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчева РАН, г. Москва, 119991 Россия
*E-mail: nebesskaya@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 31.07.2025 г.

После доработки 13.10.2025 г.

Принята к публикации 20.10.2025 г.

В работе исследовано влияние модификации ультрафильтрационных мембран из полиакрилонитрила (ПАН) различными углеродными частицами на эффективность баромембранного выделения тяжелых соединений, таких как асфальтены и смолы, из нефти и нефтепродуктов. В качестве наполнителя использовали четыре типа частиц: оксид графена (ОГ), наноалмазы (НА), углеродные нанотрубки и пористые углеродные частицы из ИК-пиролизованного полиакрилонитрила (ИК-ПАН). Показано, что при фильтрации разбавленных растворов нефти в толуоле (10 и 100 г/л) мембранны, модифицированные НА, ОГ и ИК-ПАН, демонстрировали увеличение проницаемости по сравнению с исходной ПАН-мембраной. При фильтрации раствора 100 г/л задерживающая способность всех ПАН-мембран составляла более 95%. Газохроматографический анализ подтвердил селективность исследуемых мембран по отношению к углеводородам: пермеат обогащается более легкими фракциями, в то время как тяжелые алканы, смолы и асфальтены преимущественно задерживаются. В ходе исследования было установлено, что модификация ПАН-мембран наноалмазами является наиболее перспективным подходом для выделения тяжелых соединений из нефтяных растворов, поскольку обеспечивает оптимальное сочетание высокой проницаемости, селективности по асфальтенам и устойчивости к загрязнению. Полученные результаты подтверждают потенциал ультрафильтрационных мембран на основе модифицированного ПАН для эффективного концентрирования тяжелых нефтяных остатков из вязких нефтяных сред.

Ключевые слова: ультрафильтрационная мембрана, полиакрилонитрил, нефть, тяжелые нефтяные остатки, баромембранные концентрирование, модификация, углеродные частицы, наноалмазы

DOI: 10.7868/S3034562625060045

Несмотря на попытки перехода на возобновляемые источники энергии мировое энергоснабжение по-прежнему в значительной степени зависит от ископаемого топлива, которое продолжает доминировать в мировом энергетическом балансе. На ископаемые виды топлива, включая сырую нефть, природный газ и уголь, в настоящее время приходится более 80% мирового потребления первичной энергии [1]. Нефтеперерабатывающая и нефтехимическая промышленность традиционно относится к чис-

лу наиболее ресурсоемких и сложных отраслей. Ежедневно в мире нефтеперерабатывающие заводы перерабатывают около 90 млн баррелей сырой нефти. На такие разделительные процессы, как дистилляция, приходится 10–15% мирового потребления энергии [2–4]. Уже сейчас мировая нефтеперерабатывающая промышленность вступает в важную эпоху вследствие истощения запасов легкой нефти [5]. Тяжелая нефть, добываемая на поздних этапах разработки месторождений, характеризуется высоким содержанием тяже-

лых фракций — смол и асфальтенов, что приводит к увеличению ее вязкости [6]. Смолисто-асфальтеновая фракция содержит значительное количество азота, серы, тяжелых металлов (V, Fe, Ni и др.), поэтому переработка тяжелых нефтей и нефтяных остатков (вакуумные гудроны, деасфальтизаты и др.) сопряжена со множеством технологических и экологических проблем [6–10]. Одна из таких ключевых технологических проблем — дезактивация катализаторов при переработке тяжелой нефти вследствие отравления активных центров примесями, а также блокировки пор коксом и металлическими отложениями [11–14]. Поэтому для снижения экономических затрат и обеспечения эффективности и устойчивости процессов гидрокрекинга и гидроочистки в нефтепереработке тяжелой нефти и нефтяных остатков необходимы технологии выделения и регенерации катализаторов [1].

В связи с этим актуальные направления исследований в настоящее время — разработка энергоэффективных масштабируемых методов разделения нефти и нефтяных остатков, а также выделения катализаторов нефтехимического синтеза из продуктов реакции. Одним из перспективных подходов является использование отличающихся высокой энергоэффективностью, безопасностью и экологической чистотой баромембранных процессов разделения, очистки и концентрирования жидкостных смесей [15–17]. Процессы микро-, ультра- и нанофильтрации обеспечивают непрерывный режим разделения веществ в сравнительно мягких условиях [4].

Одно из первых, упоминаемых в научной литературе, исследований возможности применения мембранный фильтрации для деасфальтизации и деметаллизации нефти было проведено в 1980-х гг. канадской компанией Mydale. В серии работ была исследована фильтрация нефти при повышенной температуре (60°C) и трансмембранным давлении до 1,5 МПа [9, 18–19]. Было показано, что мембранный фильтрация подходит для удаления соединений азота, серы, металлов и асфальтенов из дизельного топлива, отработанного смазочного масла, сырой нефти, тяжелых масел и битума. Так как удаление асфальтенов позволяет снизить содержание тяжелых металлов [20], использование мембранный фильтрации актуально и при переработке легких сортов нефти, как это было показано в работе [21]. Использование мембран с различной величиной молекулярной массы отсечения (Molecular weight

cut-off — MWCO) позволило выделять различные фракции нефти с целью получения сырья высокого качества.

Тем не менее, несмотря на значительный потенциал метода, применение мембранный фильтрации ограничено низкой производительностью мембран и высокой склонностью нефти и тяжелых остатков к загрязнению мембран. Высокая вязкость нефти и темных нефтепродуктов является основным препятствием для применения процессов фильтрации. Следствием высокой вязкости разделяемой среды является крайне низкая проницаемость мембран. Для решения этой проблемы выделяют два подхода. Первый подход основан на фильтрации при повышенных температурах [9, 22, 23]. В этом случае, как правило, используются керамические мембранны, так как благодаря высокой термической и химической стабильности их можно эксплуатировать в тяжелых условиях, включая высокие температуры, необходимые для снижения вязкости разделяемой среды.

Был предложен способ [23] регенерации отработанных масел и удаления асфальтенов из тяжелых нефтяных остатков посредством высокотемпературной ультрафильтрации (УФ) при температуре 100–350°C и давлении 0,1–2 МПа с помощью неорганических мембран, покрытых смесью оксидов (TiO₂, MgO, Al₂O₃ или SiO₂). Показано, что в процессе фильтрации вакуумного остатка нефти при температуре 330°C производительность мембранны составила 27,8 л/(ч·м²). При этом происходит снижение содержания асфальтенов с 6,3 до 4,14% и содержание ванадия с 128 до 90 ppm. Высокотемпературный режим фильтрации позволяет увеличить производительность мембранны за счет снижения вязкости разделяемой жидкости. Однако обратной стороной данного решения является то, что повышение температуры также способствует снижению растворимости асфальтенов в легких алифатических углеводородах. Это приводит к засорению поверхности мембранны [10, 22] и, как следствие, падению производительности.

Альтернативный подход для увеличения производительности мембранный фильтрации вязких сред заключается в разбавлении разделяемой смеси низкомолекулярными растворителями [18, 21, 24–26]. Этот способ позволяет использовать полимерные мембранны, которые существенно дешевле керамических мембранны. Так, компа-

ния Exxon Research & Engineering Company [25] предложила процесс удаления порфириновых и полярных соединений из тяжелой нефти или нефтяных остатков, включающий растворение в легком неполярном органическом растворителе, таком как хлороформ или толуол, с последующей ультрафильтрацией через полимерную мембрану при комнатной температуре. В качестве мембранных материалов рекомендовано использовать модифицированную целлюлозу или поливинилиденфторид (ПВДФ), что обеспечивает эффективное удаление асфальтенов, металлоорганических соединений (в частности, ванадия и никеля) и коксообразующих фракций и приводит к получению очищенного пермеата, пригодного для дальнейшей переработки. Метод обеспечивает улучшение качества тяжелой нефти без термического разрушения компонентов и способствует увеличению выхода ценных легких фракций.

Схожий способ изложен в патенте [24], где выделение отработанного катализатора после переработки нефтяных остатков осуществляется с помощью мембранный фильтрации с предварительным разбавлением и последующим отстаиванием. Данный способ позволяет разрушить коллоидную суспензию и снизить вязкость смеси, что значительно улучшает эффективность фильтрации. Сочетание нескольких стадий отстаивания и мембранный фильтрации обеспечивает удаление до 99% нефти из твердого катализатора. При этом, как указано в патенте, разбавление способствует существенному снижению засорения мембран.

В работе [18] показано, что разбавление нефти нафтой позволяет снизить ее вязкость с 968 мПа·с до 10 мПа·с, что делает полученную смесь приемлемой для применения мембранный фильтрации. Однако в работе были использованы полисульфоновые мембранны, что сопряжено с ограничением термобарических условий, при которых может производиться фильтрация; дело в том, что содержащиеся в разделяемой смеси ароматические соединения при повышении температуры выше 70°C приводят к набуханию мембраны. Данный пример указывает на необходимость тщательного подбора полимерного материала, который бы в условиях проведения процесса не набухал при контакте с разделяемой смесью тяжелой нефти или нефтепродуктов и растворителя.

С этой точки зрения значительный интерес представляет материал полиакрилонитрил (ПАН), который отличается высокой устойчивостью к органическим растворителям, обладает хорошими гидрофильтральными свойствами, поэтому, как следствие, мембранны на его основе менее подвержены засорению органическими веществами по сравнению с другими материалами, такими как ПВДФ, полисульфон и полизэфирсульфон [27–29]. Данный факт обуславливает высокую перспективность использования ПАН в качестве материала для изготовления ультрафильтрационных мембран, предназначенных для разделения нефти и ее производных [30–33].

Так, в работе [30] было изучено селективное баромембранные разделение агрегатов асфальтенов типа «континент» с помощью ПАН-мембран. В качестве разделяемых систем использовали модельные растворы асфальтенов и мазута в толуоле с концентрациями 2 и 10 г/л. Было установлено, что при фильтрации через исследуемые мембранны при относительно низком общем коэффициенте задерживания (35–67%), агломерированные асфальтены задерживались с эффективностью до 90%. Однако в течение первых двух часов фильтрации модельных растворов наблюдалось существенное снижение проницаемости до 65–80% от исходного уровня, что свидетельствовало о засорении мембраны асфальтенами.

Перспективность применения ПАН-мембран для разделения нефтяных систем была продемонстрирована в исследовании [34], где показана их высокая селективность при фильтрации нефти и растворов нефти в толуоле. Установлено, что мембранны с размером пор в диапазоне 21–27 нм обеспечивают практически полное задерживание асфальтенов (до 99,9%), и, кроме того, частично задерживают более легкие компоненты нефти. Полученные результаты свидетельствуют о высоком потенциале ПАН-мембран для фракционирования нефтяных сред и открывают возможности для детального изучения механизмов задерживания не только крупных асфальтеновых агрегатов, но и более мелких углеводородных соединений, чьи размеры существенно меньше номинального диаметра пор. В то же время засорение мембраны является существенной проблемой при фильтрации нефти через эти мембранны, то есть для эффективного применения ПАН-мембран необходима их модифика-

ция с целью повышения устойчивости к засорению [35].

Одним из важных факторов, оказывающих влияние на засорение мембран, является гидрофильность/гидрофобность поверхности или, применительно к засорению углеводородами, более корректно говорить об олеофобности, хотя данные параметры обычно взаимосвязаны. Мембранны с гидрофобной поверхностью легко адсорбируют органические загрязняющие вещества, тогда как гидрофильные поверхности отталкивают их, предотвращая образование отложений на поверхности мембраны [33].

Существует много методов модификации мембран. Их можно разделить на три основных метода: модификация поверхности мембранны [36–37], химическая модификация [38–39], а также внедрение различных наполнителей [33, 40]. Наиболее популярно для повышения устойчивости к засорению – внедрение наполнителей, что связано с большим разнообразием возможных решений [40–42]. В качестве наполнителей используют широкий спектр материалов – неорганических и углеродсодержащих. К неорганическим материалам относят, в частности, соли серебра [43–44] и меди [45], диоксид титана [46–47], диоксид кремния [48], оксид алюминия [38] и оксиды железа [49]. В последнее время все большую популярность приобретают различные углеродные наноматериалы, такие как оксид графена (ОГ) [50–51], фуллеренол [52–53], углеродные нанотрубки [54–55], активированный углерод [56] и наноалмазы (НА) [40, 57]. Такие материалы обладают развитой удельной поверхностью и высокой химической стабильностью.

Важно отметить, что и наночастицы оксидов металлов и углеродные наночастицы способны ингибировать процесс агрегирования асфальтенов в нефти [58–60]; при этом частицы выступают в качестве адсорбционных центров, связывающих асфальтены. С другой стороны, на поверхности таких частиц могут присутствовать отрицательно заряженные функциональные группы, например карбоксильные, присутствие которых на поверхности и в порах мембранны, наоборот, должно способствовать гидрофилизации ее поверхности и, как следствие, увеличению отталкивания молекул полярных смол и асфальтенов, что должно способствовать снижению их адсорбции на поверхности мембранны и прохождению внутрь пор.

Цель работы – проведение исследований по добавлению в полимерную матрицу из поликарилонитрила (ПАН) частиц различного типа, геометрии и размера. Все исследуемые частицы (кроме нанотрубок) содержат на поверхности карбоксильные группы, способствующие отталкиванию молекул асфальтенов и тем самым снижению засорения мембран.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе были использованы мембранны из коммерческого сополимера поликарилонитрила-со-метилацрилата) с молекулярной массой $M_w = 85\,000$ г/моль и соотношением мономеров 93,6 : 6,4, приобретенный у компании Haihang Industry Co., LTD (Китай). В качестве модифицирующего наполнителя при получении мембранны использовали четыре типа частиц: оксид графена (ОГ) [61], наноалмазы детонационного синтеза (НА) [62], углеродные нанотрубки (НТ) [63] и пористый активированный углеродный материал на основе ИК-пиролизованного поликарилонитрила (ИК-ПАН) [64]. Удельная площадь поверхности ОГ составляет $23\text{ m}^2/\text{г}$, НТ – $158\text{ m}^2/\text{г}$, НА – $286\text{ m}^2/\text{г}$, ИК-ПАН – $2121\text{ m}^2/\text{г}$. Исследуемые частицы отличаются по размеру и геометрии: НА представляют собой кристаллы размером 4–5 нм, что позволяет рассматривать их как точечные частицы, НТ – линейные структуры с диаметром от 20 до 70 нм, ОГ – двумерные объекты размером около 100 нм, сформированные его монослоем, ИК-ПАН – разветвленные трехмерные объекты сложной геометрии с размерами от 500 до 800 нм.

В рамках данного исследования был приготовлен ряд формовочных растворов с одинаковой концентрацией полимера 20 мас.% в N-метил-2-пирролидоне (НМП). Четыре формовочных раствора содержали помимо полимера 1 мас.% частиц, а пятый раствор – не содержал добавок (табл. 1). Выбор данной концентрации частиц связан с тем, что при большей концентрации в процессе приготовления формовочных растворов происходила их агломерация.

В связи с этим в исследовании использован подход, аналогичный описанному в работах [65–67], где продемонстрирована возможность получения устойчивых 1 мас.%-ных дисперсий однослойных углеродных нанотрубок с использованием ультразвуковой обработки. Показана также возможность диспергирования

Таблица 1. Составы формовочных растворов, исследованных в работе

Обозначение	Концентрация ПАН, мас.%	Концентрация углеродных частиц, мас.%				Концентрация НМП, мас.%
		НА	НТ	ОГ	ИК-ПАН	
ПАН	20	—	—	—	—	80
ПАН+НА	20	1	—	—	—	79
ПАН+НТ	20	—	1	—	—	79
ПАН+ОГ	20	—	—	1	—	79
ПАН+ИК-ПАН	20	—	—	—	1	79

детонационных наноалмазов в N,N-диметилформамиде (ДМФА) и деионизированной воде (в количестве до 1 мас.%) [68]. При этом отмечается, что выбор диспергирующей среды не оказывает существенного влияния.

Для приготовления формовочного раствора углеродные частицы помещали в колбу, после чего добавляли растворитель и перемешивали с использованием магнитной мешалки (IKA C-MAG HS10) в течение 1–2 ч. Далее раствор подвергали обработке в ультразвуковой ванне (35 кГц, мощность 90%, температура 25°C) Сапфир ТТЦ (РМД) в течение 30 мин для эффективного диспергирования частиц. После этого в колбу добавляли ПАН. Полученную смесь перемешивали на верхнеприводной мешалке Heidolph RZR2041 (Германия) со скоростью 50 об/мин в течение 72 ч при комнатной температуре (20–25°C). По истечении этого времени раствор дополнительно подвергали ультразвуковой обработке в течение 30 мин. В процессе перемешивания приготовленных растворов завершенность процесса растворения полимера оценивали по отсутствию неоднородностей вязкости на ротационном вискозиметре Brookfield DV III-Ultra (Brookfield Engineering Labs, США), а отсутствие агрегации углеродных частиц контролировали с помощью оптического микроскопа Micromed R-1, оснащенного цифровой камерой (HiROCAM MA88, США). Готовый раствор хранили в герметично закрытой емкости при комнатной температуре и относительной влажности не более 25%.

Мембранны получали методом погружения в осадитель (NIPS), в качестве которого использовали дистиллированную воду. Для этого полимерный раствор наносили на очищенное ацетоном стекло с помощью ракли слоем толщиной

200 мкм. Нанесение осуществляли при температуре 20°C и влажности 20%. Стекло с нанесенным раствором быстро погружали в ванну с дистиллированной водой. После завершения процесса формирования мембранны образцы переносили в отмывочную ванну с дистиллированной водой, где выдерживали в течение 24 ч. Сформированную мембрану по 24 ч последовательно отмывали этанолом и изобутанолом. По окончании обработки изобутанолом избыток жидкости удаляли с поверхности мембранны с помощью фильтровальной бумаги, после чего мембрану оставляли в вытяжном шкафу при комнатной температуре и влажности 20% до полного высыхания. Структуру полученных мембранны исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с применением установки «Thermo Fisher Phenom XL G2 Desktop SEM» (США); подробное описание методики приведено в работах [34–35]. Размер пор определяли методом жидкостной порометрии с использованием порометра POROLIQ 1000 ML (Porometer, Бельгия). Методика определения размера пор мембранны описана в [69].

Для всех составов формовочных растворов были получены не менее трех растворов, из которых в идентичных условиях были получены мембранны. Для всех исследований представленные результаты являются средними значениями, независимо полученными не менее чем для трех мембранны в идентичных условиях. Воспроизводимость результатов составляет 87–95%. Порометрию образцов проводили как минимум для трех образцов, вырезанных из каждой полученной мембранны, что в сумме дает не менее девяти измерений для одного состава формовочного раствора.

Фильтрационные исследования мембранны проводили в тупиковом режиме фильтрации. Ак-

тивная площадь мембраны составляла 16,6 см², объем жидкости, заливаемой в ячейку, составлял 900 мл. Для снижения эффекта концентрационной поляризации в процессе фильтрации разделяемых смесей осуществляли постоянное перемешивание со скоростью 600 об/мин. В работе измеряли проницаемость по чистым растворителям — воде и толуолу, а также по растворам нефти в толуоле (1, 10 и 100 г/л), использовали нефть Олимпийского месторождения Оренбургской области, которая, по данным Росгеолфонда [70] содержит 7,3% смол и 4,35% асфальтенов. Дополнительно проводили фильтрацию модельной смеси парафинов в толуоле. Для получения данной смеси использовали лабораторный парафин (ч., АО РЕАХИМ, Россия), который представлял собой смесь парафинов С₁₇—С₃₃. Парафин растворяли в толуоле с концентрацией 100 г/л.

Трансмембранные давление поддерживали на уровне 3 атм для фильтрации чистых растворителей и растворов парафинов и на уровне 15 атм при разделении растворов нефти в толуоле. Фильтрацию растворителей проводили до тех пор, пока не достигалось постоянное во времени значение проницаемости. В случае фильтрации модельных растворов парафинов отфильтровывали фиксированный объем пермеата 100 мл. Фильтрацию растворов нефти в толуоле завершали при достижении степени отбора пермеата 30–35 мас.% от исходного раствора.

Проницаемость мембраны рассчитывали по формуле:

$$P = \frac{m}{S \cdot \Delta t \cdot \Delta p}, \quad (1)$$

где m — масса пермеата, прошедшего через мембрану площадью S в течение времени Δt , а Δp — трансмембранные давление. Для определения проницаемости каждой мембраны брали пять последних значений, измеренных после достижения постоянных значений потока. Для исследования задерживающей способности мембран в ходе каждого фильтрационного эксперимента отбирали не менее трех образцов пермеата для последующего анализа.

Оценку задерживающей способности мембран проводили спектрофотометрически. Оптическую плотность (A) измеряли с помощью спектрофотометра ПЭ-5400УФ (PromEcoLab, Китай). В качестве раствора сравнения использовали толуол. Для определения концентрации

высокомолекулярных компонентов (асфальтенов и смол) использовали метод, подробно описанный в статье [71]. Задерживающую способность мембраны (R) по тяжелым компонентам нефти (смолам и асфальтенам) определяли, исходя из оптической плотности жидкости в ячейке (A_f) и пермеате (A_p) [30, 72]:

$$R = \left(1 - \frac{A_p}{A_f} \right) \cdot 100\%. \quad (2)$$

Для расчета задерживающей способности мембран использовали значения оптической плотности растворов до и после мембраны на длине волны 365 нм — в случае исходной концентрации нефти 1 г/л, 490 нм — в случае исходной концентрации нефти 10 г/л и 900 нм — для растворов с исходной концентрацией нефти 100 г/л.

Для оценки состава фракций нефти в пермеате, ретентате и исходной смеси был использован метод газовой хроматографии (ГХ); методика анализа детально описана в работе [71]. Для проведения ГХ-анализа растворов парафинов использовали газовый хроматограф Хромос ГХ-1000 (Россия) с пламенно-ионизационным детектором. Разделение проводили на капиллярной колонке (полидиметилсилоксан HP-5MS, 15 м × 0,250 мм × 1,00 мкм, Agilent). Режим работы: температура термостата колонок 50°C (1 мин), нагрев со скоростью 15°C/мин до 300°C, далее изотерма, температура инжектора 250°C, температура детектора 300°C. Для обработки полученных хроматограмм использовали ПО «Хромос» (Россия).

Наряду с фильтрационными характеристиками в работе также оценивали засорение мембран. Использовали следующие связанные между собой параметры [30, 34, 72–74]: коэффициент общего загрязнения (Total fouling ratio — TFR), коэффициент обратимого загрязнения (Reversible fouling ratio — RFR), коэффициент необратимого загрязнения (Irreversible fouling ratio — IFR) и коэффициент восстановления потока (Flux recovery ratio — FRR). Параметры засорения рассчитывали следующим образом:

$$TFR = \left(\frac{J_1 - J_S}{J_1} \right) \cdot 100\%, \quad (3)$$

$$RFR = \left(\frac{J_2 - J_S}{J_1} \right) \cdot 100\%, \quad (4)$$

$$IFR = \left(\frac{J_1 - J_2}{J_1} \right) \cdot 100\%, \quad (5)$$

$$FRR = \frac{J_2}{J_1} \cdot 100\%, \quad (6)$$

где J_1 — исходный поток чистого растворителя (толуола); J_s — поток фильтруемого раствора; J_2 — поток чистого растворителя через загрязненную в результате фильтрации растворов нефти мембрану.

Степень очистки (η_C) мембран рассчитывали с помощью следующего выражения [68]:

$$\eta_C = \frac{(J_2 - J_s)}{(J_1 - J_s)} \cdot 100\%. \quad (7)$$

Для изучения морфологии поверхности пленок в микро- и нанометровых масштабах использовали атомно-силовую микроскопию (ACM). Исследования проводили на сканирующем зондовом микроскопе Smart SPM (Франция) в полуконтактном режиме. Применили кремниевые кантилеверы NSG30 «Гольден» (Швейцария) с радиусами кривизны конца зонда (данные производителя) 5–10 нм (для получения статистических параметров). Peak-to-peak амплитуда колебаний кантилевера вдали от поверхности образца составляла 20–25 нм. Перед исследованиями из пленок вырезали фрагменты и крепили на держателях образцов микроскопа с помощью двустороннего скотча. Предварительно осуществляли оптическую визуализацию пленок на оптическом микроскопе ACM. ACM-исследования производили на всех пяти образцах как минимум в трех разных точках поверхности. Размеры сканирований составляли от 0,20 мкм² до 5 мкм². Визуализация и обработка полученных ACM-изображений осуществляли с помощью программы обработки данных ACM Gwyddion (Czech Metrology Institute).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В данной работе были исследованы ПАН-мембранны с добавлением 1 мас.% различных углеродных частиц. Были получены СЭМ-изображения поперечного среза мембран (рис. 1). Все мембранны обладали асимметричной пористой структурой с тонким, плотным верхним слоем и структурой с большим количеством вытянутых пальцевидных макропустот. Такая структура хоть и отличается несколько меньшей прочностью

по сравнению с губчатой структурой, однако обеспечивает более высокую проницаемость.

Несмотря на идентичность условий формирования (время экспозиции, температура и состав осадителя) и концентрации полимера в растворе, общая толщина полученных мембран варьируется от 83 до 114 мкм, а толщина скин-слоя изменяется в диапазоне от 3,8 до 11,4 мкм (табл. 2). Более толстый поверхностный слой, с одной стороны, снижает вероятность образования дефектов, а с другой — приводит к более низкой проницаемости.

Проведено исследование морфологических особенностей поверхности ПАН-мембран методом ACM (рис. 2). На изображениях хорошо видно, что микроструктуры мембран ПАН, ПАН+ОГ, ПАН+ИК-ПАН визуально похожи, в то время как для ПАН+НА- и ПАН+НТ-поверхность заметно отличается. Морфология поверхности мембраны ПАН+НА имеет заметно более выраженный рельеф. Отличия могут быть связаны с особенностями геометрии частиц и их распределением между поверхностью и объемом мембраны.

Измерения размера пор полученных мембран показали, что средний размер пор (MFP) снижался при добавлении углеродных частиц с 17,5 до 11,4–15,5 нм (табл. 3). По всей видимости присутствие наполнителя влияет на формирование полимерной матрицы во время фазового распада за счет появления гетерогенных центров нуклеации, ускоряя локальное разделение фаз между полимером и нерастворителем. С другой стороны, величина наибольшей поры (d_{\max}) при добавлении частиц увеличивалась на 26–37% (табл. 3), при этом максимальное увеличение величины d_{\max} достигается при добавлении НТ и ИК-ПАН, что, вероятно, связано с большим размером этих

Таблица 2. Состав формовочных растворов и параметры структуры полученных ПАН-мембран

Обозначение	Общая толщина мембран, мкм	Толщина скин-слоя, мкм
ПАН	113±2	3,8±0,8
ПАН+НА	83±3	6,9±1,7
ПАН+НТ	94,4±1,6	11,4±2,2
ПАН+ОГ	97,7±1,3	3,1±0,5
ПАН+ИК-ПАН	114,4±1,1	5,4±1,3

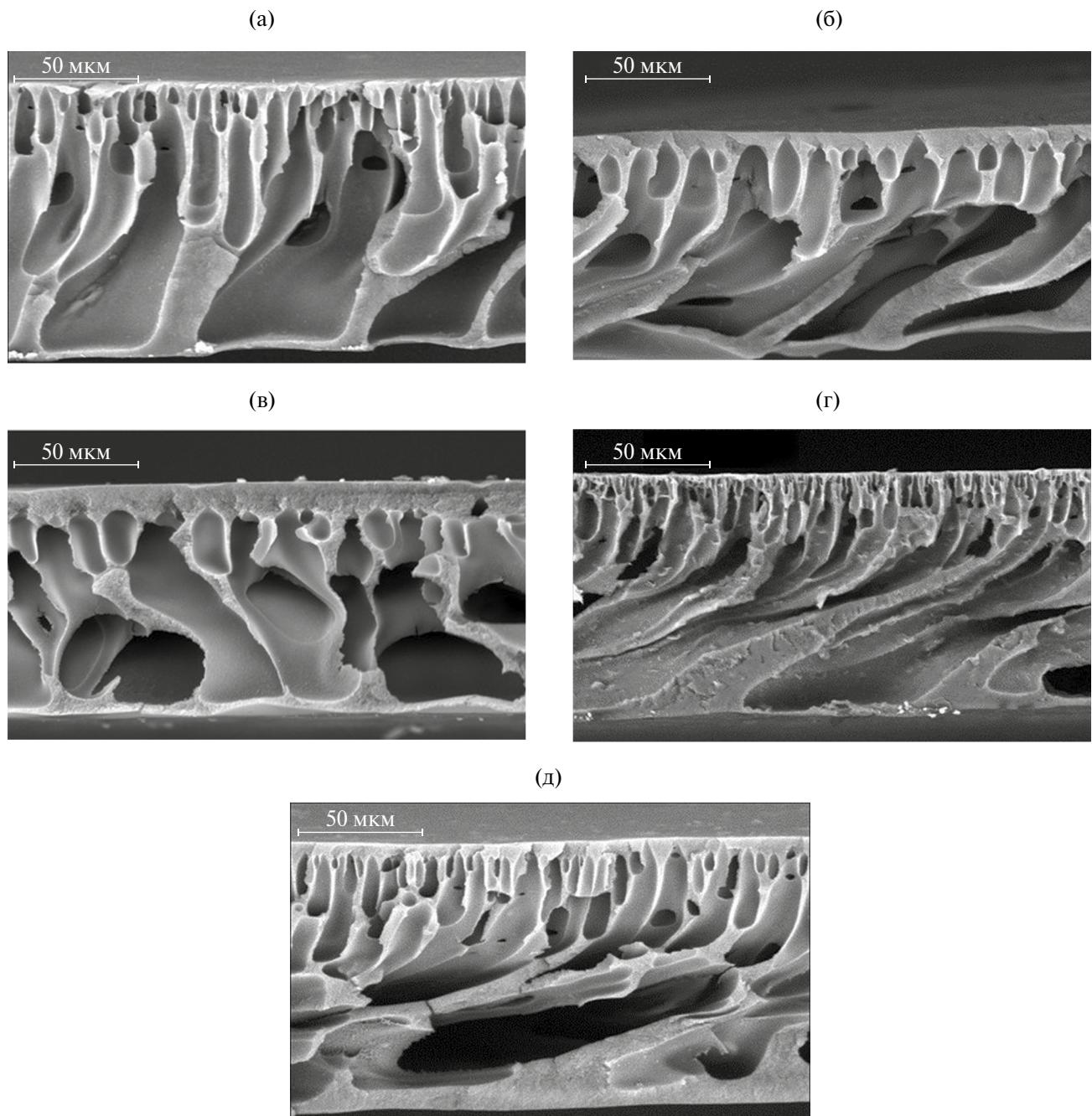


Рис. 1. СЭМ-изображения бокового скола исследуемых мембран: (а) — ПАН; (б) — ПАН+НА; (в) — ПАН+НТ; (г) — ПАН+ОГ; (д) — ПАН+ИК-ПАН.

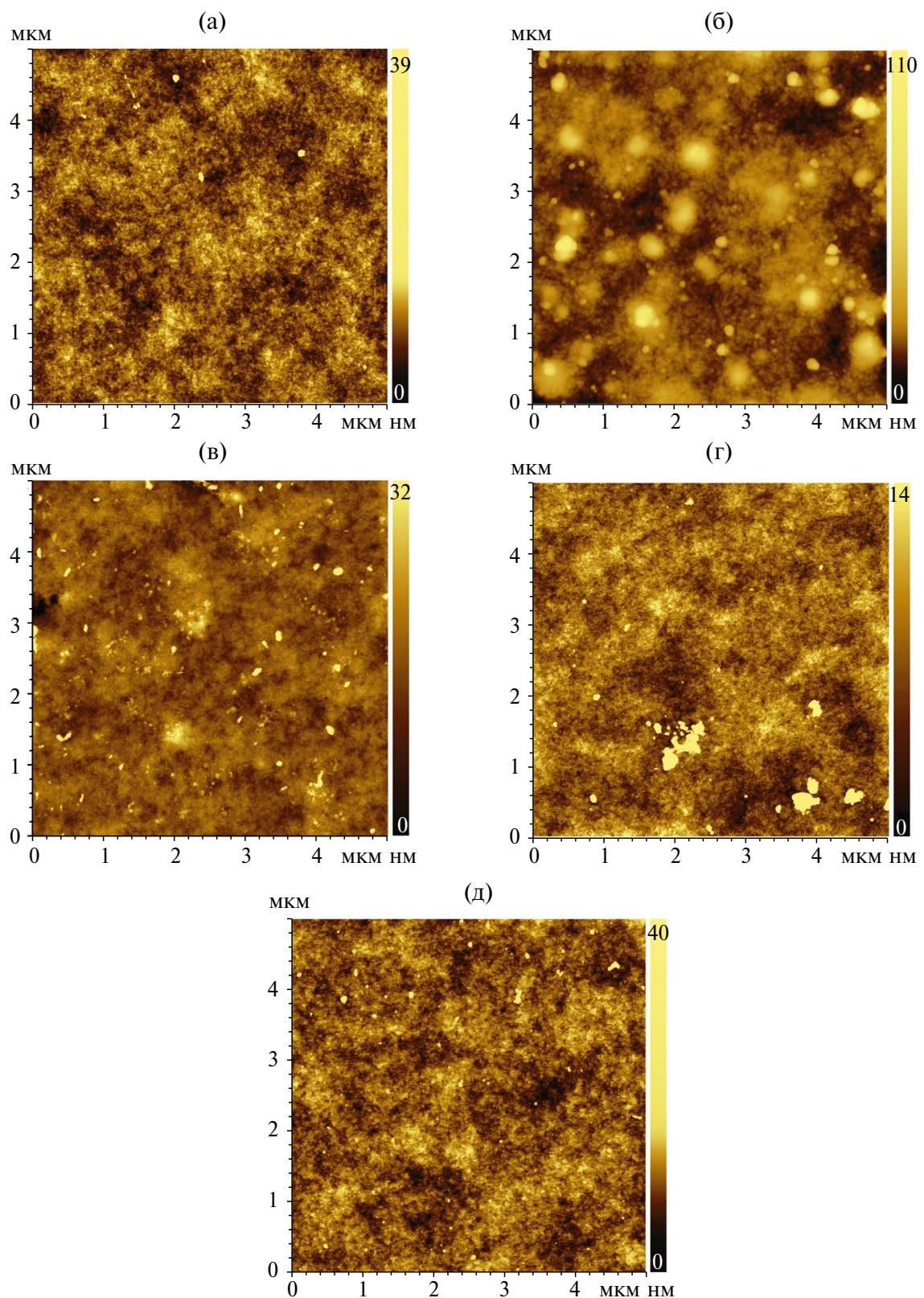


Рис. 2. Изображения, полученные с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ-изображения) поверхности мембран размером 5 мкм × 5 мкм: (а) — ПАН; (б) — ПАН+НА; (в) — ПАН+НТ; (г) — ПАН+ОГ; (д) — ПАН+ИК-ПАН.

Таблица 3. Изменение размера пор и фильтрационных характеристик ПАН-мембран, модифицированных различными типами углеродных частиц

Мембрана	Диаметр пор, нм		Проницаемость, кг/(м ² ·ч·атм)	
	MFP	d_{\max}	вода	толуол
ПАН	17,5±1,1	86±4	157±7	54±3
ПАН+НА	15,2±0,4	108±3	71±4	19,8±1,2
ПАН+НТ	15,5±0,3	118±5	70±5	13,6±0,9
ПАН+ОГ	14,8±0,4	116±3	96±6	16,7±1,2
ПАН+ИК-ПАН	11,4±0,6	118±5	102±8	22,1±1,3

частиц. Результаты порометрии показали отсутствие в мембранах значительных дефектов, а доля потока, проходящего через самые большие поры, была пренебрежимо мала, что важно для достижения высокой селективности.

Для полученных мембран были определены также проницаемости по воде и толуолу (табл. 3). Добавление углеродных частиц приводит к снижению проницаемости мембран на 35–55%

по воде и на 59–63% по толуолу с немодифицированной мембраной. Уменьшение проницаемости является следствием уменьшения размера пор. В то же время в случае добавления НА и НТ проницаемость снижалась сильнее, чем в случае более крупных частиц ИК-ПАН, хотя у последних размер пор был ниже. Данный эффект демонстрирует влияние диаметра наибольшей поры на фильтрационные характеристики полученных мембран.

Разделительную способность мембран оценивали при фильтрации модельных растворов нефти в толуоле с содержанием нефти 1, 10 и 100 г/л (рис. 3).

При увеличении концентрации нефти в растворе наблюдалось снижение проницаемости в начальный момент времени, при фильтрации раствора 10 г/л проницаемость уменьшалась на 67–80% по мере выхода на стационарный режим, а при концентрации 100 г/л — на 77–88%. При этом происходит повышение задерживающей способности исследуемых мембран по асфальтенам (табл. 4), что, вероятно, связано с ростом размеров ассоциатов асфальтенов при их

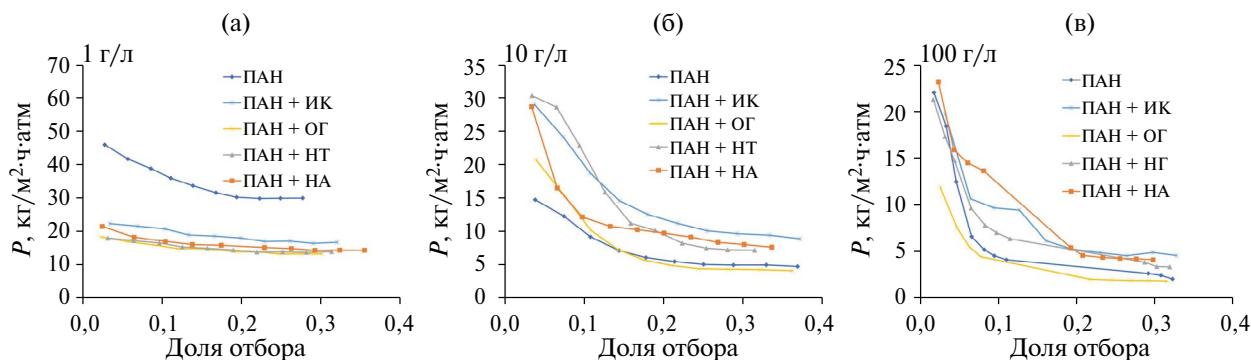


Рис. 3. Изменение проницаемости исследуемых мембран при фильтрации растворов нефти в толуоле от доли отбора с содержанием нефти: (а) — 1 г/л; (б) — 10 г/л; (в) — 100 г/л.

Таблица 4. Сравнение проницаемости и задерживающей способности исследуемых мембран при фильтрации растворов нефти различной концентрации

Мембрана	Проницаемость, кг/(м ² ·ч·атм)			Задерживание асфальтенов и смол, %		
	1 г/л	10 г/л	100 г/л	1 г/л	10 г/л	100 г/л
ПАН	30,0±1,5	4,9±0,3	2,5±0,2	31,3±1,7	66,3±3,9	99,4±0,5
ПАН+НА	16,9±0,9	9,9±0,6	4,9±0,4	42,1±2,4	84,3±3,7	99,9±0,3
ПАН+НТ	13,5±0,7	4,3±0,3	2,0±0,2	35,6±2,2	82,5±2,8	97,9±0,2
ПАН+ОГ	14,0±0,9	7,3±0,4	3,6±0,2	38,1±2,3	76,4±1,5	97,6±0,7
ПАН+ИК-ПАН	14,5±1,1	8,6±0,5	4,3±0,3	44,5±2,7	89,7±5,1	95,7±0,9

более высокой концентрации в растворе. При фильтрации раствора с концентрацией 1 г/л модифицированные мембранны не показывали значительного снижения проницаемости на протяжении всего периода фильтрации и демонстрировали низкие значения величины задерживания асфальтенов, что указывает на то, что при таких степенях разбавления свойства жидкости близки к толуолу, а содержащиеся в нефти асфальтены находятся в неассоциированном виде, благодаря чему могут свободно проходить через мембрану. Полученные результаты согласуются с данными предыдущих исследований, в которых также отмечалась тенденция увеличения задерживающей способности мембран с ростом содержания асфальтенов в исходной смеси [34, 71, 73].

Согласно данным табл. 3, в случае фильтрации раствора нефти 1 г/л добавление частиц снижает проницаемость мембранны с 30,0 до 13,5–16,9 кг/(м²·ч·бар) соответственно, что коррелирует с изменением проницаемостей по воде и толуолу (табл. 3). Однако при фильтрации более концентрированных растворов проницаемость модифицированных мембранны увеличивается по сравнению с исходной ПАН-мембранны: с 4,9 до 7,3–9,9 кг/(м²·ч·бар) для раствора 10 г/л и с 2,5 до 3,6–4,9 кг/(м²·ч·бар) для раствора 100 г/л. При этом в процессе фильтрации растворов нефти было установлено, что добавление углеродных компонентов приводит к увеличению задерживающей способности мембранны с 31,3% до 35,6–44,5% для раствора 1 г/л и с 66,3% до 76,4–89,7% для раствора 10 г/л. При фильтрации раствора 100 г/л задерживающая способность мембранны составляла более 95%, что указывает на высокую эффективность применения исследуемых ПАН-мембранны для баромембранного выделения асфальтенов и смол из нефти и нефтяных остатков.

Наибольшей проницаемостью обладала мембрана, модифицированная наноалмазами, в то время как самые низкие проницаемости демонстрировала мембрана, содержащая нанотрубки. Это связано с тем, что модификация ПАН-мембранны наноалмазами, оксидом графена и ИК-пиролизованным ПАН повышает гидрофильность их поверхности, что снижает адгезию асфальтенов и других полярных компонентов нефти как на поверхности мембранны, так и внутри пор. В результате уменьшается скорость загрязнения, что компенсирует первоначальное

снижение проницаемости, вызванное изменением морфологии мембранны. В то же время введение углеродных нанотрубок, обладающих выраженной гидрофобностью, увеличивает склонность мембранны к адсорбции асфальтенов и смол, что ускоряет закупорку пор и приводит к более интенсивному снижению проницаемости по сравнению с исходной мембранны.

Для определения углеводородного состава фильтруемой нефти и изменения состава в результате фильтрации использовали газохроматографический метод в сочетании с пламенно-ионизационным детектором (ГХ-ПИД). ГХ-ПИД — важный качественный метод, часто используемый в качестве первоначального инструмента скрининга для идентификации различных типов нефти и оценки степени выветривания.

Таблица 5 содержит данные по соотношению площадей пиков пристан и фитан к площадям соответствующих им линейных алканов, а также отношению исследуемых изопреноидов. Показано, что значения данных параметров в ретентате и пермеате после мембранныго разделения остаются неизменными в пределах погрешности, как и в работе [71]. Это исключает искажение состава легкой фракции, подтверждает эффективность мембранны в удалении асфальтенов и смол и способствует их долговременной стабильной работе.

Для оценки возможности реализации баромембранного разделения на исследуемых мембранных было проведено разделение модельной смеси, представляющей собой раствор парафинов C_{17} – C_{33} в толуоле. Для этого через исследуемые мембранны проводили фильтрацию модельного раствора парафинов.

Исходный раствор парафинов в толуоле и пробы, отобранные в различные моменты времени в ходе получения пермеата, были проанализированы с использованием метода газовой хроматографии с оценкой количества целевых компонентов методом добавки тетрадекана в качестве стандарта. На рис. 4 показан пример хроматограммы раствора до и после фильтрации через модифицированную мембранны ПАН+ОГ. Видно, что в результате баромембранного разделения происходит смещение молекулярно-массового распределения (ММР) через мембранны ПАН+ОГ в сторону более легких углеводородов.

Таблица 5. Соотношения площадей пиков изопреноидов и линейных алканов в растворе нефти 100 г/л, пермеате и ретентате

Мембрана	Образец	$S(\text{Pr})/S(\text{C}_{17}\text{H}_{36})$	$S(\text{Ph})/S(\text{C}_{18}\text{H}_{38})$	$S(\text{Pr})/S(\text{Ph})$
ПАН	Исходный раствор	$0,42 \pm 0,08$	$0,71 \pm 0,08$	$0,7 \pm 0,2$
	Пермеат	$0,49 \pm 0,01$	$0,69 \pm 0,04$	$0,86 \pm 0,02$
	Ретентат	$0,49 \pm 0,04$	$0,66 \pm 0,01$	$0,9 \pm 0,3$
ПАН+НА	Исходный раствор	$0,40 \pm 0,04$	$0,74 \pm 0,02$	$0,61 \pm 0,07$
	Пермеат	$0,43 \pm 0,05$	$0,76 \pm 0,02$	$0,62 \pm 0,06$
	Ретентат	$0,41 \pm 0,04$	$0,8 \pm 0,1$	$0,61 \pm 0,03$
ПАН+НТ	Исходный раствор	$0,49 \pm 0,03$	$0,67 \pm 0,02$	$0,84 \pm 0,06$
	Пермеат	$0,50 \pm 0,05$	$0,65 \pm 0,02$	$0,9 \pm 0,1$
	Ретентат	$0,52 \pm 0,01$	$0,63 \pm 0,03$	$0,91 \pm 0,05$
ПАН+ОГ	Исходный раствор	$0,47 \pm 0,03$	$0,65 \pm 0,06$	$0,9 \pm 0,1$
	Пермеат	$0,48 \pm 0,03$	$0,65 \pm 0,03$	$0,85 \pm 0,01$
	Ретентат	$0,48 \pm 0,03$	$0,63 \pm 0,03$	$0,9 \pm 0,1$
ПАН+ИК-ПАН	Исходный раствор	$0,41 \pm 0,04$	$0,70 \pm 0,1$	$0,7 \pm 0,1$
	Пермеат	$0,40 \pm 0,01$	$0,71 \pm 0,01$	$0,64 \pm 0,05$
	Ретентат	$0,44 \pm 0,06$	$0,72 \pm 0,02$	$0,7 \pm 0,1$

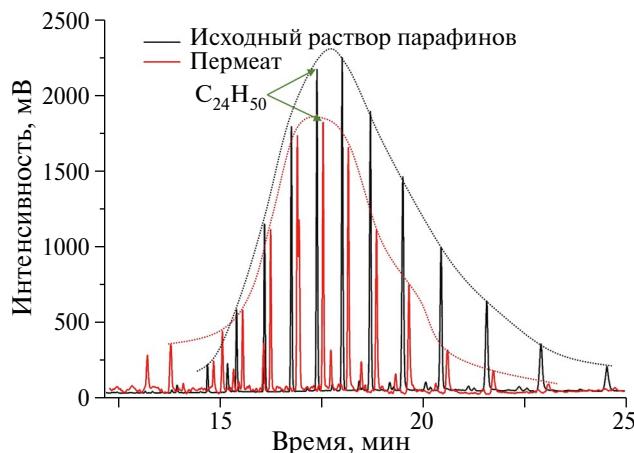


Рис. 4. Пример хроматограммы исходного раствора парафинов и пермеата, полученного при фильтрации через модифицированную мембрану ПАН+ОГ.

На основании полученных хроматограмм были рассчитаны концентрации парафинов в растворе до и после баромембранных разделений. Для каждого из индивидуальных парафинов в смеси был рассчитан коэффициент обогащения, представляющий собой отношение концентрации компонента в исходном растворе к концентрации его в пермеате; значения приведены на примере фильтрации модельного раствора

парафинов через модифицированную мембрану ПАН+ОГ и показаны в табл. 6.

В ходе газохроматографического анализа было установлено, что при фильтрации раствора парафинов $\text{C}_{17}-\text{C}_{33}$ в толуоле через мембранны наблюдается смещение ММР-смеси в сторону более легких углеводородов. Для $\text{C}_{17}\text{H}_{36}-\text{C}_{25}\text{H}_{52}$ коэффициенты обогащения превышают 1, тогда как для более тяжелых алканов ($\text{C}_{26}\text{H}_{54}$ и выше) коэффициенты снижаются ниже 1, что указывает на их преимущественную задержку мембраной. Обогащение пермеата легкими углеводородами и высокое задерживание тяжелых компонентов свидетельствуют о возможности баромембранных фракционирования легкой фракции нефти в пермеате и концентрирования тяжелой фракции, в том числе смол и асфальтенов, в ретентате с помощью ультрафильтрационных ПАН-мембран. Оценка изменения состава смеси при фильтрации через другие исследуемые мембранны также подтвердила данное утверждение.

С целью оценки воздействия модификации ПАН-мембран углеродными частицами на их склонность к засорению были рассчитаны параметры засорения, значения которых представлены в табл. 7.

Таблица 6. Оценка изменения состава смеси по парафинам после фильтрации через мембрану ПАН+ОГ

Углеводород	Концентрация в исходном растворе, мг/г	Концентрация в пермеате, мг/г	Коэффициент обогащения
C ₁₇ H ₃₆	0,044±0,006	0,13±0,01	3,02±0,06
C ₁₈ H ₃₈	0,048±0,05	0,119±0,004	2,47±0,02
C ₁₉ H ₄₀	0,19±0,04	0,286±0,006	1,50±0,05
C ₂₀ H ₄₂	0,64±0,09	0,95±0,02	1,49±0,03
C ₂₁ H ₄₄	1,8±0,3	2,46±0,07	1,34±0,04
C ₂₂ H ₄₆	3,7±0,6	5,08±0,05	1,36±0,03
C ₂₃ H ₄₈	6,1±1,0	8,1±0,3	1,32±0,03
C ₂₄ H ₅₀	7±1	9,6±0,5	1,32±0,03
C ₂₅ H ₅₂	8±1	9±2	1,13±0,05
C ₂₆ H ₅₄	8±1	8±2	1,01±0,08
C ₂₇ H ₅₆	7±1	6±2	0,8±0,2
C ₂₈ H ₅₈	4,5±0,6	3±2	0,6±0,2
C ₂₉ H ₆₀	3,2±0,4	1,7±0,8	0,6±0,1
C ₃₀ H ₆₂	1,8±0,2	1,0±0,2	0,55±0,04
C ₃₁ H ₆₄	0,93±0,12	0,8±0,7	0,8±0,7
C ₃₂ H ₆₆	0,50±0,12	0,6±0,7	1±2
C ₃₃ H ₆₈	0,22±0,06	0,3±0,4	1±3

Таблица 7. Параметры засорения исследуемых ПАН-мембран при фильтрации растворов нефти в толуоле

Параметры засорения	Раствор	ПАН	ПАН+НА	ПАН+НТ	ПАН+ОГ	ПАН+ИК-ПАН
TFR	1 г/л	46±2	18,9±0,6	8,6±0,5	21,4±0,7	38,3±1,8
	10 г/л	91±3	53±5	55±3	59±2	63±2
	100 г/л	96±5	76±4	87±4	80±4	82±3
RFR	1 г/л	44±2	17,2±0,5	2,7±0,1	9,5±0,4	18,7±1,3
	10 г/л	87±2	49±3	46,3±1,3	15,0±0,9	11,9±0,5
	100 г/л	79±4	66±3	29,2±1,6	11,3±0,5	6,5±0,3
IFR	1 г/л	2,0±0,1	1,7±0,2	5,9±0,4	11,5±0,6	19,6±0,8
	10 г/л	3,9±0,2	4,0±0,3	8,7±0,5	44±2	51±3
	100 г/л	16,5±0,7	10,7±0,3	58±3	68±3	75±2
FRR	1 г/л	98±6	98±7	94±4	88±5	80±3
	10 г/л	96±5	96±3	91±5	56±3	49±2
	100 г/л	84±5	89±5	43±2	31,6±1,2	24,8±0,8

Как видно из табл. 3 и 6, поток пермеата снижался с увеличением концентрации нефти для всех мембран, что подтверждается ростом параметра общего засорения (TFR) при концентрировании раствора. При этом у модифицированных мембран общее засорение для каждого фильтруемого растворения ниже, чем у исходной ПАН-мембраны. Более того, модификация ПАН-мембран наноалмазами обеспечивает наилучшую устойчивость к загрязнению при фильтрации концентрированных растворов нефти в толуоле. При концентрации нефти 100 г/л мембрана ПАН+НА демонстрирует наименьшее необратимое засорение (IFR = 10,7%) и наибольшую степень восстановления потока (FRR = 89%), превосходя как исходную ПАН-мембрану, так и другие модифицированные аналоги. В то же время модификация оксидом графена и ИК-ПАН приводит к резкому росту необратимого загрязнения и снижению FRR до 25–32% при фильтрации раствора 100 г/л, что указывает на высокую склонность к необратимой закупорке пор внутри мембран. Мембрана с нанотрубками показывает промежуточные характеристики при средних концентрациях, однако при 100 г/л ее FRR падает до 43% из-за значительного увеличения IFR.

Таким образом добавление углеродных частиц в ПАН-мембранны в 1,5–2 раза увеличивает проницаемость мембран при разделении растворов нефти. Кроме того, при добавлении наноалмазов происходит существенное снижение как общего засорения, так и необратимого засорения, что свидетельствует о том, что данный тип частиц позволяет снизить адсорбцию асфальтенов к поверхности мембранны.

Была исследована степень очистки (η_c) мембран прямой промывкой толуолом (рис. 5). Мембранны ПАН и ПАН+НА показали эффективность прямой промывки после фильтрации растворов нефти в толуоле, равные 82–96% и 86–91% соответственно. Это указывает на меньшую адсорбцию нефтяных загрязнений на поверхности мембранны и внутри пор.

Представленные результаты свидетельствуют о том, что наиболее перспективной углеродной добавкой для модификации ПАН-мембранны являются наноалмазы. Мембрана ПАН+НА продемонстрировала не только повышенную проницаемость при фильтрации растворов нефти в толуоле с концентрациями 10 и 100 г/л,

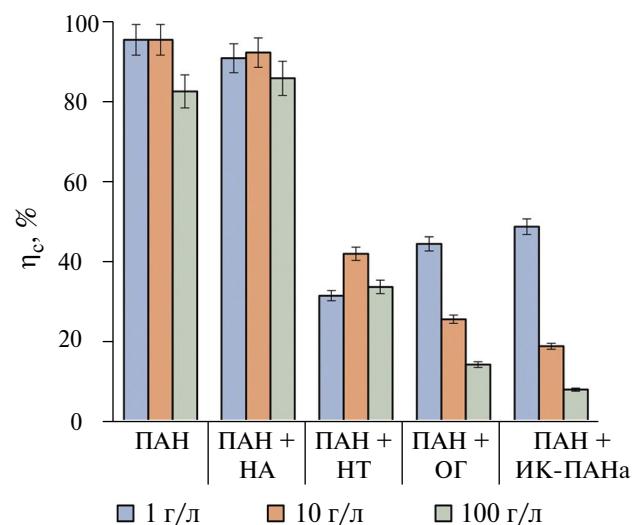


Рис. 5. Степень очистки исследуемых мембран при фильтрации растворов 1, 10 и 100 г/л нефти в толуоле.

но и наилучшую устойчивость к загрязнению тяжелыми компонентами нефти, что делает наноалмазы наиболее эффективным модификатором ПАН-мембран для баромембранныго концентрирования тяжелых нефтяных остатков из нефти и нефтепродуктов.

Таким образом, в данной работе проведена оценка эффективности модификации ультрафильтрационных ПАН-мембран различными углеродными частицами (nanoалмазами, углеродными нанотрубками, оксидом графена и активированным углем) для их применения в процессе баромембранныго выделения тяжелых соединений, таких как асфальтены и смолы, из нефти и нефтепродуктов. Показано, что модификация мембран приводит к изменению морфологии их поверхности, толщины скин-слоя и размера пор, что напрямую влияет на разделительные свойства и устойчивость к засорению. Фильтрация разбавленных нефтяных растворов (10 и 100 г/л) показала, что модификация ПАН-мембран наноалмазами, оксидом графена и ИК-ПАН способствует повышению их проницаемости относительно исходной ПАН-мембраны, что обусловлено снижением адгезии асфальтенов и других полярных компонентов как на поверхности, так и в порах мембранны. При фильтрации раствора 100 г/л задерживающая способность исходной и модифицированных ПАН-мембран составляла более 95%, что указывает на высокий потенциал для исследуемых ультрафильтрационных мембран для выделения

тяжелых нефтяных остатков из нефти и нефтепродуктов. Наиболее оптимальный эффект модификации наблюдался для мембранны, полученной с добавлением наноалмазов, которая продемонстрировала наилучшую устойчивость к необратимому загрязнению и высокую степень восстановления потока (FRR = 89% при 100 г/л). Для оценки возможности реализации баромембранных фракционирования на исследуемых мембранных было проведено разделение модельной смеси парафинов C_{17} – C_{33} в толуоле и определены концентрации каждого углеводорода в исходном растворе и пермеате по данным газохроматографического анализа. Оценка концентраций алканов до и после ультрафильтрации через ПАН-мембранны подтвердила селективность исследуемых мембранны по отношению к углеводородам: пермеат обогащается более легкими фракциями (C_{17} – C_{25}), в то время как тяжелые алканы, смолы и асфальтены преимущественно задерживаются. Отсутствие значимых изменений в соотношениях биомаркеров нефти (пристан и фитан) к соответствующим им *n*-акланам в ретентате и пермеате указывает на то, что поверхность мембранны не подвергается модификации тяжелыми компонентами нефти, что подтверждает перспективность данных мембранны для селективного удаления асфальтенов при сохранении ценной фракции.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследования выполнены при финансовой поддержке в рамках государственного задания ИНХС РАН.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии» ИНХС РАН. Авторы выражают благодарность за предоставленные образцы углеродных частиц сотрудникам следующих организаций: М.Н. Ефимову и Д.Г. Муратову (Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН), Ю.С. Ерёмину (Национальный исследовательский ядерный университета «МИФИ») и С.А. Баскакову (Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Небесская Александра Павловна, м.н.с., ORCID: <https://orcid.org/0009-0006-7470-079X>

Шворобей Юлия Вадимовна, ст. лаб., ORCID: <https://orcid.org/0009-0006-8813-0142>

Балынин Алексей Викторович, м.н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4764-8643>

Канатьева Анастасия Юрьевна, к.х.н., в.н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1633-0197>

Юшкин Алексей Александрович, к.х.н., с.н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0118-1515>

Волков Алексей Владимирович, д.х.н., г.н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4524-4597>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Pham P.T.H., Pham C.Q., Dam T.-T., Nguyen Q.-A., Nguyen T.M.* A comprehensive review of catalyst deactivation and regeneration in heavy oil hydro-processing // Fuel Process. Technol. 2025. V. 267. ID 108170. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2024.108170>
2. *Han J., Forman G.S., Elgowainy A., Cai H., Wang M., DiVita V.B.* A comparative assessment of resource efficiency in petroleum refining // Fuel. 2015. V. 157. P. 292–298. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.03.038>
3. *Sholl D.S., Lively R.P.* Seven chemical separations to change the world // Nature. 2016. V. 532. № 7600. P. 435–437. <https://doi.org/10.1038/532435a>
4. *Небесская А.П., Балынин А.В., Юшкин А.А., Маркелов А.В., Волков В.В.* Ультрафильтрационное разделение нефти и отработанных масел // Мембранные технологии. 2024. Т. 14. № 5. С. 422–430. <https://doi.org/10.31857/S2218117224050073>
[Nebesskaya A.P., Balynin A.V., Yushkin A.A., Markelov A.V., Volkov V.V. Ultrafiltration separation of crude oil and waste oil // Membr. Technol. 2024. V. 6. P. 350–356. [https://doi.org/10.1134/S2517751624600821\]](https://doi.org/10.1134/S2517751624600821)

5. *Marafi A., Albazzaz H., Rana M.S.* Hydroprocessing of heavy residual oil: Opportunities and challenges // *Catal. Today.* 2019. V. 329. P. 125–134.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.10.067>
6. *Ganeeva Y.M., Yusupova T.N., Romanov G.V.* Asphaltene nano-aggregates: structure, phase transitions and effect on petroleum systems // *Russ. Chem. Rev.* 2011. V. 80. № 10. ID 993.
<https://doi.org/10.1070/RC2011v080n10ABEH004174>
7. *Ali S.I., Lalji S.M., Haneef J., Ahsan U., Tariq S.M., Tirmizi S.T., Shamim R.* Critical analysis of different techniques used to screen asphaltene stability in crude oils // *Fuel.* 2021. V. 299. ID 120874.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.120874>
8. *Hassanzadeh M., Abdouss M.* A comprehensive review on the significant tools of asphaltene investigation. Analysis and characterization techniques and computational methods // *J. Pet. Sci. Eng.* 2022. V. 208. Pt. D. 109611.
<https://doi.org/10.1016/j.petrol.2021.109611>
9. *Ramirez-Corredores M.M.* Asphaltenes. The Science and Technology of Unconventional Oils: Finding Refining Opportunities. In: *The Science and Technology of Unconventional Oils*. Academic Press, 2017. P. 41–222.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-801225-3.00002-4>
10. *Mohammed I., Mahmoud M., Al Shehri D., El-Husseini A., Alade O.* Asphaltene precipitation and deposition: A critical review // *J. Pet. Sci. Eng.* 2021. V. 197. ID 107956.
<https://doi.org/10.1016/j.petrol.2020.107956>
11. *Al-Marshed A., Hart A., Leeke G., Greaves M., Wood J.* Optimization of heavy oil upgrading using dispersed nanoparticulate iron oxide as a catalyst // *Energy Fuels.* 2015. V. 29. № 10. P. 6306–6316.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b01451>
12. *Ancheyta J., Betancourt G., Centeno G., Marroquín G., Alonso F., Garcíafigueroa E.* Catalyst deactivation during hydroprocessing of maya heavy crude oil. 1. Evaluation at constant operating conditions // *Energy Fuels.* 2002. V. 16. № 6. P. 1438–1443.
<https://doi.org/10.1021/ef020045g>
13. *Furimsky E., Massoth F.E.* Deactivation of hydroprocessing catalysts // *Catal. Today.* 1999. V. 52. № 4. P. 381–495.
[https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00096-6](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00096-6)
14. *Maity S.K., Blanco E., Ancheyta J., Alonso F., Fukuyama H.* Early stage deactivation of heavy crude oil hydroprocessing catalysts // *Fuel.* 2012. V. 100. P. 17–23.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.11.017>
15. *Fadeeva N.P., Volkova I.R., Kharchenko I.A., Elsuf'ev E.V., Fomenko E.V., Akimochkina G.V., Afanasova K.A., Nemtsev I.V., Tarasova L.S., Yushkin A.A., Nebesskaya A.P., Prozorovich V.G., Ivanets A.I., Ryzhkov I.I.* Development of composite ultrafiltration membrane from fly ash microspheres and alumina nanofibers for efficient dye removal from aqueous solutions // *Ceramics International.* 2024. V. 50. № 24. Pt. A. P. 52890–52903.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.10.141>
16. *Lyadov A.S., Kochubeev A.A., Nebesskaya A.P.* Regeneration of Waste motor oils using membranes (A Review) // *Petrol. Chemistry.* 2025. V. 65. № 1. P. 3–9.
<https://doi.org/10.1134/S0965544124080139>
17. *Sánchez-Arévalo C.M., Vincent-Vela M.C., Luján-Facundo M.-J., Álvarez-Blanco S.* Ultrafiltration with organic solvents: A review on achieved results, membrane materials and challenges to face // *Process Safety and Environmental Protection.* 2023. V. 177. P. 118–137.
<https://doi.org/10.1016/j.psep.2023.06.073>
18. *Kutowy O., Guerin P., Tweddle T., Woods J.* Use of membranes for oil upgrading // *Proc. 35th Can. Chem. Eng. Conf.* 1985. V. 1. ID 241.
19. *Kutowy O., Tweddle T.A., Hazlett J.D.* Method for the molecular filtration of predominantly aliphatic hydrocarbon liquids // Patent US № 4814088A. Опубл. 21.03.1989.
20. *Magomedov R.N., Pripakhaylo A.V., Maryutina T.A., Shamsullin A.I., Ainullov T.S.* Role of Solvent deasphalting in the modern oil refining practice and trends in the process development // *Russ. J. Appl. Chem.* 2019. V. 92. № 12. P. 1634–1648.
<https://doi.org/10.1134/S1070427219120036>
21. *Chisca S., Musteata V.-E., Zhang W., Vasylevskyi S., Falca G., Abou-Hamad E., Emwas A.-H., Altunkaya M., Nunes S.P.* Polytriazole membranes with ultrathin tunable selective layer for crude oil fractionation // *Science.* 2022. V. 376. № 6597. P. 1105–1110.
<https://doi.org/10.1126/science.abm7686>
22. *Duong A., Chattopadhyaya G., Kwok W.Y., Smith K.J.* An experimental study of heavy oil ultrafiltration using ceramic membranes // *Fuel.* 1997. V. 76. № 9. P. 821–828.
[https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(97\)00074-4](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(97)00074-4)
23. *Arod J., Bartoli B., Bergez P., Biedermann J., Caminade P., Martinet J.M., Maurin J., Rossarie J.* Process for the treatment of a hydrocarbon charge by high temperature ultrafiltration // Patent US № 4411790A. Опубл. 25.10.1983.
24. *Odueyungbo S.A.* Optimizing solid/liquid separation with solvent addition // Patent US № 20100163499A1. Опубл. 01.07.2010.

25. *Osterhuber E.J.* Patent US № 4797200A. Upgrading heavy oils by solvent dissolution and ultrafiltration/ Опубл. 10.01.1989.
26. *Barbier J., Marques J., Caumette G., Merdrignac I., Bouyssiere B., Lobinski R., Lienemann C.-P.* Monitoring the behaviour and fate of nickel and vanadium complexes during vacuum residue hydrotreatment and fraction separation // *Fuel Process. Technol.* 2014. V. 119. P. 185–189.
<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2013.11.004>
27. *Scharnagl N., Buschatz H.* Polyacrylonitrile (PAN) membranes for ultra- and microfiltration // *Desalination*. 2001. V. 139. № 1. P. 191–198.
[https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(01\)00310-1](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(01)00310-1)
28. *Lohokare H., Bhole Y., Taralkar S., Kharul U.* Poly(acrylonitrile) based ultrafiltration membranes: Optimization of preparation parameters // *Desalination*. 2011. V. 282. P. 46–53.
<https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.04.009>
29. *Klaysom C., Hermans S., Gahlaut A., Van Craenenbroeck S., Vankelecom I.F.J.* Polyamide/Polyacrylonitrile (PA/PAN) thin film composite osmosis membranes: Film optimization, characterization and performance evaluation // *J. Membr. Sci.* 2013. V. 445. P. 25–33.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.05.037>
30. *Юшкін А.А., Балынін А.В., Некаев А.И., Волков А.В.* Разделение асфальтенов типа «архипелаг» и «континент» на ультрафильтрационных мембранах // *Мембранные и мембранные технологии*. 2021. Т. 11. № 2. С. 155–162.
<https://doi.org/10.1134/S2218117221020097>
[*Yushkin A.A., Balynin A.V., Nekhaev A.I., Volkov A.V.* Separation of archipelago- and continent-type asphaltenes on ultrafiltration membran // *Membr. Technol.* 2021. V. 3. P. 139–145.
[https://doi.org/10.1134/S2517751621020098\]](https://doi.org/10.1134/S2517751621020098)
31. *Nebesskaya A., Kanateva A., Borisov R., Yushkin A., Volkov V., Volkov A.* Polyacrylonitrile ultrafiltration membrane for separation of used engine oil // *Polymers*. 2024. V. 16. № 20. ID 2910.
<https://doi.org/10.3390/polym16202910>
32. *Marbelia L., Mulier M., Vandamme D., Muylaert K., Szymczyk A., Vankelecom I.F.J.* Polyacrylonitrile membranes for microalgae filtration: Influence of porosity, surface charge and microalgae species on membrane fouling // *Algal Res.* 2016. V. 19. P. 128–137.
<https://doi.org/10.1016/j.algal.2016.08.004>
33. *Kammakakam I., Lai Z.* Next-generation ultrafiltration membranes: A review of material design, properties, recent progress, and challenges // *Chemosphere*. 2023. V. 316. ID 137669.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.137669>
34. *Юшкін А.А., Балынін А.В., Небесская А.П., Ефимов М.Н., Муратов Д.Г., Карпачева Г.П.* Деасфальтизация нефти с использованием ультрафильтрационных ПАН мембран // *Мембранные и мембранные технологии*. 2023. Т. 13. № 6. С. 521–534.
<https://doi.org/10.31857/S2218117223060093>
- [*Yushkin A.A., Balynin A.V., Nebesskaya A.P., Efimov M.N., Muratov D.G., Karpacheva G.P.* Oil De-asphalting Using Ultrafiltration PAN Membranes // *Membr. Technol.* 2023. V. 5. P. 454–466.
[https://doi.org/10.1134/S2517751623060094\]](https://doi.org/10.1134/S2517751623060094)
35. *Юшкін А.А., Балынін А.В., Ефимов М.Н., Муратов Д.Г., Карпачева Г.П., Волков А.В.* Формование многослойных мембран из одного полимера с использованием обработки ИК-излучением // *Мембранные и мембранные технологии*. 2022. Т. 12. № 4. С. 286–293.
<https://doi.org/10.31857/S2218117222040113>
36. *Miller D.J., Dreyer D.R., Bielawski C.W., Paul D.R., Freeman B.D.* Surface modification of water purification membranes // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2017. V. 56. № 17. P. 4662–4711.
<https://doi.org/10.1002/anie.201601509>
37. *Rana D., Matsuura T.* Surface Modifications for Anti-fouling Membranes // *Chem. Rev.* 2010. V. 110. № 4. P. 2448–2471.
<https://doi.org/10.1021/cr800208y>
38. *Yang X., Zhang B., Liu Z., Deng B., Yu M., Li L., Jiang H., Li J.* Preparation of the antifouling microfiltration membranes from poly(N, N-dimethylacrylamide) grafted poly(vinylidene fluoride) (PVDF) powder // *J. Mater. Chem.* 2011. V. 21. № 32. P. 11908–11915.
<https://doi.org/10.1039/C1JM11348H>
39. *Cheng B., Li Z., Li Q., Ju J., Kang W., Naebe M.* Development of smart poly(vinylidene fluoride)-graft-poly(acrylic acid) tree-like nanofiber membrane for pH-responsive oil/water separation // *J. Membr. Sci.* 2017. V. 534. P. 1–8.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.03.053>
40. *Li Y., Huang S., Zhou S., Fane A.G., Zhang Y., Zhao S.* Enhancing water permeability and fouling resistance of polyvinylidene fluoride membranes with carboxylated nanodiamonds // *J. Membr. Sci.* 2018. V. 556. P. 154–163.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.04.004>
41. *Ismail N.H., Salleh W.N.W., Ismail A.F., Hasbullah H., Yusof N., Aziz F., Jaafar J.* Hydrophilic polymer-based membrane for oily wastewater treatment: A review // *Sep. Purif. Technol.* 2020. V. 233. ID 116007.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116007>
42. *Ong C.S., Goh P.S., Lau W.J., Misdan N., Ismail A.F.* Nanomaterials for biofouling and scaling mitigation of thin film composite membrane: A review // *Desalination*. 2016. V. 393. P. 2–15.
<https://doi.org/10.1016/j.desal.2016.01.007>

43. Grushevenko E., Balynin A., Ashimov R., Sokolov S., Legkov S., Bondarenko G., Borisov I., Sadeghi M., Bazhenov S., Volkov A. Hydrophobic ag-containing polyoctylmethylsiloxane-based membranes for ethylene/ethane separation in gas-liquid membrane contactor // *Polymers*. 2022. V. 14. № 8. ID 1625. <https://doi.org/10.3390/polym14081625>
44. Yu D.-G., Teng M.-Y., Chou W.-L., Yang M.-C. Characterization and inhibitory effect of antibacterial PAN-based hollow fiber loaded with silver nitrate // *J. Membr. Sci.* 2003. V. 225. № 1–2. P. 115–123. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2003.08.010>
45. Qiu J.-H., Zhang Y.-W., Zhang Y.-T., Zhang H.-Q., Liu J.-D. Synthesis and antibacterial activity of copper-immobilized membrane comprising grafted poly(4-vinylpyridine) chains // *J. Colloid Interface Sci.* 2011. V. 354. № 1. P. 152–159. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.09.090>
46. Li X., Fang X., Pang R., Li J., Sun X., Shen J., Han W., Wang L. Self-assembly of TiO_2 nanoparticles around the pores of PES ultrafiltration membrane for mitigating organic fouling // *J. Membr. Sci.* 2014. V. 467. P. 226–235. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.05.036>
47. Younas H., Bai H., Shao J., Han Q., Ling Y., He Y. Super-hydrophilic and fouling resistant PVDF ultrafiltration membranes based on a facile prefabricated surface // *J. Membr. Sci.* 2017. V. 541. P. 529–540. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.07.035>
48. Arthanareeswaran G., Sriyamuna Devi T.K., Raajenthiren M. Effect of silica particles on cellulose acetate blend ultrafiltration membranes. Part I // *Sep. Purif. Technol.* 2008. V. 64. № 1. P. 38–47. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2008.08.010>
49. Zhang X., Fang X., Li J., Pan S., Sun X., Shen J., Han W., Wang L., Zhao S. Developing new adsorptive membrane by modification of support layer with iron oxide microspheres for arsenic removal // *J. Colloid Interface Sci.* 2018. V. 514. P. 760–768. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.01.002>
50. Bao C., Yuan H., Huang F., Shi J., Hao R., Zhang Y., Chen X., Lu J. Self-assembled sandwich-like SA–GO/PAN membranes with high-performance for pervaporative desalination of salt solutions // *Iran. Polym. J.* 2023. V. 32. № 10. P. 1291–1306. <https://doi.org/10.1007/s13726-023-01202-8>
51. Ayyaru S., Ahn Y.-H. Application of sulfonic acid group functionalized graphene oxide to improve hydrophilicity, permeability, and antifouling of PVDF nanocomposite ultrafiltration membranes // *J. Membr. Sci.* 2017. V. 525. P. 210–219. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.10.048>
52. Dmitrenko M.E., Penkova A.V., Missyul A.B., Kuzminova A.I., Markelov D.A., Ermakov S.S., Roizard D. Development and investigation of mixed-matrix PVA–fullerenol membranes for acetic acid dehydration by pervaporation // *Sep. Purif. Technol.* 2017. V. 187. P. 285–293. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.06.061>
53. Penkova A.V., Dmitrenko M.E., Ermakov S.S., Toikka A.M., Roizard D. Novel green PVA-fullerenol mixed matrix supported membranes for separating water-THF mixtures by pervaporation // *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2018. V. 25. № 21. P. 20354–20362. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-9063-9>
54. Eremin Y., Grekhov A., Belogorlov A. Percolation effects in mixed matrix membranes with embedded carbon nanotubes // *Membranes*. 2022. V. 12. № 11. ID 1100. <https://doi.org/10.3390/membranes12111100>
55. Sacco L.N., Vollebregt S. Overview of engineering carbon nanomaterials such as carbon nanotubes (CNTs), carbon nanofibers (CNFs), graphene and nanodiamonds and other carbon allotropes inside porous anodic alumina (PAA) templates // *Nanomaterials*. 2023. V. 13. № 2. ID 260. <https://doi.org/10.3390/nano13020260>
56. Liu Q., Huang S., Zhang Y., Zhao S. Comparing the antifouling effects of activated carbon and TiO_2 in ultrafiltration membrane development // *J. Colloid Interface Sci.* 2018. V. 515. P. 109–118. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.01.026>
57. Pulyalina A.Yu., Tyan N.S., Faykov I.I., Polotskaya G.A., Rostovtseva V.A. Transport Properties of Ultrafiltration Membranes Based on Copolyimide/Nanodiamonds Composites // *Membr. Membr. Technol.* 2022. V. 4. № 5. P. 328–335. <https://doi.org/10.1134/S2517751622050092>
58. Abbasi T., Bayati B., Ghamartale A., Rezaei H. Nanoparticle-mediated control of asphaltene aggregation in oil reservoirs: Insights and implications // *J. Mol. Liq.* 2025. V. 423. ID 126975. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2025.126975>
59. Taha S.M., Manshad A.K. State of asphaltene in crude oil and application of nano-chemicals for aggregation inhibition: A comprehensive review // *Fuel*. 2025. V. 393. ID 135004. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2025.135004>
60. Mahmoudi Alemi F., Mohammadi S., Mousavi-Dehghani S.A., Rashidi A., Hosseinpour N., Seif A. Experimental and DFT studies on the effect of carbon nanoparticles on asphaltene precipitation and aggregation phenomena // *Chem. Eng. J.* 2021. V. 422. ID 130030. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.130030>
61. Shulga Y.M., Baskakov S.A., Smirnov V.A., Shulga N.Y., Belyay K.G., Gutsev G.L. Graphene oxide films as separators of polyaniline-based supercapacitors // *J. Power Sources*. 2014. V. 245. P. 33–36. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.06.094>

62. *Mironova E.Yu., Ermilova M.M., Efimov M.N., Zemtsov L.M., Orekhova N.V., Karpacheva G.P., Bondarenko G.N., Zhilyaeva N.A., Muraviev D.N., Yaroslavtsev A.B.* Detonation nanodiamonds as catalysts of steam reforming of ethanol // Russ. Chem. Bull. 2013. V. 62. № 11. P. 2317–2321.
<https://doi.org/10.1007/s11172-013-0336-2>
63. *Грехов А.М., Еремин Ю.С.* Влияние концентрации углеродных нанотрубок в хлороформе на кинетику их агломерации седиментации // Российские нанотехнологии. 2015. Т. 10. № 7–8. С. 15–20.
64. *Efimov M.N., Vasilev A.A., Muratov D.G., Baranchikov A.E., Karpacheva G.P.* IR radiation assisted preparation of KOH-activated polymer-derived carbon for methylene blue adsorption // J. Environ. Chem. Eng. 2019. V. 7. № 6. ID 103514.
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103514>
65. *Nap R., Szleifer I.* Control of carbon nanotube–surface interactions: the role of grafted polymers // Langmuir. 2005. V. 21. № 26. P. 12072–12075.
<https://doi.org/10.1021/la051601c>
66. *Shvartzman-Cohen R., Nativ-Roth E., Baskaran E., Levi-Kalisman Y., Szleifer I., Yerushalmi-Rozen R.* Selective dispersion of single-walled carbon nanotubes in the presence of polymers: the role of molecular and colloidal length scales // J. Am. Chem. Soc. 2004. V. 126. № 45. P. 14850–14857.
<https://doi.org/10.1021/ja046377c>
67. *Szleifer I., Yerushalmi-Rozen R.* Polymers and carbon nanotubes—dimensionality, interactions and nanotechnology // Polymer. 2005. V. 46. № 19. P. 7803–7818.
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.05.104>
68. *Kovářík T., Bělský P., Rieger D., Ilavský J., Jandová V., Maas M., Šutta P., Pola M., Medlín R.* Particle size analysis and characterization of nanodiamond dispersions in water and dimethylformamide by various scattering and diffraction methods // J. Nanopart. Res. 2020. V. 22. № 2. ID 34.
<https://doi.org/10.1007/s11051-020-4755-3>
69. *Yushkin A., Basko A., Balynin A., Efimov M., Lebedeva T., Ilyasova A., Pochivalov K., Volkov A.* Effect of acetone as co-solvent on fabrication of polyacrylonitrile ultrafiltration membranes by non-solvent induced phase separation // Polymers. 2022. V. 14. № 21. ID 4603.
<https://doi.org/10.3390/polym14214603>
70. Российский федеральный геологический фонд: официальный сайт. М. URL: <http://www.rfgf.ru>.
71. *Небесская А.П., Шворобей Ю.В., Балынин А.В., Канатьева А.Ю., Юшкін А.А.* Деасфальтизация нефти с использованием полиакрилонитриловых мембран, полученных из растворов с этилацетатом // Нефтехимия. 2025. Т. 65. № 1. С. 55–66.
<https://doi.org/10.31857/S0028242125010057>
72. *Saini B., Sinha M.K., Dey A.* Functionalized polymeric smart membrane for remediation of emerging environmental contaminants from industrial sources: Synthesis, characterization and potential applications // Process Safety and Environmental Protection. 2022. V. 161. P. 684–702.
<https://doi.org/10.1016/j.psep.2022.03.075>
73. *Юшкін А.А., Балынин А.В., Небесская А.П., Ефимов М.Н., Бахтин Д.С., Баскаков С.А., Канатьева А.Ю.* Получение ультрафильтрационных мембран из композитов ПАН с гидрофильными частицами для выделения тяжелых компонентов нефти // Мембранные технологии. 2023. Т. 13. № 4. С. 331–344.
<https://doi.org/10.31857/S2218117223040077>
[*Yushkin A.A., Balynin A.V., Nebesskaya A.P., Efimov M.N., Bakhtin D.S., Baskakov S.A., Kanatieve A.Y.* Fabrication of ultrafiltration membranes from PAN composites with hydrophilic particles for separation of heavy oil components // Membr. Membr. Technol. 2023. V 5. P. 290–301.
[https://doi.org/10.1134/S2517751623040078\]](https://doi.org/10.1134/S2517751623040078)
74. *Yushkin A.A., Balynin A.V., Nebesskaya A.P., Chernikova E.V., Muratov D.G., Efimov M.N., Karpacheva G.P.* Acrylonitrile–acrylic acid copolymer ultrafiltration membranes for selective asphaltene removal from crude oil // Membranes. 2023. V. 13. № 9. ID 775.
<https://doi.org/10.3390/membranes13090775>

ЗАВИСИМОСТЬ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ $\text{Ni}-\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -КАТАЛИЗАТОРА ЗАЩИТНОГО СЛОЯ ОТ СОРБЦИИ КРЕМНИЯ В ПРОЦЕССЕ ГИДРООЧИСТКИ ДИЗЕЛЬНОЙ ФРАКЦИИ

© 2025 г. И. С. Голубев*, П. П. Дик, А. А. Почтарь, И. А. Мик,
Р. В. Петров, С. И. Решетников, А. С. Носков

Институт катализа им. Г. К. Борескова (ИК СО РАН), г. Новосибирск, 630090 Россия
*E-mail: golubev@catalysis.ru

Поступила в редакцию 12.09.2025 г.

После доработки 17.10.2025 г.

Принята к публикации 20.10.2025 г.

Изучено влияние сорбции кремния в процессе гидроочистки дизельной фракции на физико-химические и катализитические свойства $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализатора защитного слоя. Физико-химические характеристики катализаторов исследовали методами низкотемпературной адсорбции азота, термогравиметрическим анализом (ТГА), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией (РФЭС) и атомно-эмиссионной спектроскопией с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП). Установлено, что содержание кремния на поверхности катализатора выше, чем в его объеме. Выявлена линейная зависимость снижения объема пор и удельной поверхности катализатора от количества сорбированного кремния (до 5 мас. %). Получены количественные оценки температуры, необходимой для компенсации активности катализатора от содержания кремния в образце. Показана возрастающая нелинейная зависимость потери активности катализатора от содержания кремния.

Ключевые слова: гидроочистка, дизельное топливо, динамика сорбции кремния, катализатор защитного слоя

DOI: 10.7868/S3034562625060051

Глубокая гидроочистка дизельного топлива — ключевой этап в производстве моторных топлив, соответствующих современным экологическим стандартам. Основная цель процесса — удаление серо- и азотсодержащих соединений путем их гидрогенолиза под давлением водорода с образованием H_2S и NH_3 . Катализаторами гидроочистки, наиболее часто применяющимися в промышленности, являются сульфидированные $\text{Co}(\text{Ni})-\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -системы, обладающие высокой активностью и стабильностью в условиях процесса [1].

Современные тенденции в нефтепереработке, такие как вовлечение в переработку все более тяжелых и загрязненных сырьевых потоков, включая прямогонные фракции с высоким содержанием примесей, являются двигателем создания новых катализитических систем, а также улучше-

ния моделирования существующих процессов. Одним из загрязнителей, оказывающих значительное влияние на дезактивацию катализаторов, является кремний [2].

С расширением практики использования нефтяных фракций, полученных из трудноизвлекаемых пластов, сланцевых источников и битуминозных песков, в промышленную переработку все чаще вовлекаются нефти, загрязненные не только такими ядами, как никель, ванадий и др. металлы, но и полидиметилсиликсанами (PDMS) — поверхностно-активными соединениями, применяемыми при добыче для увеличения нефтеотдачи, подавления вспенивания и улучшения текучести. Вследствие этого общее содержание кремния в сырье для гидроочистки может достигать нескольких

десятков мг/кг [3]. Кремний, как правило, не удаляется в процессе предварительной подготовки сырья и даже в следовых количествах может оказывать значительное воздействие на катализаторы гидроочистки. Различные исследования в данной области показали, что отложение кремния в виде аморфного SiO_2 и различных SiOH , $\text{Si}(\text{OH})_2$, $=\text{SiCH}_3^-$, $=\text{SiOHCH}_3^-$ и $=\text{Si}(\text{CH}_3)_2^-$ групп на поверхности катализатора приводит к необратимой блокировке активных сульфидных центров с последующей значительной потерей активности катализатора в реакциях гидрообессеривания и гидродеазотирования [4, 5].

Наиболее существенному воздействию кремния в процессе гидроочистки дизельного топлива подвергаются катализаторы защитного слоя — алюмооксидные системы, выполняющие функции фильтрации, равномерного распределения потока, частичной гидрогенизации сырья и сорбции загрязняющих соединений [6, 7]. После промышленного пробега содержание кремния в катализаторах гидроочистки может достигать нескольких десятков процентов [8], что приводит к их необратимой дезактивации. В связи с этим особую значимость приобретает всестороннее исследование воздействия сорбции кремния на физико-химические характеристики катализаторов защитного слоя, а также оценка изменения различных свойств (удельная площадь, объем и распределение пор) и поверхностного состояния катализаторов при его дезактивации кремниевыми соединениями. К сожалению, количественная оценка дезактивации катализаторов гидроочистки дизельного топлива соединениями кремния [9] до настоящего времени не проводилась.

Цель данной работы — комплексное исследование воздействия осаждения кремния на физико-химические и катализитические свойства $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализатора защитного слоя в процессе гидроочистки дизельного топлива. Выявленная количественная оценка дезактивации катализаторов кремнием может быть использована для последующего рационального дизайна новых высокоактивных систем, способных сохранять активность в условиях гидроочистки высококремнистого сырья.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Катализитические испытания

В качестве объекта исследования выступал NiMo -катализатор защитного слоя (КЗС), приготовленный путем пропитки по влагоемкости алюмооксидного носителя в соответствии с методикой, описанной в [10]. Полученный катализатор был испытан в процессе гидроочистки прямогонной дизельной фракции (ПДФ) с содержанием серы 1 мас.%, в которую был добавлен декаметилцикlopентасилоксан с целью ускоренной дезактивации катализатора соединениями кремния. Испытания проводили в проточном реакторе, в котором слой катализатора был разделен на пять секций проницаемыми для сырья металлическими перфорированными перегородками. В ходе проведения испытаний сохраняли следующие условия процесса: давление водорода — 4,0 МПа, соотношение $\text{H}_2/\text{сырье}$ — 500 м³ при н.у./м³. Остальные технологические параметры процесса варьировались в следующих пределах: температура 315–365°C, объемная скорость подачи сырья (ОСПС) 0,75–3,0 ч⁻¹, содержание кремния в сырье 100–400 ppm. Более подробно условия процесса проведенных испытаний описаны в работах [11–13].

Константы скорости реакции гидрообессеривания рассчитывали в соответствии с уравнением 1, где ОСПС — объемная скорость подачи сырья, ч⁻¹; n — порядок реакции; $C_{\text{S, вых}}$ — содержание серы в гидрогенизате, мас.%; $C_{\text{S, вх}}$ — содержание серы в сырье, мас.% [14]:

$$k = \frac{\text{ОСПС}}{n-1} \left(\frac{1}{C_{\text{S, вых}}^{n-1}} - \frac{1}{C_{\text{S, вх}}^{n-1}} \right). \quad (1)$$

Температуру достижения начальной гидрообессеривающей активности катализатора после процесса ускоренной дезактивации кремнием оценивали в соответствии с уравнением 2:

$$T_2 = \left(\frac{R}{E_a} \times \ln \left(\frac{k_{\text{конечная}}}{k_{\text{начальная}}} \right) + \frac{1}{T_1} \right)^{-1}, \quad (2)$$

где T_1 — начальная температура процесса, E_a — энергия активации реакции гидрообессеривания, $k_{\text{начальная}}$ — константа скорости реакции гидрообессеривания в начале испытаний, $k_{\text{конечная}}$ — константа скорости реакции гидрообессеривания в конце испытаний.

Характеризация катализаторов и продуктов

Образцы катализатора после испытаний перед исследованием их физико-химических характеристик сначала были отмыты толуолом от остатков сырья и продуктов в экстракторе Сокслета в течение 24 ч, затем высушены при 110°C в течение 12 ч.

Содержание кремния в катализаторах после реакции и активных металлов в исходном катализаторе анализировали методом АЭС-ИСП на приборе OPTIMA 4300 DV фирмы Perkin Elmer (США).

Текстурные характеристики катализатора до и после испытаний определяли методом низкотемпературной адсорбции азота на приборе ASAP 2400 Micromeritics (США). Перед анализом образцы продували в токе азота при температуре 150°C в течение 2 ч. Площадь поверхности ($S_{БЭТ}$) рассчитывали из количества адсорбированного азота при значениях относительного давления 0,05–0,30. Объем пор определяли из количества адсорбированного азота при относительном давлении, близком к единице (фактически при $P/P_0 = 0,995$) в приближении, что все доступные поры заполнены конденсированным азотом в жидком состоянии. Распределение пор по размерам рассчитывали с использованием метода Барретта–Джойнера–Халенды (BJH) по десорбционной ветке изотермы.

Исследования катализаторов методом РФЭС были выполнены на фотоэлектронном спектрометре фирмы SPECS с использованием немонохроматизированного излучения MgK^* ($h^*=1253,6$ эВ). Шкала энергий связи (E_{cb}) была предварительно откалибрована по положению фотоэлектронных линий основных уровней золота, серебра и меди: $Au4f7/2 - 84,0$ эВ, $Ag3d5/2 - 368,3$ эВ и $Cu2p3/2 - 932,7$ эВ. Образцы в виде гранул наносили на двухсторонний проводящий медный скотч. Эффект подзарядки, возникающий в процессе фотоэмиссии электронов, учитывали с помощью метода внутреннего стандарта, в качестве которого использовали линию $Al2p$ от алюминия в составе носителя ($E_{cb} = 74,5$ эВ) [15]. Кроме обзорного фотоэлектронного спектра, дополнительно были записаны узкие спектральные регионы элементов, входящих в состав образца – $Si2p$, $C1s$. Все представленные спектры записывали при энергии пропускания анализатора в 20 эВ. Определение относительного

содержания элементов на поверхности катализаторов и соотношения их атомных концентраций осуществляли по интегральным интенсивностям фотоэлектронных линий, откорректированных на соответствующие коэффициенты атомной чувствительности [16].

Термический анализ образцов проводили с использованием прибора синхронного термического анализа STA 449 C Jupiter фирмы NETZSCH (Германия). Для исследования на веску помещали в корундовый тигель. Скорость подачи воздуха в камеру образца составила 30 мл/мин. Образец нагревали со скоростью 10°C/мин до 1000°C. Экспериментальные данные были проанализированы с использованием пакета программного обеспечения для анализа NETZSCH Proteus Thermal Analysis. Летучие вещества, выделяющиеся при нагревании, были обнаружены в режиме онлайн методом ИК-Фурье (IR-8000), в котором ИК-спектры регистрировали в диапазоне 4000–500 см^{-1} с разрешением 2 см^{-1} . Передаточную трубу из нержавеющей стали и газовую ячейку в ИК-Фурье спектроскопии поддерживали при постоянной температуре 200°C, чтобы свести к минимуму вторичные реакции. Эксперимент начинали только тогда, когда вся система становилась стабильной. Данные обрабатывали по программному обеспечению OMNIC8.0.

Остаточное содержание серы в гидрогенизатах после реакции измеряли на приборе TE Instruments XPLORER (Нидерланды) путем окислительного сгорания пробы и с использованием метода УФ-флуоресценции по стандарту ISO 20846:2004.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Образцы $NiMo/Al_2O_3$ -катализатора защитного слоя были исследованы после проведения ускоренной дезактивации прямогонной дизельной фракцией с добавкой кремния в процессе гидроочистки. Согласно литературным данным [17, 18] в процессах гидроочистки сорбция кремния на поверхности катализатора приводит к изменению текстурных характеристик катализатора – уменьшению удельной поверхности и объема пор. На рис. 1а приведены изотермы адсорбции–десорбции азота для ранее изученных образцов исходного алюмооксидного носителя, свежего $NiMo/Al_2O_3$ -катализатора и образца этого же катализатора

с содержанием кремния 4,5 мас.% [19]. Полученные изотермы для всех образцов имеют петлю гистерезиса типа Н1, которая типична для мезопористых материалов с узким распределением пор по размерам [20]. Близкая форма петли гистерезиса может свидетельствовать о том, что кремний откладывается на всей поверхности катализатора, а не только в порах определенного размера.

На рис. 1б приведены кривые распределения пор по размерам для катализаторов, отличающихся содержанием накопленного кремния. Цвет кривых соотносится с содержанием кремния в катализаторе в соответствии с тепловой картой.

Как видно из рис. 1б, при увеличении содержания кремния в катализаторе наиболее сильно снижается доля пор в области 4–15 нм; при этом доля пор до 4 и более 15 нм практически не изменяется и составляет менее 10% от общего объема пор. Согласно литературным источникам [21] реакции гидроочистки дизельного топлива в основном протекают в порах диаметром 4–15 нм, поэтому можно предположить, что осаждение кремния также происходит преимущественно в порах этого диаметра.

При проведенных экспериментах по ускоренной дезактивации катализатора защитного слоя содержание кремния в выгруженных образцах не превышало 5,7 мас.%, что близко к максимальной емкости исследуемого катализатора по кремнию при температуре проведения процесса 365°C [13].

На рис. 2 приведена зависимость изменения объема пор ($V_{\text{пор}}$) и удельной площади поверхности ($S_{\text{уд}}$) от содержания кремния в катализаторе. Полученные результаты демонстрируют близкую к линейной зависимость общего объема пор и удельной площади поверхности катализатора защитного слоя от содержания осажденного кремния: общий объем пор уменьшается приблизительно на $0,022 \text{ см}^3$, удельная площадь поверхности — на $6 \text{ м}^2/\text{г}$ при увеличении содержания кремния на 1 мас.%.

С целью определения поверхностной концентрации кремния в образцах катализатора после процесса гидроочистки и состояния кремния в этих частицах катализаторы с различным содержанием кремния были исследованы методом РФЭС. На рис. 3 приведены РФЭ-спектры Si2p исследуемых образцов. Представленные спектры нормированы на интенсивность линии Al2p

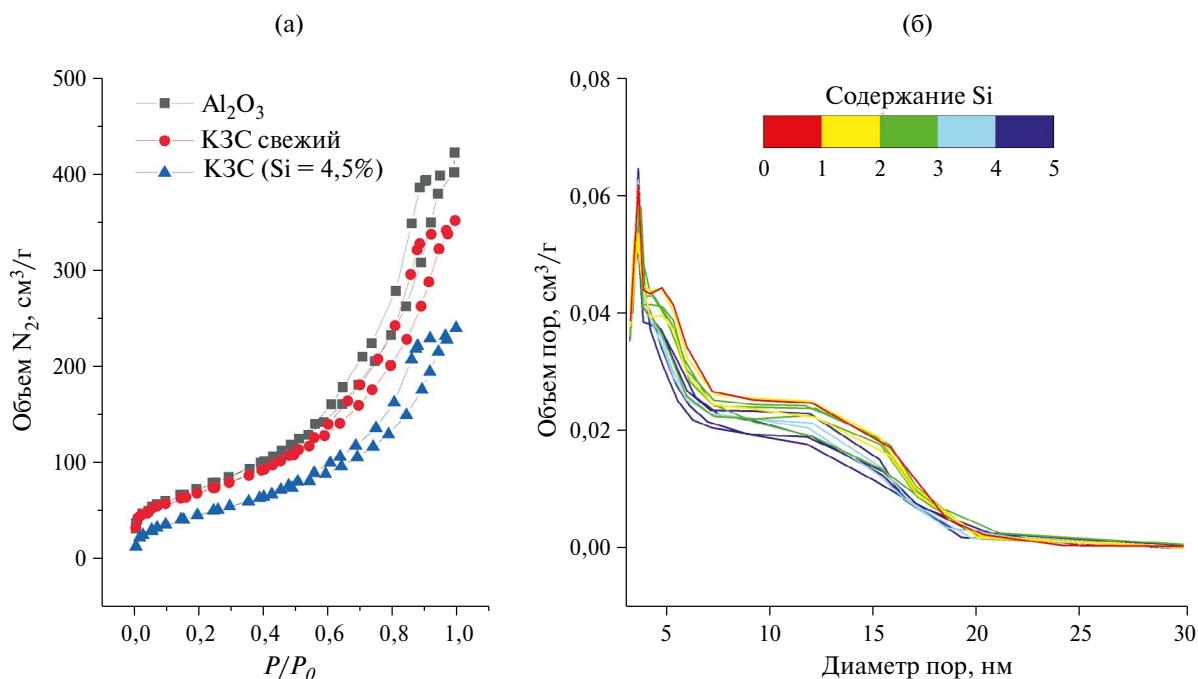


Рис. 1. Изменение текстурных характеристик катализатора: а) изотермы адсорбции–десорбции азота для носителя (Al_2O_3), свежего катализатора и катализатора после 200 ч испытаний при температуре 340°C; б) кривые распределения пор по размерам для катализатора К3С после испытаний.

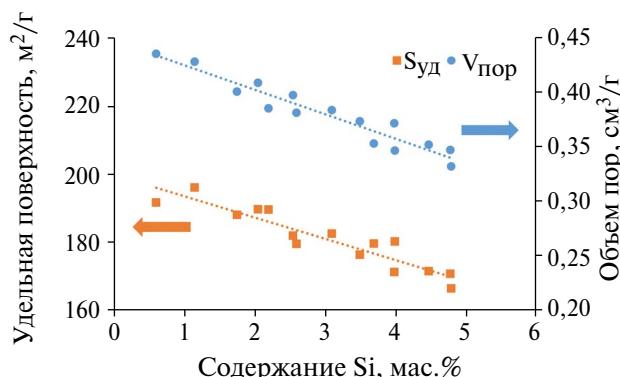


Рис. 2. Зависимость общего объема пор ($V_{\text{пор}}$) и удельной площади поверхности ($S_{\text{уд}}$) выгруженных образцов от содержания кремния.

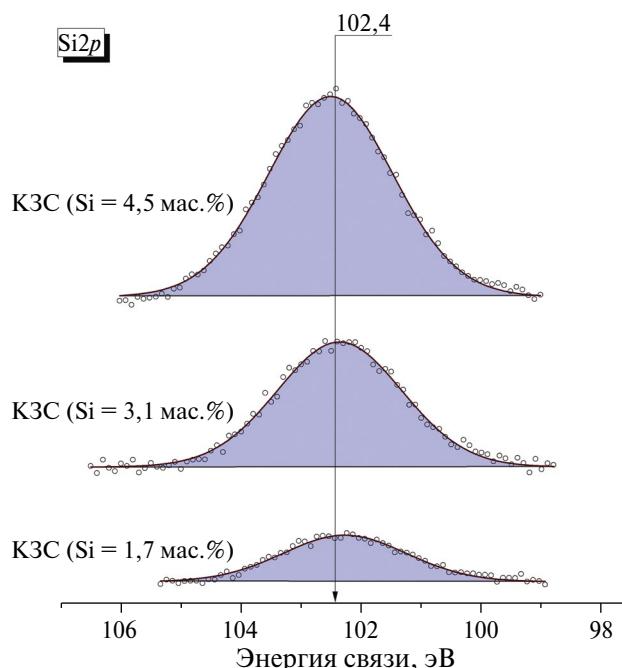


Рис. 3. РФЭ-спектры Si2p исследуемых образцов.

соответствующих образцов. В образцах присутствует небольшое количество кремния с энергией связи $\text{Si}2p \sim 102,4$ эВ. Согласно литературным источникам данный пик может быть характерен для кремния в составе аморфного оксида кремния (SiO_x) [22–24].

В табл. 1 приведено содержание кремния на поверхности в сравнении с объемным содержанием для образца КЗС. Было установлено, что соотношение $\text{Si}_{\text{поверхн}}/\text{Si}_{\text{объем}}$ увеличивается с ростом содержания кремния в катализаторе. Данный результат позволяет предположить, что распределение кремния по грануле катализато-

Таблица 1. Содержание кремния в образцах катализатора защитного слоя (КЗС)

В объеме мас.%	На поверхности			$\text{Si}_{\text{поверхн}}/\text{Si}_{\text{объем}}$
	Si/Al	мас.%	ат.%	
1,7	0,04	1,6	1,1	0,9
3,1	0,11	4,0	2,8	1,3
4,5	0,18	6,6	4,7	1,5

ра будет иметь градиент от поверхности гранулы к ее центру. В литературе для СоMo-катализаторов гидроочистки дизельной фракции [25] и промышленных катализаторов гидроочистки нафты [17] было показано равномерное распределение кремния по грануле катализаторов. Однако ранее в нашей работе [13] было показано, что скорость хемосорбции кремния растет с увеличением температуры процесса. На основании этих данных можно предположить, что кремнийсодержащие органические соединения взаимодействуют в первую очередь с близкими к поверхности гранулы слоями катализатора, где будет происходить их накопление. Данный процесс приводит к ограничению доступа молекул сырья к активным центрам, расположенным в порах катализатора, что подтверждается различным количеством осажденного кремния на поверхности и в центре гранул катализатора. Поэтому различия в распределении кремния между катализаторами гидроочистки нафты и дизельных фракций, вероятно при падении общей активности катализатора, приводят к более высокой температуре процесса гидроочистки дизельного топлива.

Образцы катализатора КЗС были исследованы методами термогравиметрического анализа с ИК-детекцией (ТГ-ИК), дифференциальной термогравиметрии (ДТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). На рис. 4 представлены результаты анализа образца КЗС, выгруженного после проведения испытаний по гидроочистке дизельного топлива при температуре 340°C с содержанием кремния 3,2 мас.%. Стоит отметить, что для других образцов содержание кремния различалось, но характер ТГ-ИК-, ДТА- и ДСК-кривых был аналогичный.

Начальный участок термограмм отражает постепенное снижение массы исследуемых

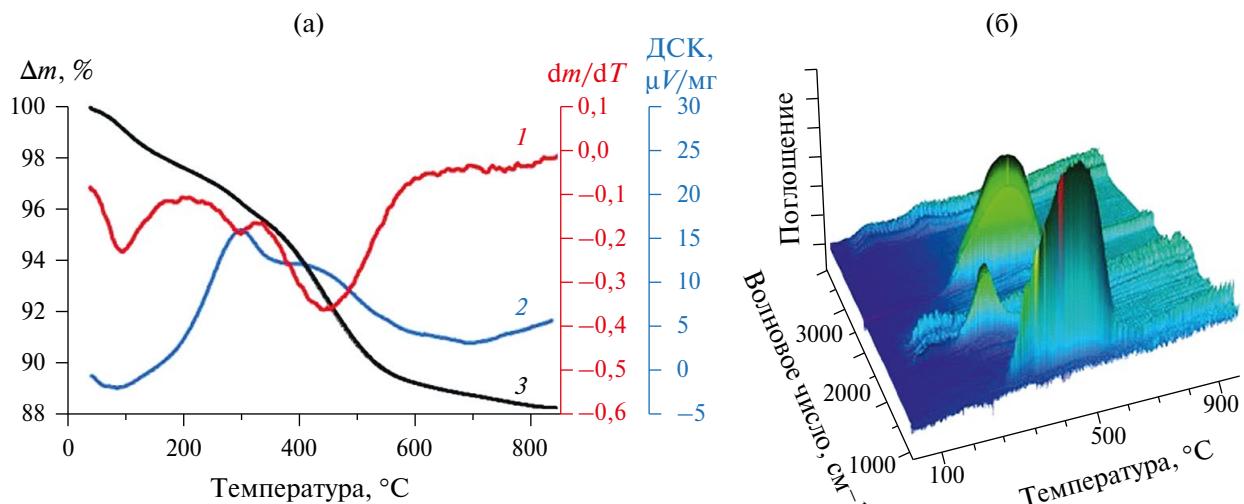


Рис. 4. Результаты анализа образца выгруженного КЗС после проведения испытаний по гидроочистке дизельного топлива (температура 340°C , содержание кремния 3,2 мас.-%): (а) термограммы (1 — кривая ДТГ, 2 — кривая ДСК, 3 — кривая ТГА); (б) ТГА-ИК-кривые.

образцов, начиная с момента их нагревания (рис. 4а). Эндотермический эффект с максимумом в области 84°C соответствует потере веса образца в результате удаления адсорбированной воды, которое начинается при комнатной температуре и заканчивается при $\sim 200^{\circ}\text{C}$. При температуре выше 216°C скорость потери массы существенно возрастает, характер потери массы иллюстрируется экстремумами на кривой ДТГ при температурах 301° и 430°C . Пикам на кривой ДТГ соответствуют экзотермические эффекты на кривой ДСК в близких температурных областях.

В ИК-спектрах (рис. 4б) появляются полосы поглощения в области 4000 – 3500 cm^{-1} , которые относятся к валентным колебаниям связи $-\text{OH}$ в H_2O . Деформационным колебаниям воды соответствуют полосы в интервале 1750 – 1500 cm^{-1} . Этот эффект обусловлен окислением сульфидных форм и органических групп в составе образцов с последующим формированием оксидов. Согласно данным ИК-Фурье спектроскопии были выделены газообразные продукты, такие как SO_2 , CO_2 и CO . Эти соединения были идентифицированы по их характерной абсорбции: до 320°C обнаруживаются полосы поглощения SO_2 при $2512,8$, $1374,4$ – $1343,6$, $1166,2 \text{ cm}^{-1}$ и небольшое количество CO_2 (рис. 4б). При повышении температуры до 637°C обнаруживаются полосы поглощения CO при 2230 – 2000 cm^{-1} и увеличивается интенсивность полос поглощения при 2350 cm^{-1} , соответствующих CO_2 , что

указывает на окисление углеродсодержащих соединений.

Ввиду перекрытия участков потери массы, вызванных окислением сульфидов активного компонента и выгорания углеродных отложений, была проведена оценка потерь массы в общем диапазоне температур 217 – 637°C . С учетом того, что количество сульфидов определяется в первую очередь массой исходных металлов, а в данном исследовании использовали один образец катализатора, то различия в потере массы отработанного катализатора в диапазоне температур 217 – 637°C будет связано исключительно с различиями в массе углеродистых отложений. На рис. 5 показана зависимость потери массы образца КЗС в области температур 217 – 637°C после испытаний в гидроочистке дизельного топлива.

С учетом того, что свежий образец катализатора содержал $2,0 \pm 0,5$ мас.% никеля и $6,0 \pm 0,9$ мас.% молибдена, потеря массы сульфидного образца после окисления сульфидов должна составлять около 1,5 мас.%. По результатам ТГА-анализа было установлено, что средняя потеря массы составляет приблизительно 8,8 мас.%. Следовательно, среднее содержание углеродистых отложений находится на уровне 7,3 мас.%, что хорошо согласуется с литературными данными для отработанных катализаторов гидроочистки дизельных фракций [26]. Стоит отметить, что количество кокса не зависит от содержания кремния в образце, а также от условий

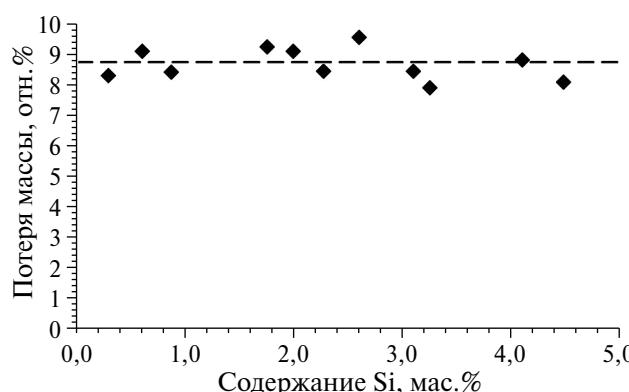


Рис. 5. Потеря массы образца КЗС в области температур 217–637°C и после испытаний в гидроочистке дизельного топлива.

проведения процесса в исследуемых диапазонах (ОСПС 0,75–3,0 ч⁻¹, содержание кремния в сырье 100–400 ppm, длительность 50–200 часов). Поэтому на основании полученных результатов можно сделать вывод, что дезактивация катализатора защитного слоя в результате проведения экспериментов в настоящей работе связана преимущественно с отложением соединений кремния.

Ускоренную дезактивацию образца NiMo-катализатора защитного слоя проводили раствором кремнийсодержащей органики в прямогонной дизельной фракции. В ходе проведения экспериментов анализировали остаточное содержание серы в продуктах гидроочистки.

Для того чтобы оценить потерю активности катализатора в результате сорбции кремния, не-

обходимо было рассчитать константы реакции гидрообессеривания в начале ($k_{\text{начальная}}$) и конце ($k_{\text{конечная}}$) испытаний. Расчет констант осуществляли в соответствии с уравнением 1. Порядок реакции гидрообессеривания принимали равным 1,4, что является типичным значением для процесса гидроочистки средних дистиллятов и дизельных фракций [27]. Энергию активации реакции гидрообессеривания (E_a) вычисляли [13] на основе результатов, полученных в ходе исследования воздействия температуры гидроочистки на сорбцию кремния. Расчетное значение энергии активации составило 23,2 ккал/моль.

На основании полученных данных была проведена оценка температуры, необходимой для достижения начальной активности катализатора (T_2) в каждом отдельном эксперименте, в соответствии с уравнением 2. Результаты проведенных вычислений и исходные данные приведены в табл. 2. Потерю активности (ΔT) считали как разность между температурой T_2 и температурой процесса (T_1).

Зависимость потери активности катализатора от содержания сорбированного кремния приведена на рис. 6.

Как можно видеть из полученных данных, наблюдается возрастающая нелинейная зависимость температуры, необходимой для достижения начальной активности катализатора при заданных условиях, от содержания осажденного кремния. При содержании кремния меньше 3 мас.% потеря активности составляет приблизительно 2,4°C на 1 мас.%, а при содержании кремния выше 3 мас.% постепенно увеличивается

Таблица 2. Условия процесса гидроочистки и кинетические параметры реакции гидрообессеривания

Эксперимент	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Температура (T_1), °C	340	340	340	340	365	315	340	340	340	340
ОСПС, ч ⁻¹	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	0,75	3,0
Содержание Si в сырье, ppm	200	200	200	200	200	200	100	400	200	200
Длительность, ч	48	56	96	200	200	200	50	50	50	50
Содержание Si в катализаторе, мас.-%	1,7	2,1	3,1	4,3	4,9	3,6	1,0	3,2	1,1	2,2
$k_{\text{начальная}}$	15,9	15,9	15,9	15,9	30,4	6,9	15,9	15,9	9,0	15,7
$k_{\text{конечная}}$	14,7	14,6	13,6	11,4	20,6	5,6	14,9	12,7	8,5	14,5
T_2 , °C	343	343	345	351	379	321	342	347	342	343

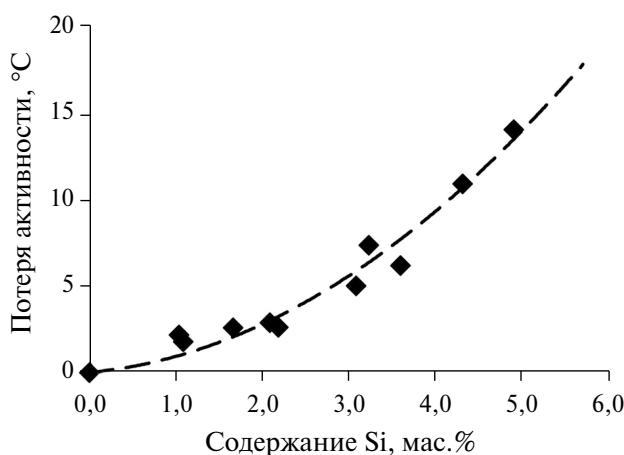


Рис. 6. Зависимость потери активности (ΔT) катализатора защитного слоя от содержания осажденного кремния (Si, мас.%).

до 14 $^{\circ}\text{C}$. Такой эффект можно объяснить с точки зрения процесса осаждения кремния на поверхность катализатора в процессе гидроочистки. Как было установлено ранее [18], кремний сорбируется равномерно по поверхности катализатора и локализуется вблизи частиц активного сульфидного компонента, постепенно блокируя доступ к ним. Поэтому с учетом ограниченной площади поверхности катализатора по мере увеличения содержания кремния уменьшается доступ к активным центрам, что и приводит к увеличению скорости дезактивации, выраженной в увеличении температуры, необходимой для достижения начальной активности катализатора.

Таким образом, в данной работе проведено комплексное исследование и получена количественная оценка воздействия сорбции кремния на физико-химические и катализитические свойства NiMo/Al₂O₃-катализатора активного защитного слоя (КЗС) в процессе гидроочистки дизельного топлива с увеличенным содержанием кремния. Условия исследования: температура 315–365 $^{\circ}\text{C}$, объемная скорость подачи сырья (ОСПС) 0,75–3,0 ч^{-1} , содержание кремния в сырье 100–400 ppm.

По результатам исследования текстурных характеристик образцов катализатора методом низкотемпературной адсорбции азота была получена практически линейная зависимость общего объема пор катализатора защитного слоя от содержания в образцах осажденного кремния — общий объем пор уменьшается приблизительно

на 0,022 $\text{cm}^3/\text{г}$, удельная площадь поверхности — на 6 $\text{м}^2/\text{г}$ при увеличении содержания кремния на 1 мас.%. Результаты термогравиметрического анализа с ИК-детекцией (ТГА-ИК), дифференциальной термогравиметрии (ДТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) показали, что количество кокса не зависит от содержания кремния в образцах, а также от условий проведения процесса гидроочистки в исследуемых диапазонах условий. Методом РФЭС было установлено, что соотношение кремния на поверхности и в объеме увеличивается от 0,9 до 1,5 с ростом содержания кремния в катализаторе от 1,7 до 4,5 мас.%, что позволяет предположить градиент сорбции кремния по сечению гранулы катализатора.

Теоретические расчеты позволили получить количественную оценку воздействия сорбции кремния на активность Ni–Mo-катализатора защитного слоя в процессе гидроочистки прямого дизельной фракции. Наблюдалась возрастающая линейная зависимость увеличения температуры, необходимой для достижения начальной активности катализатора, от количества осажденного кремния. Установлено, что при содержании кремния меньше 3 мас.% потеря активности составила приблизительно 2,4 $^{\circ}\text{C}$ на 1 мас.% Si, при содержании кремния ≈ 5 мас.% — 14 $^{\circ}\text{C}$.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ в рамках проекта № 23-19-00214.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Носков А.С. является членом Редколлегии журнала, остальные авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Голубев Иван Сергеевич, к.х.н., м.н.с., ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-6069-4150>

Дик Павел Петрович, к.х.н., н.с., ORCID: <http://orcid.org/000-0002-9100-5135>

Почтарь Алена Анатольевна, к.х.н., с.н.с., ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-7607-2025>

Мик Иван Александрович, к.т.н., инженер-технолог, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-8336-1797>

Петров Роман Владимирович, к.т.н., н.с., ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-2335-7032>

Решетников Сергей Иванович, д.х.н., с.н.с., ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-1616-6801>

Носков Александр Степанович, д.т.н., зав. отделом, чл.-корр. РАН, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-7038-2070>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kokayeff P., Zink S., Roxas P. Hydrotreating in Petroleum Processing // Handbook of Petroleum Processing (Eds. S.A. Treese, P.R. Pujado, D.S.J. Jones). Cham: Springer. 2015. P. 361–434.
https://doi.org/10.1007/978-3-319-14529-7_4
2. Rome C., Hueston T. Silicone in the oil and gas industry // Compos. Int. 2002. № 53. P. 1–14.
3. Pohl P., Vorapalawut N., Bouyssiere B., Lobinski R. Trace-level determination and insight in speciation of silicon in petrochemical samples by flow-injection high resolution ICP MS and HPLC-high resolution ICP MS // J. Anal. At. Spectrom. 2010. V. 25. № 9. P. 1461–1466.
<https://doi.org/10.1039/c005010e>
4. Kellberg L., Zeuthen P., Jakobsen H.J. Deactivation of HDT catalysts by formation of silica gels from silicone oil. characterization of spent catalysts from HDT of coker naphtha using ^{29}Si and ^{13}C CP/MAS NMR // J. Catal. 1993. V. 143. № 1. P. 45–51.
<https://doi.org/10.1006/jcat.1993.1252>
5. Vaiss V.S., Fonseca C.G., Antunes F.P.N., Chinelatto L.S., Chiaro S.S.X., Souza W.F., Leitão A.A. Experimental and theoretical study of deactivated HDT catalysts by Si species deposited on their surfaces: Models proposition, structural and thermodynamic analysis // J. Catal. 2020. V. 389. P. 578–591.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2020.06.007>
6. Schmidt M., Rasmussen H. Guarding against contaminants // Digital Refining. 2016. P. 1–7.
7. Marafi A., Albazzaz H., Rana M.S. Hydroprocessing of heavy residual oil: Opportunities and challenges // Catal. Today. 2019. V. 329. P. 125–134.
<https://doi.org/10.1016/J.CATTOD.2018.10.067>
8. Chen X., Liu L., Yang C., Zheng B., Yin X., Sun J., Yao Y., Duan W. Influence of the silicon deposition on the industrial silicon trapping catalyst // Russ. J. Appl. Chem. 2024. V. 97. № 3. P. 313–321.
<https://doi.org/10.1134/S1070427224020071>
9. Pérez-Romo P., Navarrete-Bolaños J., Aguilar-Barerra C., Angeles-Chavez C., Laredo G.C. Morphological and structural study of the Si deposition on the sulfided NiMo/ γ -Al₂O₃ catalyst: Effect on the support // Appl. Catal. A: Gen. 2014. V. 485. P. 84–90.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.07.038>
10. Danilevich V.V., Klimov O.V., Nadeina K.A., Gerasimov E.Y., Cherepanova S.V., Vatutina Y.V., Noskov A.S. Novel eco-friendly method for preparation of mesoporous alumina from the product of rapid thermal treatment of gibbsite // Superlattices Microstruct. 2018. V. 120. № May. P. 148–160.
<https://doi.org/10.1016/j.spmi.2018.05.025>
11. Петров Р.В., Решетников С.И., Дик П.П., Голубев И.С., Носков А.С. Влияние скорости подачи дизельной фракции на удаление кремния катализатором защитного слоя // Теоретические основы химической технологии. 2025. Т. 59. № 1. С. 77–85.
<https://doi.org/10.31857/S0040357125010094>
12. Дик П.П., Голубев И.С., Решетников С.И., Петров Р.В., Носков А.С. Зависимость защитных свойств катализатора гидроочистки дизельного топлива от содержания в сырье декаметилцикlopентасилоксана // Нефтехимия. 2024. Т. 64. № 5. С. 464–470.
<https://doi.org/10.31857/S0028242124050047>
13. Голубев И.С., Решетников С.И., Дик П.П., Петров Р.В., Мик И.А., Носков А.С. Влияние температуры процесса гидроочистки дизельного топлива на сорбцию кремния на NiMo/Al₂O₃-катализаторе // Катализ в промышленности. 2025. Т. 25. № 3. С. 90–97.
<https://doi.org/10.18412/1816-0387-2025-3-90-97>
14. Reséndiz E., Ancheyta J., Rosales-Quintero A., Marroquín G. Estimation of activation energies during hydrodesulfurization of middle distillates // Fuel. 2007. V. 86. № 9. P. 1247–1253.
<https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2006.09.023>
15. Moulder J.F., Stickle W.F., Sobol W.M., Bomben K.D. Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy / Eds. J. Chastain, R.C. King. ULVAC-PHI, Inc., Japan; Physical Electronic USA, Inc., Minnesota, 1995.
16. Scofield J.H. Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV // J. Electron Spectrosc. Related Phenomena. 1976. V. 8. № 2. P. 129–137.
[https://doi.org/10.1016/0368-2048\(76\)80015-1](https://doi.org/10.1016/0368-2048(76)80015-1)
17. Perez-Romo P., Otal L.M.R. Recovering silicon poisoned catalyst // Digital Refining. 2021. November. P. 73–80.
18. Nadeina K.A., Kazakov M.O., Kovalskaya A.A., Danilevich V.V., Klimov O.V., Danilova I.G., Khabibulin D.F., Gerasimov E.Y., Prosvirin I.P., Ushakov V.A., Fedotov K.V., Kondrashev D.O., Kleimenov A.V., Noskov A.S. Guard bed catalysts for silicon removal during hydrotreating of middle distillates // Catal. Today. 2019. V. 329. P. 53–62.
<https://doi.org/10.1016/J.CATTOD.2018.11.075>

19. *Golubev I.S., Dik P.P., Petrov R.V., Mik I.A., Bessonova N.V., Reshetnikov S.I., Noskov A.S.* Dynamics of silicon sorption on the NiMo/Al₂O₃ guard bed catalyst during hydrotreating of diesel // *Petrol. Chemistry*. 2023. V. 63. № 10. P. 1203–1209.
<https://doi.org/10.1134/S0965544123090037>
20. *Cychoz K.A., Guillet-Nicolas R., García-Martínez J., Thommes M.* Recent advances in the textural characterization of hierarchically structured nanoporous materials // *Chem. Soc. Rev.* 2017. V. 46. № 2. P. 389–414.
<https://doi.org/10.1039/c6cs00391e>
21. *Ancheyta J., Rana M.S., Furimsky E.* Hydroprocessing of heavy petroleum feeds: Tutorial // *Catal. Today*. 2005. V. 109. № 1–4. P. 3–15.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.08.025>
22. *Soethoudt J., Crahay S., Conard T., Delabie A.* Impact of SiO₂ surface composition on trimethylsilane passivation for area-selective deposition // *J. Mater. Chem. C*. 2019. V. 7. № 38. P. 11911–11918.
<https://doi.org/10.1039/c9tc04091a>
23. *Kaur A., Chahal P., Hogan T.* Selective fabrication of SiC/Si diodes by excimer laser Under ambient conditions // *IEEE Electron Device Lett.* 2016. V. 37. № 2. P. 142–145.
<https://doi.org/10.1109/LED.2015.2508479>
24. *Xia J., Qin Y., Wei X., Li L., Li M., Kong X., Xiong S., Cai T., Dai W., Lin C.-T., Jiang N., Fang S., Yi J., Yu J.* Enhanced thermal conductivity of polymer composite by adding fishbone-like silicon carbide // *Nanomaterials*. 2021. V. 11. № 11. ID 2891.
<https://doi.org/10.3390/nano11112891>
25. *Vatutina Y.V., Kazakov M.O., Nadeina K.A., Budukova S.V., Danilova I.G., Gerasimov E.Y., Suprun E.A., Prosvirin I.P., Nikolaeva O.A., Gabrienko A.A., Klimov O.V., Noskov A.S.* Is it possible to reactivate hydrotreating catalyst poisoned by silicon? // *Catal. Today*. 2021. V. 378. P. 43–56.
<https://doi.org/10.1016/J.CATTOD.2021.03.005>
26. *Morales-Leal F., Ancheyta J., Torres-Mancera P., Alonso F., Rayo P.* Characterization of spent catalysts from hydrotreating of different feedstocks in batch reactor // *Fuel*. 2024. V. 371. ID 131938.
<https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2024.131938>
27. *Dukanović Z., Glišić S.B., Čobanin V.J., Nićiforović M., Georgiou C.A., Orlović A.M.* Hydrotreating of straight-run gas oil blended with FCC naphtha and light cycle oil // *Fuel Process. Technol.* 2013. V. 106. P. 160–165.
<https://doi.org/10.1016/J.FUPROC.2012.07.018>

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРИРОВАНИЯ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ РАЗЛИЧНЫХ КЛАССОВ НА ГРАНУЛИРОВАННЫХ МЕТАЛЛО-ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ $\text{Me}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($\text{Me} = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Cu}$)

© 2025 г. А. Л. Нуждин*, М. В. Бухтиярова, В. П. Пахарукова,
П. В. Александров, С. О. Утьева, Г. А. Бухтиярова

Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск, 630090 Россия

*E-mail: anuzhdin@catalysis.ru

Поступила в редакцию 16.09.25 г.

После доработки 07.10.2025 г.

Принята к публикации 20.10.2025 г.

Исследовано гидрирование карбонильных соединений различных классов на никелевом, кобальтовом и медном катализаторах (содержание активного металла ~10 мас.-%), нанесенных на гранулированный γ -оксид алюминия, в проточном режиме. Показано, что на поверхности оксида алюминия частицы NiO , Co_3O_4 и CuO находятся в высокодисперсной форме (методом РФА). Найдено, что никелевый и кобальтовый катализаторы обеспечивают гидрирование 2-гептанона и *n*-октана до соответствующих спиртов. Однако реакции с участием ароматических альдегидов и кетонов на этих же катализаторах протекают с низкой селективностью вследствие гидрирования ароматического кольца и/или гидрогенолиза С–О-связи. В то же время катализатор $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ позволяет осуществить высокоселективное гидрирование всех типов карбонильных соединений.

Ключевые слова: гранулированные катализаторы, гидрирование, карбонильные соединения, проточный реактор, $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$

DOI: 10.7868/S3034562625060061

Одним из основных способов получения спиртов, широко используемых в народном хозяйстве, является каталитическое гидрирование соответствующих карбонильных соединений [1–5]. С практической точки зрения интерес представляют гетерогенные катализаторы на основе неблагородных металлов [6], использование которых в гранулированном виде позволяет реализовать непрерывные процессы синтеза органических соединений в проточных реакторах.

В реакциях гидрирования карбонильных соединений широко используются катализаторы на основе Ni , Co и Cu , нанесенные на алюмооксидные носители [1–5, 7]. Такие системы могут быть приготовлены осаждением активного компонента на сформированный твердый носитель, а также пропиткой носителя растворами солей или комплексных соединений. Наиболее

распространенный метод приготовления катализаторов $\text{Me}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($\text{Me} = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Cu}$) основан на пропитке носителя водными растворами нитратов солей [8–10]. Однако прокаливание прекурсоров подобных катализаторов в окислительной или инертной атмосфере приводит к спеканию частиц активного компонента, что способствует снижению дисперсности [9, 10]. Одним из перспективных подходов для формирования на поверхности гранул Al_2O_3 наночастиц металла в высокодисперсном состоянии является использование в качестве предшественника активного компонента аммиачно-карбонатных комплексов [11–15].

Цель данной работы — изучение реакции гидрирования карбонильных соединений различного строения в проточном режиме на гранулированных катализаторах $\text{Me}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($\text{Me} = \text{Ni}$,

Co, Cu), приготовленных пропиткой носителя из растворов аммиачно-карбонатных комплексов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы и материалы. В работе были использованы следующие карбонильные соединения производства бельгийской фирмы Acros Organics BVBA: *n*-октаналь (99%), *n*-метилбензальдегид (99%), 2-гептанон (98%), фурфурол (99%) и ацетофенон (98%). В качестве растворителя и внутреннего стандарта применяли изопропанол (ос. ч., АО Реахим) и *n*-декан (99%, Acros Organics BVBA) соответственно. Для приготовления катализатора использовали никель(II) углекислый основной (ч., АО Вектон), кобальт(II) углекислый основной (ч., АО Вектон), медь(II) углекислая основная (ч., АО Вектон), аммоний углекислый (х.ч.), аммиак водный (ос. ч., 25%) и γ -оксид алюминия (ЗАО Нижегородские сорбенты).

Приготовление катализаторов. В качестве носителя для всех катализаторов использовали гранулы γ -Al₂O₃ ($S_{\text{БЭТ}} = 173 \text{ м}^2/\text{г}$, $V_{\text{пор}} = 0,90 \text{ см}^3/\text{г}$) с поперечным сечением 1,25 мм и длиной 2–5 мм.

Катализаторы Ni/Al₂O₃ и Cu/Al₂O₃ готовили методом пропитки по влагоемкости гранул носителя раствором аммиачно-карбонатного комплекса никеля и меди соответственно [11–13]. На первой стадии получали раствор аммиачно-карбонатного комплекса металла. В концентрированном растворе аммиака (25 мас.%) растворяли карбонат аммония при постоянном перемешивании с последующим добавлением основного карбоната соответствующего металла (никеля или меди). Раствор перемешивали при температуре 30°C до полного растворения соединений металла. Гранулированный γ -оксид алюминия пропитывали раствором аммиачно-гого комплекса при комнатной температуре. Оба пропитанных носителя сушили в течение 16 ч при температуре 140°C. Высушенные образцы Ni/Al₂O₃ и Cu/Al₂O₃ прокаливали в проточном трубчатом реакторе в потоке воздуха при 350 и 450°C соответственно в течение 4 ч (нагрев 4°C/мин, объемная скорость подачи воздуха 1000 ч⁻¹).

Катализатор Co/Al₂O₃ готовили методом испарения аммиака в ротационном испарителе путем нанесения активного компонента из аммиачно-карбонатного комплекса кобальта

на гранулированный носитель γ -Al₂O₃ при повышенной температуре [14, 15]. Такая методика использовалась ввиду низкой растворимости основного карбоната кобальта. На первой стадии карбонат аммония растворяли в приемной колбе, содержащей дистиллированную воду и концентрированный раствор аммиака (25 мас.%), а затем при постоянном перемешивании добавляли основной карбонат кобальта (6,75 г). Раствор перемешивали при температуре 55°C в течение 2 ч, при этом цвет постепенно менялся с золотисто-коричневого на красно-оранжевый, что указывает на окисление комплекса [Co(NH₃)₆]²⁺ до комплекса [Co(NH₃)₆]³⁺ [16]. Затем в приемную колбу добавляли гранулы γ -Al₂O₃ (20,0 г). В колбе ротационного испарителя температуру раствора увеличили до 100°C для его постоянного кипения. В ходе синтеза раствор становился бесцветным в результате полного разложения комплекса. Гранулы, в свою очередь, приобретали темно-коричневый цвет, что указывает на формирование гидроксидов кобальта на поверхности носителя. Пропитанный носитель сушили при 100°C в течение 16 ч и затем прокаливали в проточном трубчатом реакторе в потоке воздуха при 200°C в течение 4 ч (скорость нагрева 4°C/мин, объемная скорость подачи воздуха 1000 ч⁻¹).

Физико-химические методы исследования. Химический анализ на содержание Ni, Co и Cu выполняли с применением оптического эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой Optima 4300 DV (Perkin Elmer, США).

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре STOE STADI MP (STOE, Германия) с использованием MoK_α-излучения ($\lambda = 0,7093 \text{ \AA}$). Измерения проводили сканированием в интервале углов 2°–40° с шагом 0,015° по 2θ. Средний размер кристаллитов (области когерентного рассеяния, ОКР) оценивали с использованием уравнения Шеррера.

Температурно-программируемое восстановление (ТПВ) оксидных предшественников катализаторов водородом было проведено в кварцевом реакторе диаметра 5 мм на Хемосорбе («Неосиб», Россия). Перед анализом 0,1 г образца (фракцию 0,25–0,5 мм) помещали в реактор и нагревали в потоке азота при 200°C в течение 1 ч. H₂-ТПВ анализ был проведен в потоке 10% H₂/N₂ (30 мл/мин) со скоростью нагрева

10°C/мин от 100 до 900°C. Поглощение водорода определяли с помощью детектора по теплопроводности.

Каталитические свойства. Тестирование гранулированных катализаторов осуществляли в проточном реакторе с внутренним диаметром 12 мм и длиной изотермической зоны 250 мм. Навеску катализатора массой 4,0 г (объем ~5 см³) разбавляли 25 см³ инертного карбида кремния (фракция 1,4–1,7 мм); им же заполняли оставшийся объем реактора для улучшения изотермичности каталитического слоя, а также для более равномерного перемешивания водород–жидкость.

Реакцию проводили с использованием реакционных смесей, содержащих 0,2М карбонильного соединения, и *n*-декан (внутренний стандарт) в изопропаноле при температуре 95–115°C, давлении 1,0 МПа, скорости подачи реакционной смеси 80 мл/ч и скорости подачи H₂ 90 мл/мин (мольном соотношении H₂/субстрат = 15, объемная скорость подачи H₂ ~1000 ч⁻¹). Рабочее давление в системе поддерживали регулятором давления «до себя».

Перед проведением эксперимента никелевый катализатор (4,0 г) восстанавливали *in situ* в потоке H₂ при атмосферном давлении и температуре 400°C в течение 4 ч. Скорость подъема температуры составляет 2,5°C/мин, расход H₂ ~1000 ч⁻¹. Кобальтовый и медный образцы восстанавливали при температуре 500 и 250°C соответственно при аналогичной скорости нагрева, расходе водорода и длительности.

Восстановленные катализаторы охлаждали в токе H₂ до рабочей температуры, после чего подавали изопропанол. После установления заданной температуры и давления в реакторе растворитель заменяли на реакционную смесь, считая данный момент отправной точкой эксперимента. Отбор продуктов реакции проводили каждые 30 мин; конверсию и селективность определяли путем усреднения результатов анализа проб, отобранных в диапазоне 2–4 ч от начала эксперимента.

Продукты реакции анализировали методом ГХ, используя газовый хроматограф Agilent 6890N (Agilent, США), снабженный капиллярной колонкой HP 1-MS (длина 30 м, внутренний диаметр – 0,32 мм, толщина пленки – 1,00 мкм) и пламенно-ионизационным детектором. Иден-

тификацию продуктов осуществляли методом газовой хроматографии–масс-спектрометрии. Конверсию (X) и селективность (S) рассчитывали по формулам:

$$X = \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) \times 100\%,$$

$$S = \frac{A}{\sum A_i} \times 100\%,$$

где C₀ и C – исходная и конечная концентрация реагента, A – площадь пика спирта и $\sum A_i$ – сумма площадей пиков всех продуктов реакции.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Физико-химические свойства катализаторов

По данным химического анализа, катализаторы Ni/Al₂O₃, Co/Al₂O₃ и Cu/Al₂O₃ содержали 11,4, 11,2 и 9,2 мас.% активного компонента соответственно. На рентгенограммах образцов, приведенных на рис. 1, присутствуют интенсивные рефлексы, относящиеся к метастабильной фазе оксида алюминия γ Al₂O₃ (PDF# 00-029-0063). Рентгенограмма Ni-содержащего катализатора также содержит дополнительные рефлексы, характерные для кристаллической фазы оксида никеля NiO (PDF# 047-1049) с размером ОКР ~3,0 нм (рис. 1а).

Дифракционная картина Со-содержащего катализатора содержит сильно уширенные рефлексы, относящиеся к фазе оксида кобальта Co₃O₄ (PDF# 43-1003), средний размер ОКР которой составляет 4,0 нм (рис. 1б). Наличие фазы Co₃O₄ явно видно на разностной кривой, представляющей разность интенсивностей сигналов на рентгенограммах катализатора Co/Al₂O₃ и носителя Al₂O₃.

На рентгенограмме Си-содержащего образца зафиксированы слабые и уширенные пики, относящиеся к фазе оксида меди CuO (PDF# 00-045-0937), средний размер ОКР которой составляет 4,5 нм (рис. 1в).

Методом температурно-программируемого восстановления водородом (H₂-ТПВ) была изучена способность к восстановлению нанесенных оксидов Ni, Co и Cu – предшественников катализаторов. Так, на H₂-ТПВ кривой Ni-содержащего образца присутствуют два пика, относящиеся к разным формам оксида никеля (рис. 2).

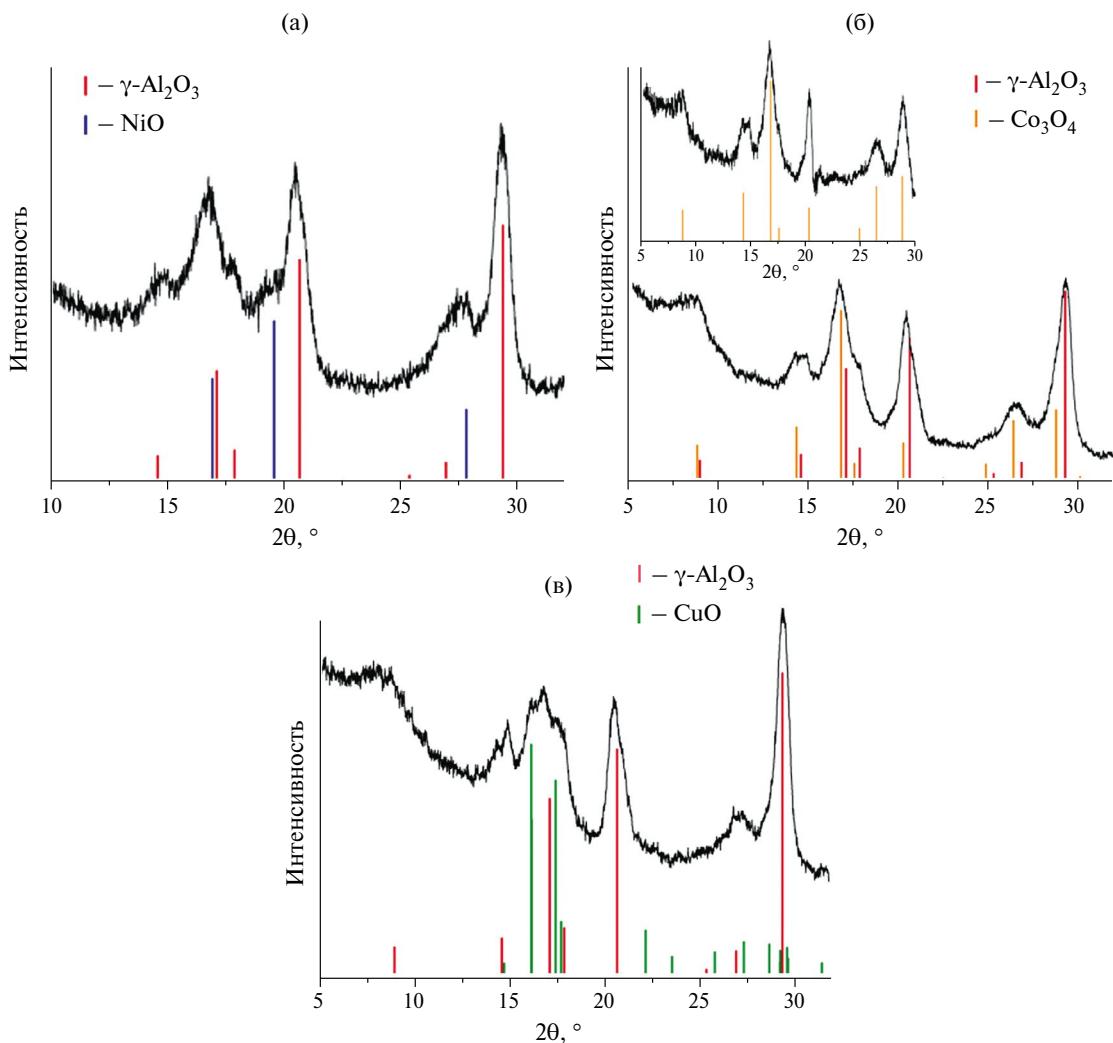


Рис. 1. Дифракционная картина катализаторов: (а) Ni/Al₂O₃, (б) Co/Al₂O₃, (в) Cu/Al₂O₃.

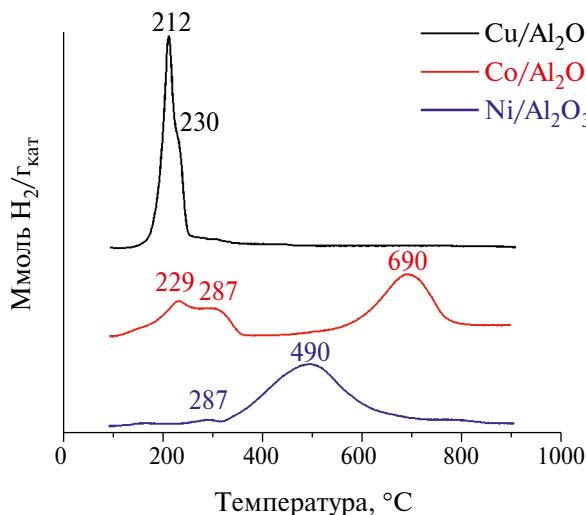


Рис. 2. H₂-ТПВ кривые катализаторов Ni/Al₂O₃, Co/Al₂O₃ и Cu/Al₂O₃.

Наблюдаемое поглощение при температуре ~210–300°C соответствует NiO, слабо взаимодействующему с носителем. Широкий сигнал в интервале температур 400–700°C относится к сильно связанным с носителем формам NiO. По мнению авторов работ [8, 17], эти формы представляют собой смешанные Ni–Al-оксиды, образующиеся при разложении двойных слоистых гидроксидов, появление которых возможно в процессе взаимодействия солей Ni и Al в слабощелочном растворе. Известно существование шпинельных форм, восстанавливающихся при температуре >800°C [8, 18], однако в исследованном образце они отсутствуют, что согласуется с данными РФА.

На H₂-ТПВ кривой Со-содержащего образца присутствует три пика восстановления, отно-

сящиеся к разным формам оксида кобальта. Первые два пика при температуре 229 и 287°C соответствуют восстановлению Co_3O_4 до Co O . Согласно результатам работы [15], первый низкотемпературный пик (229°C) относится к восстановлению ионов Co^{3+} , содержащихся в сверхстехиометрическом количестве в шпинели Co_3O_4 , с образованием стехиометрической фазы Co_3O_4 . Второй пик при 287°C характеризует дальнейшее восстановление Co^{3+} в Co_3O_4 до Co O . Высокотемпературный пик при 690°C обусловлен восстановлением ионов Co^{2+} , сильно-связанных с поверхностью оксида алюминия, до металлического кобальта [19, 20]. На H_2 -ТПВ кривой отсутствует пик, характерный для восстановления фазы CoAl_2O_4 , которое протекает при температурах выше 800°C [21].

H_2 -ТПВ кривая Cu-содержащего катализатора имеет один пик при температуре 212°C с плечом в области 230°C. Авторы работ [22, 23] предполагают, что первый пик возникает за счет восстановления высокодисперсных частиц оксида меди до металлической меди, тогда как появление плеча при 230°C обусловлено восстановлением более крупных частиц Cu O . Следует отметить, что в образце отсутствует шпинельная фаза CuAl_2O_4 , что подтверждается отсутствием высокотемпературного пика восстановления (290–470°C) [24, 25].

Катализитические свойства

Прежде всего было проведено исследование катализитических свойств гранулированных ка-

тализаторов в реакции гидрирования алифатических карбонильных соединений. В качестве модельных субстратов использовали альдегид (*n*-октаналь) и кетон (2-гептанон), в качестве растворителя — изопропанол.

При проведении гидрирования *n*-октаналя в проточном реакторе на $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ при температуре 95°C и давлении 1,0 МПа конверсия субстрата составила 97%; при этом образовывался *n*-октанол с селективностью ~96% (табл. 1, строка 1). Среди продуктов реакции также обнаружены высокомолекулярные соединения, полученные в результате альдольной конденсации молекул альдегида, а также дальнейших реакций дегидратации и гидрирования. Увеличение температуры реакции до 115°C приводит к небольшому увеличению конверсии до ~99% (табл. 1, строка 2), что объясняется низкой энергией активации процесса вследствие влияния диффузионных ограничений и типично для жидкофазного гидрирования на гранулированных катализаторах [26, 27]. При этом селективность реакции по *n*-октанолу слабо зависит от температуры в интервале 95–115°C.

В ходе гидрирования 2-гептанона в присутствии $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ достигалась более высокая селективность по целевому продукту, что связано с более слабыми электрофильными свойствами кетона и, соответственно, меньшей скоростью альдольной конденсации. При температуре 115°C конверсия субстрата составляла 98%, а селективность по 2-гептанолу превышала 99,5% (табл. 1, строка 3).

Таблица 1. Гидрирование алифатических карбонильных соединений (см. уравнение реакции)

№	Катализатор	R_1	R_2	Массовая скорость подачи субстрата, ч^{-1}	$T, ^\circ\text{C}$	$X, \%$	$S, \%$
1	$\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$	<i>n</i> - C_7H_{15}	H	0,51	95	97	96
2	$\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$	<i>n</i> - C_7H_{15}	H	0,51	115	99	96
3	$\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$	<i>n</i> - C_5H_{11}	CH_3	0,46	115	98	>99,5
4	$\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$	<i>n</i> - C_7H_{15}	H	0,51	115	99	96
5	$\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$	<i>n</i> - C_5H_{11}	CH_3	0,46	115	99	>99,5
6	$\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$	<i>n</i> - C_7H_{15}	H	0,51	115	99	95
7	$\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$	<i>n</i> - C_5H_{11}	CH_3	0,46	115	97	>99,5

Условия реакции: загрузка катализатора 4,0 г, субстрат 0,2М, давление 1,0 МПа, H_2 /субстрат = 15.

Образцы $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ продемонстрировали схожие с $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализитические свойства в гидрировании *n*-октаналя (табл. 1, строки 2, 4 и 6). В реакции с 2-гептаноном $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ оказался несколько более активным, чем $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, обеспечивая конверсию 99% при 115°C с селективностью $>99,5\%$ (табл. 1, строки 3 и 5). Тогда как $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ показал незначительно более низкую активность при такой же селективности (табл. 1, строка 7).

Незначительные отличия наблюдаемой активности образцов $\text{Me}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($\text{Me} = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Cu}$) при исследовании гранулированных катализаторов можно объяснить тем, что в данных условиях реакция протекает в диффузационном режиме [26, 27]. Следует отметить, что для всех трех образцов не обнаружено заметных признаков дезактивации в течение 4 ч.

Катализитические свойства тех же катализаторов $\text{Me}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($\text{Me} = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Cu}$) были изучены и в реакциях гидрирования ароматических альдегидов и кетонов. В качестве модельных соединений использовали *n*-метилбензальдегид, фурфурол и ацетофенон. Установлено, что гидрирование *n*-метилбензальдегида на катализаторе $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ при температуре 95°C происходило с селективностью 18% по *n*-метилбензиловому спирту (1) при конверсии субстрата ~99% (табл. 2, строка 1). Основной продукт реакции — *n*-ксилол (2), кроме того, зафиксировано образование 1,4-диметилциклогексана (3) и некоторых других продуктов.

В случае катализатора $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$, который обеспечивал сопоставимую с образцом $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$

конверсию субстрата при тех же условиях, селективность по *n*-метилбензиловому спирту также оказалась низкой (табл. 2, строка 2). В качестве основных продуктов реакции примерно в равных количествах получены *n*-метилбензиловый спирт (51%) и *n*-ксилол (48%).

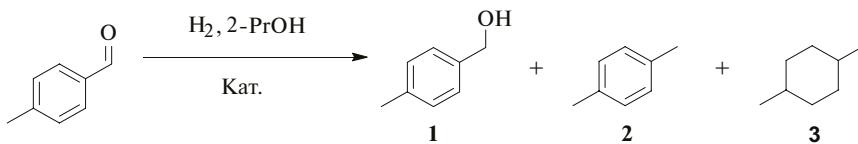
В отличие от Ni - и Co -содержащих катализаторов, образец $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ обеспечивает селективное гидрирование *n*-метилбензальдегида (табл. 2, строка 3) в *n*-метилбензиловый спирт. При аналогичных условиях медный катализатор показал меньшую активность (конверсия 96%), однако селективность по спирту 1 превышала 99%.

Гидрирование фурфурола на катализаторе $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ протекает с очень низкой селективностью по фурфуриловому спирту (4) вследствие гидрирования фуранового кольца и гидрогенолиза связей C—O (табл. 3, строка 1). Основным продуктом реакции являлся тетрагидрофурфуриловый спирт (5), а также обнаружено образование 1,5-пентандиола (6), 2-метилфурана, 1,2-пентандиола и др.

На кобальтовом катализаторе селективность гидрирования по целевому продукту 4 составляет лишь 70% (табл. 3, строка 2), в то время как гидрирование фурфурола на катализаторе $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ протекает селективно и приводит к образованию фурфурилового спирта с выходом ~98% (табл. 3, строка 3).

В случае гидрирования ацетофенона на катализаторе $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ образуются этилбензол (8), этилциклогексан (9) и 1-циклогексилэтанол (10),

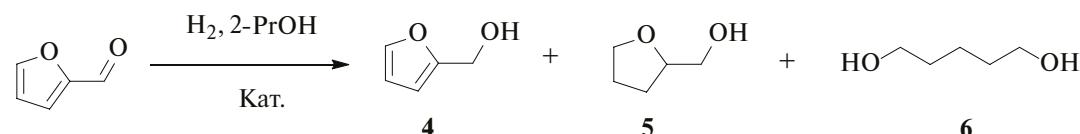
Таблица 2. Гидрирование *n*-метилбензальдегида



№	Катализатор	X, %	S, %			
			1	2	3	другие
1	$\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$	99	18	73	4	5
2	$\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$	99	51	48	<0,5	0,5
3	$\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$	96	>99	<0,5	0	0,5

Условия реакции: загрузка катализатора 4,0 г, *n*-метилбензальдегид 0,2 М, 95°C , давление 1,0 МПа, массовая скорость подачи субстрата $0,48 \text{ ч}^{-1}$, $\text{H}_2/\text{субстрат} = 15$.

Таблица 3. Гидрирование фурфурола



№	Катализатор	X, %	S, %			
			4	5	6	другие
1	Ni/Al ₂ O ₃	99	8	76	3	13
2	Co/Al ₂ O ₃	99	70	21	4	5
3	Cu/Al ₂ O ₃	99	99	0	0	1

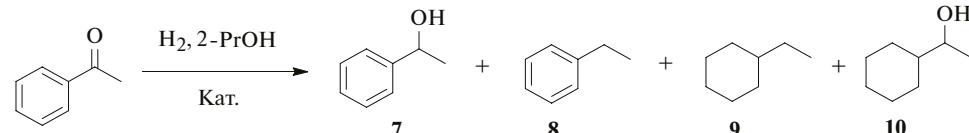
Условия реакции: загрузка катализатора 4,0 г, фурфурол 0,2 М, 95°C, давление 1,0 МПа, массовая скорость подачи субстрата 0,38 ч⁻¹, H₂/субстрат = 15.

тогда как селективность по 1-фенилэтанолу (7) составляла лишь 5% (табл. 4, строка 1). В присутствии Co/Al₂O₃ селективность по целевому продукту также оказалась крайне низкой (10%), а основным продуктом реакции являлся этилбензен (табл. 4, строка 2). В то же время гидрирование ацетофенона на Cu/Al₂O₃ приводит к образованию 1-фенилэтанола с селективностью 98% при количественной конверсии субстрата (табл. 4, строка 3).

Таким образом, в данной работе нанесением из растворов аммиачно-карбонатных комплексов металлов были приготовлены гранулированные катализаторы Me/Al₂O₃ (Me = Ni, Co, Cu), содержащие 9–11 мас.% активного компонента. По данным РФА, оксидные предшественники катализаторов содержали наночастицы NiO, Co₃O₄ и CuO со средним размером ОКР 3–4,5 нм. Катализаторы

Me/Al₂O₃ (Me = Ni, Co, Cu) продемонстрировали высокую катализитическую активность в реакциях гидрирования алифатических и ароматических альдегидов, сохраняющуюся на высоком уровне в течение всего эксперимента. Никелевый и кобальтовый образцы обеспечивают высокоселективное гидрирование 2-гептана до соответствующего спирта (селективность > 99,5%). В случае *n*-октаналя, обладающего более сильными электрофильными свойствами, реакция на Ni/Al₂O₃ и Co/Al₂O₃ протекает с меньшей селективностью (96%) вследствие образования продуктов альдольной конденсации, а гидрирование ароматических альдегидов и кетонов происходит на этих катализаторах с низкой селективностью из-за гидрирования ароматического кольца и/или гидрогенолиза C–O-связи. Напротив, катализатор Cu/Al₂O₃ обеспечивает селективное гидрирование всех типов исследованных карбонильных

Таблица 4. Гидрирование ацетофенона



№	Катализатор	X, %	S, %				
			7	8	9	10	другие
1	Ni/Al ₂ O ₃	100	5	47	26	21	1
2	Co/Al ₂ O ₃	99	10	88	<0,5	0,5	1
3	Cu/Al ₂ O ₃	100	98	2	0	0	<0,5

Условия реакции: загрузка катализатора 4,0 г, ацетофенон 0,2 М, 95°C, давление 1,0 МПа, массовая скорость подачи субстрата 0,48 ч⁻¹, H₂/субстрат = 15.

соединений с селективностью от 95 до >99,5%. Вероятно, высокая селективность медного катализатора в гидрировании ароматических альдегидов и кетонов по сравнению с $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ является следствием относительно слабого взаимодействия наночастиц меди с ароматическими кольцами субстратов, что препятствует дальнейшему гидрированию образующихся спиртов. Предложенный способ приготовления образцов $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ может представлять интерес для производства промышленных катализаторов гидрирования ароматических карбонильных соединений.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследования физико-химических свойств катализатора выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Национальный центр исследования катализаторов».

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 25-13-00225).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Нуждин Алексей Леонидович, к.х.н., ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-1111-4524>, SPIN-код: 1310-5520

Бухтиярова Марина Валерьевна, к.х.н., ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-5520-6458>, SPIN-код: 9262-2354

Пахарукова Вера Павловна, к.х.н., ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-8808-0161>, SPIN-код: 4182-2542

Александров Павел Васильевич, к.х.н., ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-1216-8500>, SPIN-код: 8197-2091

Утьева Светлана Олеговна, ORCID: <http://orcid.org/0009-0008-7119-5227>

Бухтиярова Галина Александровна, к.х.н., ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-6988-5749>, SPIN-код: 8818-4840

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rahman A., S-Al-Deyab S.* A review on reduction of acetone to isopropanol with Ni nano superactive, heterogeneous catalysts as an environmentally benevolent approach // *Appl. Catal. A: Gen.* 2014. V. 469. P. 517–523.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.10.015>
2. *Bhanushali J.T., Kainthla I., Keri R.S., Nagaraja B.M.* Catalytic hydrogenation of benzaldehyde for selective synthesis of benzyl alcohol: A Review // *ChemistrySelect*. 2016. V. 1. № 13. P. 3839–3853.
<https://doi.org/10.1002/slct.201600712>
3. *Cheng S., Ding J., Chen Y., Pan G., Feng X., Xu X., Xu J.* Enhanced catalytic transfer hydrogenation of biomass-based furfural into furfuryl alcohol over Co_3O_4 -based mixed oxide catalysts from hydrotalcite // *Appl. Catal. A: Gen.* 2024. V. 684. ID 119909.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2024.119909>
4. *Srivastava S., Jadeja G.C., Parikh J.* Synergism studies on alumina-supported copper-nickel catalysts towards furfural and 5-hydroxymethylfurfural hydrogenation // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2017. V. 426. Pt. A. P. 244–256.
<https://doi.org/10.1016/j.molcata.2016.11.023>
5. *Разваляева А.В., Сергеев А.О., Косьяненко Д.С., Панов А.О., Шурак А.А., Небыков Д.Н., Мохов В.М.* Изучение процесса гидрирования карбонильных соединений в присутствии наноструктурированных никелевых катализаторов // *Известия ВолгГТУ*. 2023. № 12. С. 47–50.
<https://doi.org/10.35211/1990-5297-2023-12-283-46-50>
6. *Nuzhdin A.L., Bukhtiyarova M.V., Bukhtiyarova G.A.* Organic synthesis in flow mode by selective liquid-phase hydrogenation over heterogeneous non-noble metal catalysts // *Org. Biomol. Chem.* 2024. V. 22. P. 7936–7950.
<https://doi.org/10.1039/d4ob00873a>
7. *Shutkina O.V., Ponomareva O.A., Kots P.A., Ivanova I.I.* Selective hydrogenation of acetone in the presence of benzene // *Catal. Today*. 2013. V. 218–219. P. 30–34.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.05.017>
8. *Голубина Е.В., Локтева Е.С., Кавалерская Н.Е., Маслаков К.И.* Влияние температуры прокаливания на эффективность $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ в реакции гидро-дехлорирования // *Кинет. катал.* 2020. Т. 61. № 3. С. 410–427.
<https://doi.org/10.31857/S0453881120030144>

9. Bartholomew C.H., Farrauto R.J. Chemistry of nickel-alumina catalysts // *J. Catal.* 1976. V. 45. № 1. P. 41–53.
[https://doi.org/10.1016/0021-9517\(76\)90054-3](https://doi.org/10.1016/0021-9517(76)90054-3)
10. Gao X., Ashok J., Kawi S. A review on roles of pre-treatment atmospheres for the preparation of efficient Ni-based catalysts // *Catal. Today.* 2022. V. 397–399. P. 581–591.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2021.06.009>
11. Partridge M.G., Vissenberg M.J., Gabrielsson A. Catalyst and method of catalyst manufacture // Patent US № 9387462 B2. 2016.
12. Lok C.M., Gray G., Pogers S.D., Bailey S. Hydrogenation catalysts // Patent US № 6846772 B2. 2005.
13. Lok C.M. Copper-containing materials // Patent US № 7560413 B2. 2009.
14. Lok C.M., Kelly G.J., Gray G. Catalysts with high cobalt surface area // Patent US № 7501378 B2. 2009.
15. Ellis P.R., Enache D.I., James D.W., Jones D.S., Kelly G.J. A robust and precious metal-free high performance cobalt Fischer–Tropsch catalyst // *Nat. Catal.* 2019. V. 2. P. 623–631.
<https://doi.org/10.1038/s41929-019-0288-5>
16. Sotiles A.R., Massarotti F., de Oliveira Pires J.C., Facchin Ciceri M.E., Budziak Parabocz C.R. Cobalt complexes: Introduction and spectra analysis // *Orbital: Electron. J. Chem.* 2019. V. 11. № 6. P. 348–354.
<http://dx.doi.org/10.17807/orbital.v11i6.1242>
17. Feng J.T., Lin Y.J., Evans D.G., Duan X., Li D.Q. Enhanced metal dispersion and hydrodechlorination properties of a Ni/Al₂O₃ catalyst derived from layered double hydroxides // *J. Catal.* 2009. V. 266. № 2. P. 351–358.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2009.07.001>
18. Rynkowski J.M., Paryczak T., Lenik M. On the nature of oxidic nickel phases in NiO/γ-Al₂O₃ catalysts // *Appl. Catal. A: Gen.* 1993. V. 106. № 1. P. 73–82.
[https://doi.org/10.1016/0926-860X\(93\)80156-K](https://doi.org/10.1016/0926-860X(93)80156-K)
19. Ji Y., Zhao Z., Duan A., Jiang G., Liu J. Comparative study on the formation and reduction of bulk and Al₂O₃-supported cobalt oxides by H₂-TPR technique // *J. Phys. Chem. C.* 2009. V. 113. № 17. P. 7186–7199.
<https://doi.org/10.1021/jp8107057>
20. Ail S.S., Benedetti V., Baratieri M., Dasappa S. Fuel-Rich combustion synthesized Co/Al₂O₃ catalysts for wax and liquid fuel production via Fischer–Tropsch reaction // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2018. V. 57. № 11. P. 3833–3843.
<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b04174>
21. Khairudin N.F., Mohammadi M., Mohamed A.R. An investigation on the relationship between physico-chemical characteristics of alumina-supported cobalt catalyst and its performance in dry reforming of methane // *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2021. V. 28. P. 29157–29176.
<https://doi.org/10.1007/s11356-021-12794-0>
22. Dow W.P., Wang Y.P., Huang T.J. Yttria-Stabilized Zirconia Supported Copper oxide Catalyst: I. Effect of oxygen vacancy of support on copper oxide reduction // *J. Catal.* 1996. V. 160. № 2. P. 155–170.
<https://doi.org/10.1006/jcat.1996.0135>
23. Gao Y., Yi W., Yang J., Jiang K., Yang T., Li Z., Zhang M., Liu Z., Wu B. Effect of calcination atmosphere on the performance of Cu/Al₂O₃ Catalyst for the selective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol // *Molecules.* 2024. V. 29. № 12. ID 2753.
<https://doi.org/10.3390/molecules29122753>
24. Shi L., Yan P., Gao Z., Huang W. Effect of copper source on the structure–activity of CuAl₂O₄ spinel catalysts for CO hydrogenation // *Arabian J. Chem.* 2023. V. 16. ID 104464.
<https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2022.104464>
25. Kwak B.K., Park D.S., Yun Y.S., Yi J. Preparation and characterization of nanocrystalline CuAl₂O₄ spinel catalysts by sol–gel method for the hydrogenolysis of glycerol // *Catal. Commun.* 2012. V. 24. P. 90–95.
<https://doi.org/10.1016/j.catcom.2012.03.029>
26. Déchamp N., Gamez A., Perrard A., Gallezot P. Kinetics of glucose hydrogenation in a trickle-bed reactor // *Catal. Today.* 1995. V. 24. № 1–2. P. 29–34.
[https://doi.org/10.1016/0920-5861\(95\)00019-C](https://doi.org/10.1016/0920-5861(95)00019-C)
27. Nijhuis T.A., Dautzenberg F.M., Moulijn J.A. Modeling of monolithic and trickle-bed reactors for the hydrogenation of styrene // *Chem. Eng. Sci.* 2003. V. 58. № 7. P. 1113–1124.
[https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(02\)00547-X](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(02)00547-X)

УДК 544.47

КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРИРОВАНИЯ НИТРОБЕНЗОЛА НА ОСНОВЕ ПАЛЛАДИЯ, НАНЕСЕННОГО НА ОПОКУ ИЛИ ДИАТОМИТ

© 2025 г. Е. В. Шувалова¹, С. И. Помогайло^{2, 5}, Е. И. Кнерельман³,
Р. И. Джусупкалиева⁴, Е. В. Пугачева², Л. М. Кустов^{1, 6, *}

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

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

³Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН,
г. Черноголовка Московской обл., 142432 Россия

⁴Западно-Казахстанский аграрно-технический университет им. Жангира хана,
г. Уральск, 090009 Республика Казахстан

⁵Всероссийский институт научной и технической информации РАН, г. Москва, 125190 Россия

⁶Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Химический факультет,
г. Москва, 119991 Россия

*E-mail: lmkustov@mail.ru

Поступила в редакцию 22.06.2025 г.

После доработки 12.09.2025 г.

Принята к публикации 20.10.2025 г.

Методом пропитки синтезированы палладиевые катализаторы, нанесенные на предварительно подготовленные природные носители — опоку и диатомит. Синтезированные катализаторы охарактеризованы физико-химическими методами и использованы для синтеза анилина в реакции гидрирования нитробензола. Исследовано влияние природы и предварительной подготовки носителей на структуру и катализитические свойства полученных катализаторов. Установлено влияние температуры процесса гидрирования и повторного использования на активность полученных катализаторов.

Ключевые слова: катализаторы, палладий, опока, диатомит, гидрирование нитробензола, анилин

DOI: 10.7868/S3034562625060078

Основной способ получения анилина, использующегося в производстве красителей, резины и других необходимых химических продуктов (например, метилдиизоцианатов для производства полиуретанов), заключается в каталитическом гидрировании нитробензола [1–2]. Гидрирование нитробензола с целью получения анилина проводят в газовой [3–5] или жидкой средах [6–14] с использованием в качестве катализаторов систем на основе переходных металлов (Ni, Cu и др.) [5, 6], нанесенных на различные носители. Для жидкофазного гидрирования нитробензола чаще всего используются катализаторы, содержащие благородные металлы [2–15]; из них пал-

ладий отличается высокой активностью в сочетании со способностью при этом не разрушать ароматическое кольцо [16].

Палладий наносят на такие носители, как оксид алюминия [3, 4], карбид кремния [6], наноцеллюлоза [7], наноглобулярный углерод [2], цеолиты [8], наноалмаз и активированный уголь [9], маггемит [10], сульфид молибдена [11] и др.

Производство анилина — крупнотоннажный промышленный процесс, который проводят при повышенных температурах (100–250°C) и давлении. Поэтому возникает необходимость в совер-

шествовании процесса, проведении его в более мягких условиях, с увеличением селективности выхода анилина.

В обзоре [2] рассмотрены и систематизированы публикации, посвященные исследованию катализаторов на основе палладия, нанесенного на углеродный материал, для процессов жидкостного гидрирования органических соединений. Особое внимание уделяется композициям палладий/наноглобулярный углерод (НГУ). Подчеркивается, что катализаторы Pd/НГУ могут быть стабильны при многократном использовании и активны в мягких условиях жидкостного гидрирования.

Палладиевые катализаторы, нанесенные на активированный уголь (С) и наноалмаз (НА), показали эффективность в реакциях гидрирования нитробензола и циклогексена в мягких условиях ($T = 45^\circ\text{C}$, давление $\text{H}_2 = 0,1 \text{ МПа}$, растворитель — этанол) со 100%-ной конверсией и 100%-ной селективностью по анилину. Катализатор 1% Pd/НА с активностью (TOF = 133,0 мин^{-1}) был в 3 раза активнее, чем 1% Pd/С (TOF = 43,4 мин^{-1}) [9]. Другой катализатор — Pd/N-BCNT-цеолит — на основе цеолита, модифицированного катионами переходных металлов (N-BCNT), — способствовал гидрированию нитробензола с конверсией 99,5% и селективностью по анилину 84% (TOF = 1,65 мин^{-1}) при 2 МПа и температуре 50°C [8].

В работе [10] сообщается об использовании минерала маггемита в качестве носителя Pd-катализаторов для гидрирования нитробензола. Так, катализатор 1% Pd/мезо- Fe_2O_3 -im, полученный методом пропитки, был более активным (TOF = 16,4 мин^{-1}) при давлении 0,1 МПа и 50°C, что объясняется лучшим распределением наночастиц Pd на носителе на основе оксида железа, отличающегося большой площадью поверхности и большим размером пор.

Среди природных материалов в качестве носителей катализаторов рассматривают диатомит и опоку для улучшения экологичности, термостабильности и удешевления катализаторов. Крупные месторождения этих минералов находятся на территории России, Казахстана и др. стран [17]. Опока и диатомит — горные осадочные кремневые породы полиморфного состава. Диатомит состоит в основном из SiO_2 (~60–80 мас.%) и ископаемых остатков панци-

рей диатомовых водорослей с примесным количеством оксидов и карбонатов металлов. Высокая пористость и наличие силианольных групп в диатомите способствуют хорошим адсорбционным свойствам, поэтому обычно его используют в качестве адсорбента для удаления вредных газов из воздуха, очистки воды, в качестве стабилизатора взрывчатых веществ. Диатомит используют также в качестве катализатора [18], а чаще носителя катализаторов в различных фотокаталитических процессах [19–21]. В отличие от диатомита, применение опоки в качестве носителя катализатора менее изучено [22].

Цель настоящей работы — исследование возможности применения опоки и диатомита в качестве природных носителей палладиевых катализаторов в модельной реакции гидрирования нитробензола.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе в качестве носителей использованы: опока Таскалинского («Опока») и диатомит («Диатомит») Утесайского месторождений Республики Казахстан. Приготовление катализаторов проводили в два этапа: первый этап — предварительная подготовка носителей, второй этап — непосредственный синтез катализатора, заключающийся в пропитке носителя раствором хлорида палладия и последующей обработке водородом высушенного носителя.

Носители катализаторов

Для приготовления катализаторов были отобраны размолотые и просеянные образцы носителей с фракциями 0,3–0,415 мм, предварительно промытые дистиллированной водой и высушенные в сушильном шкафу в течение 2 ч при температуре 100°C (образцы: «Диатомит», «Опока»). Одну часть промытых образцов носителей прокалили на воздухе при 500°C в течение 2 ч («Диатомит_500», «Опока_500»), другую — обработали 10%-ным раствором HCl, затем промыли дистиллированной водой, высушили при 100°C и прокалили на воздухе при 500°C в течение 2 ч («Диатомит_HCl_500», «Опока_HCl_500»).

Синтез катализатора

На подготовленные носители были нанесены растворы хлорида палладия с расчетом 0,5 мас.% Pd на катализаторе. Полученные образцы были

высушены и подвергнуты обработке водородом (300°C, скорость потока 30 мл/мин) в течение 2 ч.

Каталитические опыты

Реакцию гидрирования нитробензола проводили в автоклаве объемом 100 мл с тefлоновым вкладышем и краном для отбора проб под давлением. Температура реакции 20–70°C, давление водорода 1,5 МПа. Количество субстрата 0,2 г, масса катализатора 0,05 г, объем растворителя (этанол) 20 мл.

Отбор проб проводили в ходе реакции. Концентрацию исходного нитробензола и продуктов реакции в реакционной пробе определяли хроматографически на приборе Кристалюкс-4000-М с пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой OPTIMA1 (фаза OV-1, длина 30 м) с использованием внутреннего стандарта — *n*-декана ($C_{10}H_{22}$).

Определение удельной поверхности

Величину удельной поверхности образцов ($S_{уд}$) определяли статическим объемометрическим методом по низкотемпературной сорбции азота на приборе Autosorb-1 (Quantachrome Instruments, США). Расчет величины удельной поверхности проводили по методу БЭТ. Кривые распределения объема пор по размерам строили по методу BJH [23]. Все образцы были предварительно обработаны гелием и вакуумированы при 180°C; исходная опока была вакуумирована при 90°C в течение 3 ч.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Текстура образцов

Ранее [22] нами с помощью метода рентгеновской дифракции было установлено, что фазовый состав диатомита определяется присутствием SiO_2 в различных модификациях: β -кварц, β -тридимит, α -кристобалит, кубический β -кристобалит, коэсит и аморфная фаза. Опока тоже содержит SiO_2 в различных модификациях, а также Na -, Ca - и Mg -алюмосиликаты с большой долей аморфных фаз глинистых примесей [22]. По данным СЭМ-исследований обнаружено, что для образцов характерны обломки и малое количество сотовых структур со стенками толщиной ≤ 50 нм. После обработки HCl сохраняются лишь отдельные элементы сотовых структур. Обращает

на себя внимание, что по мере усложнения процедуры обработки образцов опоки морфология поверхности гранул носителей и катализаторов приобретает все более «обломочный», бесформенный характер.

На рис. 1а–4а представлены, соответственно, изотермы адсорбции–десорбции азота образцов опоки и диатомита и образцов катализаторов на основе палладия, нанесенного на опоку и диатомит. Изотермы можно отнести к 4 типу по классификации ИЮПАК, характерному для мезопористых материалов. Форма гистерезиса между ветвями адсорбции и десорбции свидетельствует о наличии щелевых мезопор. На присутствие мезопор указывают и кривые распределения объема пор по размерам (рис. 1б–4б). У необработанной опоки основное количество пор имеет радиус от 6 до 20 Å (мелкие мезопоры), а у необработанного диатомита распределение более широкое: наряду с некоторым количеством пор в интервале 6–20 Å, большинство пор более крупные, с радиусами от 20 до 200 Å и выше. Значения удельной поверхности невысоки, поскольку образцы не обладают развитой микропористой структурой (табл. 1).

При термообработке опоки при 500°C величина удельной поверхности и форма кривых распределения практически не изменяются. В то же время, обработка образца соляной кислотой с последующим прогревом до 500°C приводит к заметному возрастанию пористости (в основном, за счет мезопор) и, как следствие, росту удельной поверхности (рис. 1). По-видимому, при этом удаляются оксиды и соли алюминия, железа и др. элементов, что оказывает влияние на пористую структуру образцов. Нанесение палладия на опоку практически не изменяет величину удельной поверхности и пористости по сравнению с соответствующими образцами исходного носителя, что можно объяснить небольшим содержанием палладия (0,5 мас.%). В этом случае величина $S_{уд}$ также возрастает при обработке носителя соляной кислотой с последующим отжигом при 500°C.

В отличие от опоки, отжиг диатомита при 500°C, а также его обработка соляной кислотой с последующим отжигом при 500°C приводят к снижению величины удельной поверхности по сравнению с исходным носителем. При этом уменьшается, главным образом, объем более крупных мезопор, и кривые распределения сдви-

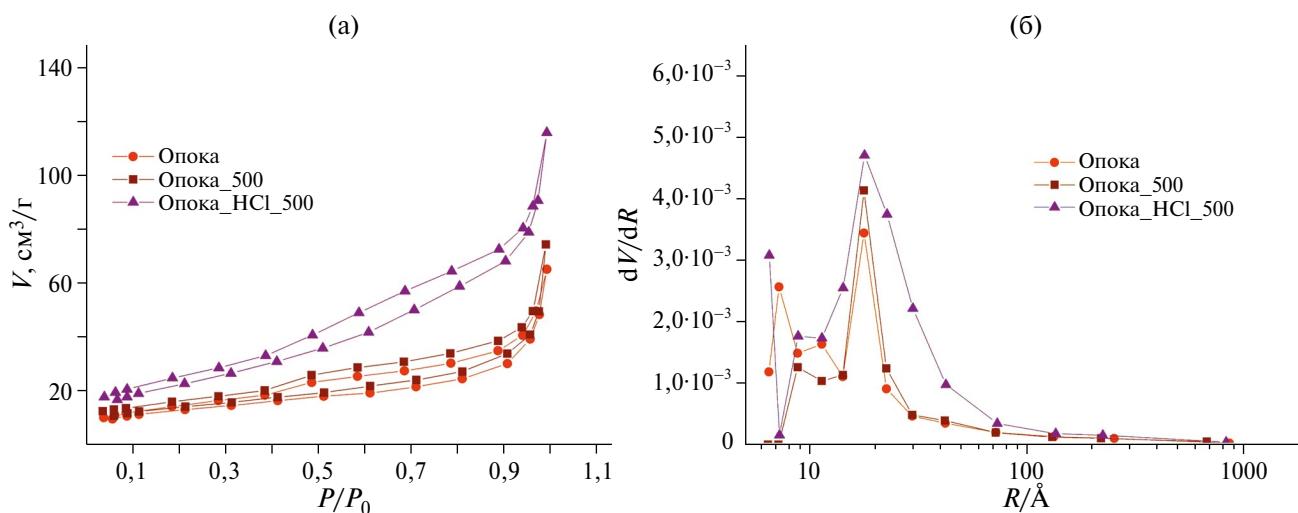


Рис. 1. Изотермы адсорбции–десорбции азота (а) и кривые распределения объема пор по размерам R (б) для образцов опоки.

Таблица 1. Текстурные характеристики изученных образцов

Образец	Удельная поверхность $S_{\text{уд}}$, м ² /г	Общий объем пор, см ³ /г	Образец	Удельная поверхность $S_{\text{уд}}$, м ² /г	Общий объем пор, см ³ /г
Опока					
Опока	47,1	0,10	Pd/опока	44,7	0,11
Опока_500	49,4	0,12	Pd/опока_500	49,5	0,12
Опока_HCl_500	81,7	0,18	Pd/опока_HCl_500	79,1	0,16
Диатомит					
Диатомит	85,6	0,34	Pd/диатомит	79,6	0,31
Диатомит_500	66,8	0,31	Pd/диатомит_500	60,7	0,32
Диатомит_HCl_500	62,4	0,23	Pd/диатомит_HCl_500	60,4	0,20

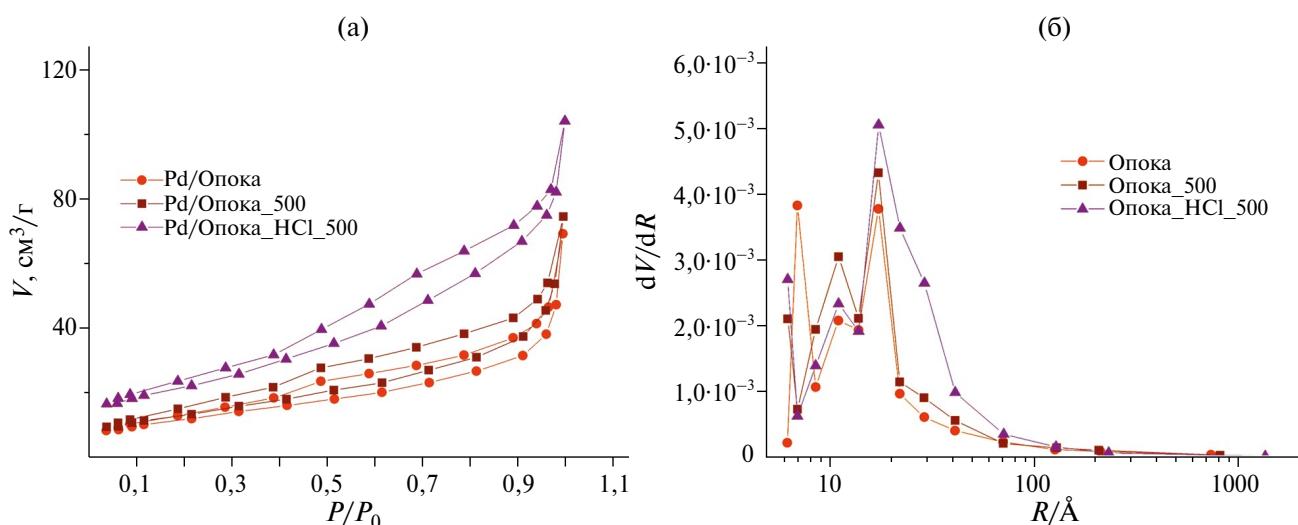


Рис. 2. Изотермы адсорбции–десорбции азота (а) и кривые распределения объема пор по размерам (б) для палладиевых катализаторов, нанесенных на опоку.

гаются в область мелких пор. Этот эффект более выражен у диатомита, обработанного соляной кислотой с последующим отжигом при 500°C (рис. 3б, табл. 1).

При нанесении 0,5 мас.% палладия на образцы исходного и обработанного диатомита наблюдается аналогичная картина: величина удельной поверхности снижается при отжиге носителя при 500°C, а также при его обработке соляной кислотой с последующим отжигом при 500°C (рис. 4, табл. 1). Образцы с нанесенным палладием имеют несколько меньшую величину $S_{\text{уд}}$ по сравнению с величиной удельной поверхности соответствующих образцов носителя, что

можно объяснить неоднородностью природных носителей.

Гидрирование нитробензола

Полученные катализаторы были тестированы в модельной реакции гидрирования нитробензола с получением анилина (целевой продукт) при двух температурах — 70 и 20°C. Гидрирование нитробензола в жидкой фазе водородом при 70°C (рис. 5) показало, что катализаторы на опоке были более активны, чем соответствующие катализаторы на диатомите. При исследовании влияния обработки носителя на каталитические свойства катализаторов оказалось, что наимень-

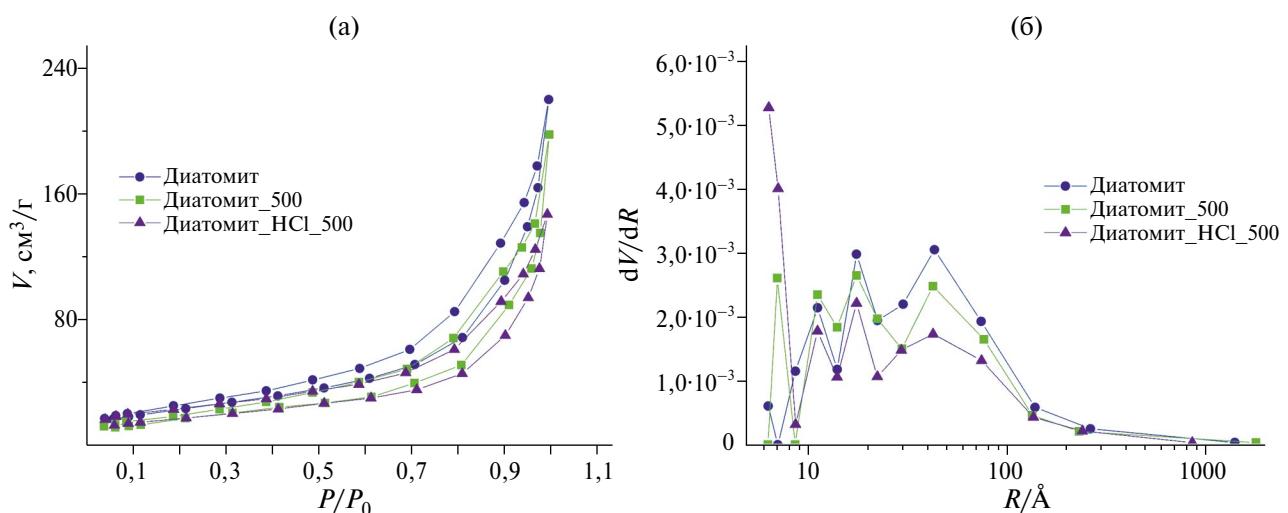


Рис. 3. Изотермы адсорбции–десорбции азота (а) и кривые распределения объема пор по размерам (б) для образцов диатомита.

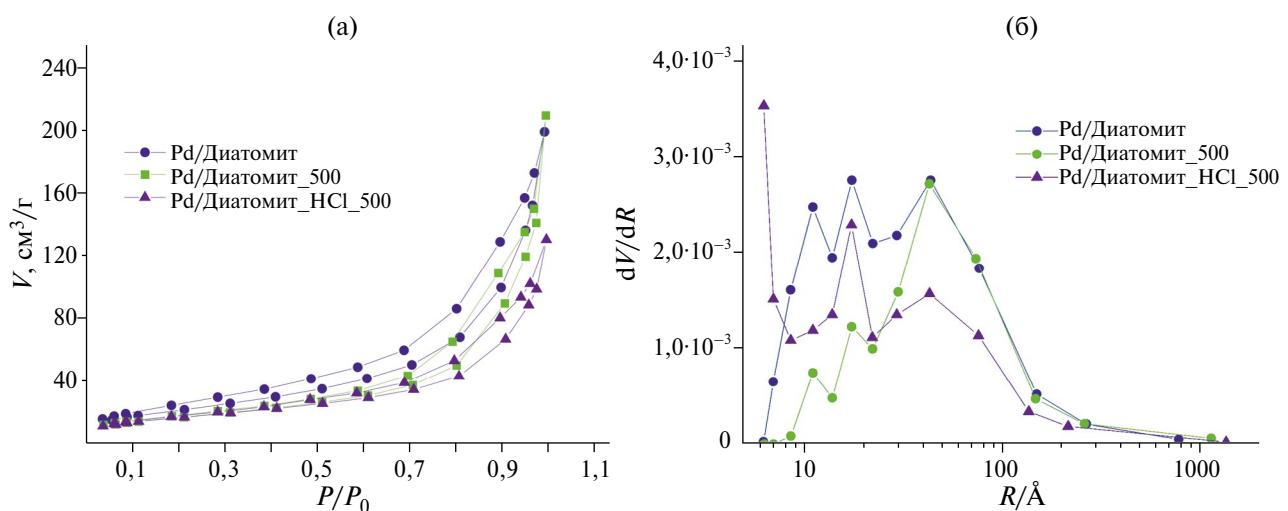


Рис. 4. Изотермы адсорбции–десорбции азота (а) и кривые распределения объема пор по размерам (б) для палладиевых катализаторов, нанесенных на диатомит.

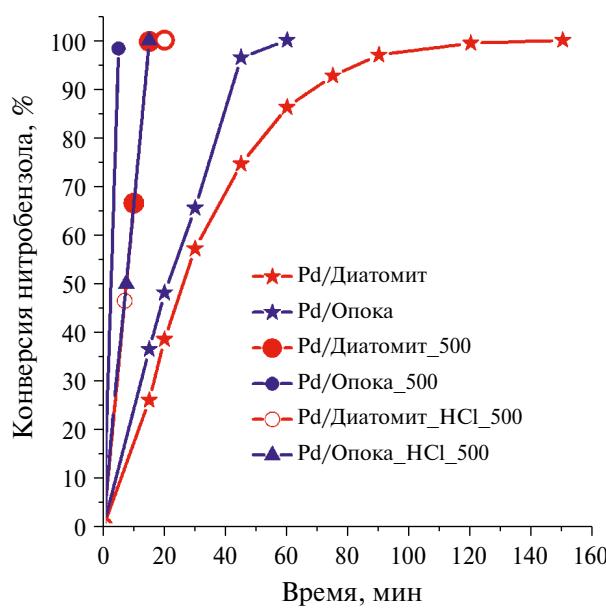


Рис. 5. Зависимость конверсии нитробензола при 70°C от времени в присутствии палладиевых катализаторов на опоке и диатомите. Условия гидрирования: давление H_2 – 1,5 МПа, масса субстрата – 0,2 г, масса катализатора – 0,05 г, объем растворителя (этанол) – 20 мл.

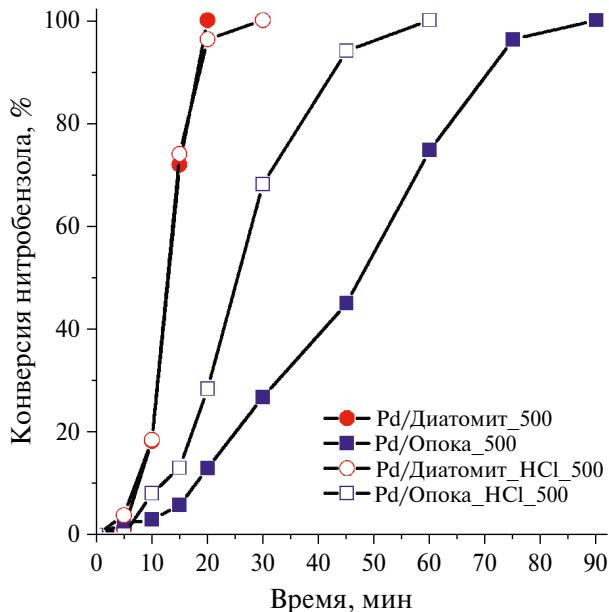


Рис. 6. Зависимость конверсии нитробензола при 20°C от времени в присутствии палладиевых катализаторов на опоке и диатомите. Условия гидрирования: давление H_2 – 1,5 МПа, масса субстрата – 0,2 г, масса катализатора – 0,05 г, объем растворителя (этанол) – 20 мл.

шей активностью обладал катализатор Pd/диатомит на основе необработанного диатомита, который был просто промыт дистиллированной водой от возможных растворимых примесей (солей металлов и пр.). В целом катализитическая активность получения анилина при проведении процесса при 70°C возрастила в ряду: Pd/диатомит < Pd/опока \leq Pd/диатомит_500 \leq Pd/диатомит_HCl_500 < Pd/опока_500 < Pd/опока_HCl_500.

Таким образом, наибольшей активностью при 70°C обладали катализаторы, нанесенные на носители, обработанные либо кислотой, либо кислотой и отжигом.

Испытания катализаторов при гидрировании нитробензола при 20°C (рис. 6) показали обратную тенденцию, активность катализаторов возрастила в ряду: Pd/опока_500 < Pd/опока_HCl_500 < Pd/диатомит_HCl_500 \leq Pd/диатомит_500.

Палладиевые катализаторы на диатомите при 20°C были более эффективны, чем нанесенные на опоку. Кроме того, в этих условиях наблюдалась обратная ситуация и с влиянием обработки катализатора: носители, подвергнутые только

отжигу, были активнее, чем обработанные соляной кислотой с последующим отжигом при 50°C. Таким образом, на активность палладиевого катализатора влияет способ обработки носителя.

Повторное использование катализаторов показало, что наблюдается лишь незначительное снижение их активности. В первом цикле гидрирования нитробензола при 20°C TOF 23,1 мин^{-1} , во втором цикле TOF 22,4 мин^{-1} , в третьем цикле TOF 21,9 мин^{-1} . При проведении процесса как при 70°C, так и при 20°C селективность по анилину достигает 100%. При проведении процесса как при 70°C, так и при 20°C селективность по анилину достигает 100%.

В табл. 2 представлены данные, полученные при проведении процесса жидкофазного гидрирования нитробензола на палладиевых катализаторах, исследованных в настоящей работе, и на ряде палладиевых катализаторов на других носителях, описанных в литературе.

Как видно из приведенных данных, палладиевые катализаторы, нанесенные на опоку и диатомит, проявляют высокую активность при проведении жидкофазного гидрирования нитробензола в мягких условиях, и по характери-

Таблица 2. Сравнение катализитических характеристик палладиевых катализаторов

Катализатор	<i>T</i> , °C	<i>P</i> _{H₂} , МПа	<i>t</i> , мин	Конверсия/ селективность, % ^a	TOF, мин ⁻¹ ^b	Ссылка
Pd/опока	70	1,5	60	100/100	11,5	Данная работа
Pd/опока_500	70	1,5	10	100/100	69,2	Данная работа
Pd/опока_HCl_500	70	1,5	15	100/100	46,1	Данная работа
Pd/диатомит	70	1,5	150	100/100	4,6	Данная работа
Pd/диатомит_500	70	1,5	20	100/100	34,6	Данная работа
Pd/диатомит_HCl_500	70	1,5	20	100/100	34,6	Данная работа
Pd/опока_500	20	1,5	90	100/100	7,3	Данная работа
Pd/опока_HCl_500	20	1,5	60	100/100	11,5	Данная работа
Pd/диатомит_500	20	1,5	60	100/100	34,6	Данная работа
Pd/диатомит_HCl_500	20	1,5	30	100/100	231	Данная работа
3% Pd/C	30	3	40	30/35	0,0875	[23]
3% Pd/C	70	3	40	100/90	2,0	[23]
2,5% Pd/C	50	6	20	100/100	133,0	[24]
1% Pd/C	45	0,1	120	100/100	43,4	[25]
3% Pd/C	50	6	20	100/100	6,6	[26]

^aКонверсия нитробензола, селективность по анилину.^bTOF = моль _{продукта реакции} ·⁻¹ ·¹ ·⁻¹ ·⁻¹.

стикам сравнимы с другими палладиевыми катализаторами или даже превосходят их. 100%-ная конверсия была достигнута при 70°C за 10 мин, в то время как при 20°C полная конверсия достигается за 20 мин при 100%-ной селективности по анилину. Отжиг носителей приводит к повышению их эффективности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены катализаторы на основе палладия, нанесенные на природные материалы — опоку и диатомит. Исследование влияния предварительной обработки на структуру носителей показало, что мезопористая структура образцов сохраняется. Введение 0,5 мас.% палладия не оказывает сильного влияния на структурные характеристики носителей. Показано, что палладиевые катализаторы на природных носителях демонстрируют высокую активность в гидриро-

вании нитроароматики на примере нитробензола в очень мягких условиях проведения процесса (20–70°C) с высоким выходом и 100%-ной селективностью по анилину. Установлено, что предварительная термообработка носителей увеличивает активность катализаторов. Кроме того, палладиевые катализаторы, нанесенные на экологичные природные носители, такие как диатомит и опока, могут быть повторно использованы с незначительным снижением активности. Таким образом, оба природных материала — и опока, и диатомит — могут быть применены в качестве носителей катализаторов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа в части исследований катализитических испытаний выполнена при финансовой поддержке Российской научного фонда (грант № 23-73-30007). Работы по синтезу катализаторов

выполнены по теме государственного задания № 125021201985-8 ИСМАН. Часть исследований структуры катализаторов выполнена по теме государственного задания FFSG-2024-0016, № государственной регистрации 124020500064-2 с использованием оборудования центра коллективного пользования «Новые нефтехимические процессы, полимерные композиты и адгезивы» ФИЦ ПХФ и МХ РАН (№ 77601).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Шувалова Елена Владимировна, к.х.н., н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2657-7735>

Помогайло Светлана Ибрагимовна, к.х.н., с.н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8200-0706>

Кнерельман Евгения Иосифовна, к.х.н., в.н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5920-1139>

Джусупкалиева Роза Ибраимовна, магистр, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8916-0008>

Пугачева Елена Владимировна, к.х.н., с.н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4354-8776>

Кустов Леонид Модестович, д.х.н., профессор, зав. лабораторией, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2312-3583>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Полотнюк О.Я. К истории пуска первого производства анилина парофазным контактным восстановлением нитробензола водородом // Каталит в промышленности. 2013. № 4. С. 77–80.
[Polotnyuk O.Ya. The history of start of the first production of aniline by vapor phase contact reduction of nitrobenzene with hydrogen // Kataliz v promyshlennosti. 2013. № 4. P. 77–80 (In Russ.)].
2. Мироненко Р.М., Лихолобов В.А., Бельская О.Б. Наноглобулярный углерод и палладиевые катализаторы на его основе для процессов жидкофазного гидрирования органических соединений // Успехи химии. 2022. Т. 91. № 1. RCR5017.
<https://doi.org/10.1070/RCR5017>
[Mironenko R.M., Likholobov V.A., Belskaya O.B. Nanoglobular carbon and palladium–nanoglobular carbon catalysts for liquid-phase hydrogenation of organic compounds // Russ. Chem. Rev. 2022. V. 91. № 1. RCR5017 (In Russ.).
[https://doi.org/10.1070/RCR5017
- 3. Li C., Liu S., Yang F., Zhang Y., Gao Z., Yuan X., Zheng X. Synthesis of \$\gamma\$ -Al₂O₃–supported Pt nanoparticles using Al-based metal-organic framework as medium and their catalytic performance for total propene oxidation and selective nitrobenzene hydrogenation // Mater. Chem. Phys. 2020. V. 240. ID 122146.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122146>
- 4. Morisse C.G., McCullagh A.M., Campbell J.W., Mitchell C., Carr R.H., Lennon D.L. Mechanistic insight into the application of alumina-supported Pd catalysts for the hydrogenation of nitrobenzene to aniline // Ind. Eng. Chem. Res. 2022. V. 61. № 30. P. 10712–10722.
<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.2c01134>
- 5. Sangeetha P., Shanthi K., Rama Rao K.S., Viswanathan B., Selvam P. Hydrogenation of nitrobenzene over palladium-supported catalysts — Effect of support // Appl. Cat. A: Gen. 2009. V. 353. № 2. P. 160–165.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.10.044>
- 6. Zhao J.X., Yao D., Li L., Li J.H., Jiao Z.F., Guo, X.Y. Enhanced catalytic performance of B-doped SiC supported Ni catalysts for the hydrogenation of nitroarenes // Appl. Catal. A: Gen. 2024. V. 678. ID 119726.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2024.119726>
- 7. Чепайкин Е.Г., Помогайло С.И., Ткаченко О.П., Шувалова Е.В., Кустов Л.М., Борщ В.Н., Кнерельман Е.Г., Помогайло Д.А. Синтез, структура и катализитические свойства нанокомпозитов на основе наночастиц палладия, закиси меди и магнетита, внедренных в наноцеллюлозную матрицу // Журн. физ. химии. 2024. Т. 98. № 6. С. 117–124.
\[Chepaikin E.G., Pomogailo S.I., Tkachenko O.P., Shuvalova E.V., Kustov L.M., Borschch V.N., Knerelman E.I., Pomogailo D.A. Synthesis, Structure, and catalytic properties of nanocomposites based on palladium, copper\(I\) oxide, and magnetite nanoparticles embedded in a nanocellulose matrix // Russ. J. Phys. Chem. A. 2024. V. 98. № 6. P. 1233–1240.
<https://doi.org/10.31857/S0044453724060176>
\[Chepaikin E.G., Pomogailo S.I., Tkachenko O.P., Shuvalova E.V., Kustov L.M., Borschch V.N., Knerelman E.I., Pomogailo D.A. Synthesis, Structure, and catalytic properties of nanocomposites based on palladium, copper\(I\) oxide, and magnetite nanoparticles embedded in a nanocellulose matrix // Russ. J. Phys. Chem. A. 2024. V. 98. № 6. P. 1233–1240.
\[https://doi.org/10.1134/S003602442470016X\\].\]\(https://doi.org/10.1134/S003602442470016X\)
- 8. Vanyorek L., Prekob A., Sikora E., Reizer E., Muránsky G., Kristály F., Viskolcz B., Fiser F. Application of carbon nanotube coated aluminosilicate beads as «support on support» catalyst for hydrogenation of nitrobenzene // J. Ind. Eng. Chem. 2019. V. 79. P. 307–313.
<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.07.006>
- 9. Калмыков П.А., Клюев М.В. Исследование палладиевых катализаторов гидрирования на основе наноалмазов и активированного угля // Нефтехимия. 2016. Т. 56. № 1. С. 35–40.
<https://doi.org/10.7868/S002824211506009X>](https://doi.org/10.1070/RCR5017)

- [*Kalmykov P.A., Klyuev M.V.* A study of palladium hydrogenation catalysts based on nanodiamonds and activated carbon // *Petrol. Chemistry*. 2016. V. 56. № 1. P. 27–32. <https://doi.org/10.1134/S0965544115080095>].
10. *Jiang T., Du S., Jafari T., Zhong W., Sun Y., Song W., Luo Z., Hines W.A., Suib S.L.* Synthesis of mesoporous $\text{—Fe}_2\text{O}_3$ supported palladium nanoparticles and investigation of their roles as magnetically recyclable catalysts for nitrobenzene hydrogenation // *Appl. Cat. A: Gen.* 2015. V. 502. P. 105–113. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.05.013>
11. *Zhu S., Lv Z., Jia X., Wang J., Li X., Dong M., Fan W.* Pd nanoflakes epitaxially grown on defect MoS_2 nanosheets for enhanced nitroarenes hydrogenation to anilines // *Appl. Catal. B: Environ.* 2024. V. 351. ID 123958. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2024.123958>
12. *Hu Z., Cheng Y., Wu M., Duan Y., Yang Y., Lu T.* A novel strategy for the preparation of supported pd as an efficient catalyst for the hydrogenation of nitrobenzene in mild conditions // *Catalysts*. 2023. V. 13. № 11. ID 1438. <https://doi.org/10.3390/catal13111438>
13. *Белых Л.Б., Скрипов Н.И., Степанова Т.П., Шмидт Ф.К.* Особенности жидкофазного гидрирования нитробензола и *o*-нитрохлорбензола в присутствии Pd–P-содержащих наночастиц // *Кинет. Катал.* 2015. Т. 56. № 2. С. 182–190. <https://doi.org/10.7868/S0453881115010037>
[*Belykh L.B., Skripov N.I., Stepanova T.P. and Shmidt F.K.* Liquid-phase hydrogenation of nitrobenzene and *o*-nitrochlorobenzene in the presence of phosphorus-containing palladium nanoparticles // *Kinet. Catal.* 2015. V. 56. № 2. P. 181–189. <https://doi.org/10.1134/S0023158415010036>]
14. *Hajdu V., Muránszky G., Prekob A., Kristály F., Fiser B., Lakatos J., Viskolcz B., Vanyorek L.* Palladium decorated nickel and zinc ferrite spinel nanoparticles applied in aniline synthesis — development of magnetic catalysts // *J. Mater. Res. Technol.* 2022. V. 19. P. 3624–3633. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.06.113>
15. *Couto C.S., Madeira L.M., Nunes C.P., Araújo P.* Commercial catalysts screening for liquid phase nitrobenzene hydrogenation // *Appl. Catal. A: Gen.* 2016. V. 522. P. 152–164. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.04.032>
16. *Turáková M., Salmi T., Eränen K., Wärnå J., Murzin D Yu., Králik M.* Liquid phase hydrogenation of nitrobenzene // *Appl. Cat. A: Gen.* 2015. V. 499. P. 66–76. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.04.002>
17. *Смирнов П.В., Жакипбайев Б.Е., Староселец Д.А., Дерягина О.И., Баталин Г.А., Гареев Б.И., Вергунов А.В.* Диатомиты и опоки месторождений западного Казахстана: литология, структурно-текстурные параметры, потенциал использования // *Изв. Томск. политехн. ун-та. Инженеринг георесурсов*. 2023. Т. 334. № 7. С. 187–201. <https://doi.org/10.18799/24131830/2023/7/4046>
[*Smirnov P.V., Zhakipbayev B.E., Staroselets D.A., Derryagina O.I., Batalin G.A., Gareev B.I., Vergunov A.V.* Diatomites and opoka from Western Kazakhstan deposits: lithogeochimistry, structural and textural parameters, potential of use // *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*. 2023. V. 334. № 7. P. 187–201 (In Russ.). <https://doi.org/10.18799/24131830/2023/7/4046>].
18. *Xu Q., Sheng X., Jia H., Li N., Zhang J., Shi H., Niu M., Ping Q.* Diatomite stabilized KOH: an efficient heterogeneous catalyst for cyclopentanone self-condensation // *ChemCatChem*. 2020. V. 13. № 3. P. 916–923. <https://doi.org/10.1002/cctc.202001538>
19. *Zhao Y., Sun Q., Zhang J., Sheng J.* Construction of Fe/N/C nano-clusters anchored on porous diatomite for efficient removal of norfloxacin via the adsorption-PMS activation // *Sep. Purif. Technol.* 2023. V. 310. ID 123127. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.123127>
20. *Zhou J., Cheng L., Ma Z., Weng X., Gao J.* Integrated nanostructures of $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ /diatomite based on low-grade diatomite as efficient catalyst for photocatalytic degradation of methylene blue: performance and mechanism // *Catalysts*. 2023. V. 13. № 5. ID 796. <https://doi.org/10.3390/catal13050796>
21. *Xue L., Liang E., Wang J.* Fabrication of magnetic $\text{ZnO}/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ /diatomite composites: improved photocatalytic efficiency under visible light irradiation // *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 2022. V. 33. P. 1405–1424. <https://doi.org/10.1007/s10854-021-07568-w>
22. *Джусупкалиева Р.И., Быстро娃 И.М., Помогайло С.И., Борщ В.Н.* Синтез в процессе низкотемпературного горения на основе природной опоки Co–Mn-катализаторов глубокого окисления CO и пропана // *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2024. Т. 18. № 6. С. 17–27. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-6-17-27>
[*Jussupkaliyeva R.I., Bystrova I.M., Pomogailo S.I., Borshch V.N.* Synthesis of Co–Mn catalysts for deep oxidation of CO and propane based on natural opoka by low-temperature combustion // *Powder Metallurgy Functional Coatings*. 2024. V. 18. № 6. P. 17–27. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-6-17-27>].
23. *Greg S., Sing K.* Absorption, specific surface, porosity. Secjnd Edition, Academic Press, London. 1982. 304 p.

24. Turáková M., Králik M., Lehock P., Pikna L., Smrčcová M., Remeteiová D., Hudák A. Influence of preparation method and palladium content on Pd/C catalysts activity in the liquid phase hydrogenation of nitrobenzeno aniline // Appl. Cat. A: Gen. 2014. V. 476. P. 103–112.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2014.02.025>
25. Kalmykov P.A., Magdalinova N.A., Klyuev M.V. Comparison of palladium catalysts based on nanodiamonds and activated carbon in hydrogenation reactions // Petrol. Chemistry. 2015. V. 55. № 1. P. 63–67.
<https://doi.org/10.1134/S0965544115010065>
26. Pikna L., Heželová M., Demčáková S., Smrčová M., Plešingerová B., Štefanko M., Turáková M., Králik M., Puliš P., Lehocký P. Effect of support on activity of palladium catalysts in nitrobenzene hydrogenation // Chem. Pap. 2014. V 68. № 5. P. 591–598.
<https://doi.org/10.2478/s11696-013-0497-3>

УДК 661.883.1; 665.652.2; 544.478

КАТАЛИЗАТОРЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА НА ОСНОВЕ НАНЕСЕННЫХ НА СИЛИКАГЕЛЬ БИ- И МОНОЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ Cr(II) С ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛЬНЫМИ ЛИГАНДАМИ

© 2025 г. В. И. Овчинникова^{1, 2}, И. Э. Нифантьев¹, П. Д. Комаров¹,
М. Е. Миняев¹, П. В. Ивченко^{1, *}

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

²Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,
Химический факультет, г. Москва, 119991 Россия

*E-mail: phpasha1@yandex.ru

Поступила в редакцию 17.09.2025 г.

После доработки 20.10.2025 г.

Принята к публикации 22.10.2025 г.

Комплексы Cr(II) с лигандами циклопентадиенильного типа взаимодействуют с предварительно прокаленным мезопористым силикагелем, образуя активные катализаторы (ко)полимеризации этилена. Сравнительное исследование комплексов состава CrL₂ (L – циклопентадиенил (Cr1), инденил (Cr2), 1-метилинденил (Cr3)), нанесенных на прокаленный при 700°C мезопористый силикагель ES-70, выявило качественные различия между полученными катализаторами с содержанием Cr 1 мас.%. Показано, что катализатор на основе Cr3 оказался наименее активным, в то время как производительность катализатора Cr2 вдвое превышала производительность катализатора Cr1 в гомополимеризации этилена. В сополимеризации этилена с гексеном-1 бис(инденильный) комплекс Cr2 также продемонстрировал максимальную активность; предполагается, что повышенная активность этого комплекса обусловлена его димерной природой. Для всех трех комплексов наблюдалось образование гомополимера этилена, а возможные причины различий в химическом поведении мономерных и димерных хромоценоов при реакции с силикагелем обсуждаются в работе¹.

Ключевые слова: катализаторы Union Carbide, нанесенные катализаторы, полиэтилен, силикагель, хромоцены

DOI: 10.7868/S3034562625060082

Согласно актуальным оценкам, мировой объем производства полиэтиленов (ПЭ) различных марок в 2025 г. достиг величины ~120 млн т в год [1], что делает ПЭ наиболее массовым полиолефином [2, 3]. Современная индустрия ПЭ использует технологии свободно-радикальной гомополимеризации и координационной (ко)полимеризации этилена и α -олефинов. В координационной (ко)полимеризации этилена широко применяют титан-магниевые катализаторы Циглера–Натты [2, 4, 5], оксидно-хромовые ка-

тилизаторы [2, 6, 7], а также металлоценовые и пост-металлоценовые катализаторы на основе комплексов металлов 4 группы [2, 4, 8]. Помимо оксидно-хромовых катализаторов в полиолефиновой индустрии нашли применение и нанесенные хромовые катализаторы, получаемые взаимодействием хромоцена $(\eta^5\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cr}$ (Cr1) с предварительно прокаленным мезопористым силикагелем ($m\text{SiO}_2$) – так называемые катализаторы Union Carbide (UC, рис. 1а) [9].

Механизм иммобилизации Cr1 основан на его взаимодействии с поверхностными $=\text{Si}–\text{OH}$ -фрагментами, концентрация которых воздей-

¹ Дополнительные материалы доступны в электронном виде по DOI статьи: 10.31857/S0028242125060082

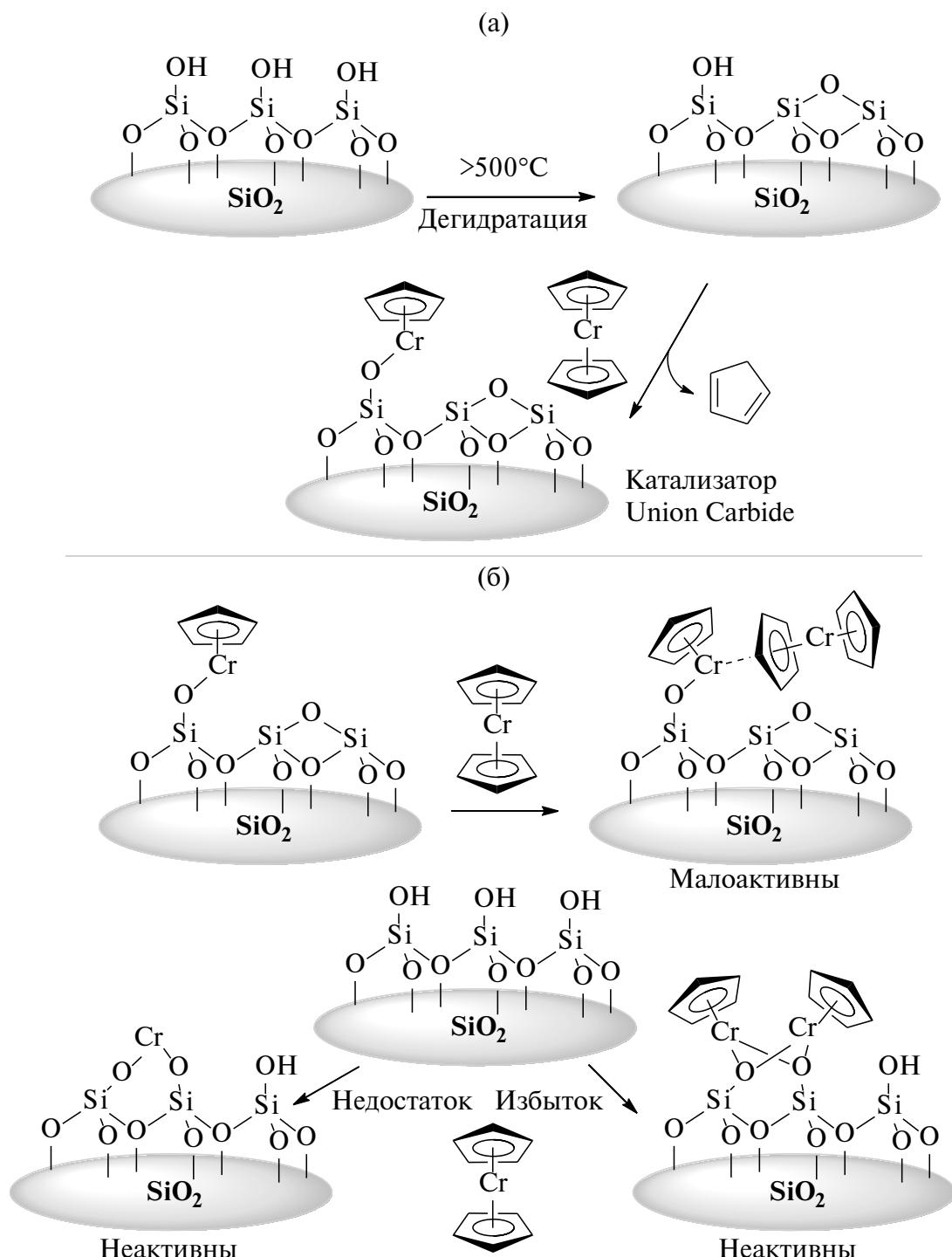


Рис. 1. Хромовые катализаторы Union Carbide (UC): (а) приготовление нанесенных катализаторов; (б) формирование малоактивных и неактивных частиц в зависимости от концентраций $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ -групп на поверхности $m\text{SiO}_2$ и Cr1 в растворе, используемом для нанесения.

ствует на свойства катализатора: при низкой концентрации силанольных групп избыток **Cr1** связывается с иммобилизованными центрами ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) $\text{CrO-Si}^=$, что приводит к снижению активности катализатора (рис. 1б) [10, 11]. При высоких концентрациях =Si-OH также может происходить полный гидролиз **Cr1**, а также образование биядерных комплексов (рис. 1б) [12]; эти процессы приводят к образованию неактивных частиц [13]. Концентрацию силанольных групп на поверхности $m\text{SiO}_2$ регулируют режимом предварительной термообработки носителя [14, 15]. Для приготовления катализаторов типа UC обычно используют $m\text{SiO}_2$, прокаленный при повышенных температурах ($>500^\circ\text{C}$) [13].

Ранее в качестве прекатализаторов типа UC были исследованы различные комплексы хрома(II) с η^5 -лигандами. Было показано, что введение алкильных или арильных заместителей в C_5H_5 -фрагмент комплекса приводит к снижению активности катализаторов в полимеризации этилена [16]. Данные о каталитической активности бис(инденильного) комплекса **Cr2** фрагментарны; в отдельных экспериментах в присутствии молекулярного водорода катализатор на основе **Cr2** уступал по активности катализатору на основе **Cr1** [17]. Вместе с тем в работе [17] показано, что катализатор на основе **Cr2** обладает более высокой термической стабильностью по сравнению с катализатором на основе **Cr1**; этот факт объясняется более сильной склонностью инденильного лиганда выступать в качестве донора, что приводит к стабилизации активных центров катализатора.

Мы предположили, что различие в каталитических свойствах **Cr1** и **Cr2** может быть обусловлено другими факторами — например, установленной в ходе более поздних исследований качественной разницей в молекулярной структуре этих комплексов, имеющих мономерную (**Cr1**) [18] и димерную (**Cr2**) [19] природу.

Экспериментальная проверка этого предположения являлась целью настоящего исследования. В данной работе представлены результаты сравнительного изучения каталитического поведения комплексов **Cr1**, **Cr2** и мономерного бис(η^5 -1-метилинденил)хрома(II) (**Cr3**) в полимеризации этилена, в результате которого была выявлена более высокая активность **Cr2** по сравнению с **Cr1** и **Cr3**, что указывает на перспективность использования биядерных (и даже

полиядерных) комплексных соединений хрома при получении катализаторов полимеризации этилена.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Растворители и реагенты

Толуол, *n*-гексан (>99%, Компонент-Реактив) кипятили над Na и перегоняли в атмосфере аргона. ТГФ (>99%, Компонент-Реактив) кипятили над Na в присутствии бензофенона и перегоняли в атмосфере аргона. Гексен-1 (>99%, Sigma-Aldrich) хранили над Na фольгой. Дициклопентадиен, 1*H*-инден, NaH, $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$, иодметан, раствор *n*-бутиллития в гексане (2,5 М) и раствор триизобутилалюминия $^i\text{Bu}_3\text{Al}$ (1 М в гептане) производства компании Sigma-Aldrich использовали без дополнительной очистки. Для приготовления нанесенных катализаторов был отобран микросферический $m\text{SiO}_2$ марки ES70 (Ecovyst, США). Этилен марки 3,5 (99,95%, Линде газ) и водород (99,9999%, Линде газ) использовали без дополнительной очистки.

1-Метилинден был синтезирован по описанной методике [20]. Описанные в химической литературе методики синтеза комплексов **Cr1** [21], **Cr2** [17, 19] и **Cr3** [22] были оптимизированы; полученные комплексы очищены перекристаллизацией, их строение доказано элементным анализом и РСА (рис. Д1–Д3) (см. дополнительные материалы (ДМ) к работе).

Подготовка носителя и приготовление катализаторов

Термообработку исходного предварительно высушенного при 150°C $m\text{SiO}_2$ проводили с использованием вертикальной трубчатой печи (Henan Sante Furnace Technology Co., Ltd, КНР), в псевдоожженном слое в кварцевой трубке с пористым дном, диаметром 60 мм. Аргон дополнительно очищали посредством пропускания через колонку, заполненную кобальтовыми молекулярными ситами 3 Å, предварительно прокаленными при 320°C . Прокаливание $m\text{SiO}_2$ проводили при 700°C в течение 8 ч, после чего силикагель охлаждали до комнатной температуры, перемещали в сосуд Шленка, вакуумировали и заносили в бокс.

Прокаленный силикагель (0,5 г) помещали в сосуд Шленка, смачивали 3 мл толуола и нано-

сили рассчитанное количество комплекса хрома(II) (0,1 ммоль, что соответствует 1,0 мас.% Cr), растворенного в 2 мл толуола. Через 15 мин наблюдали практически полный переход окраски из раствора на силикагель (рис. Д4). Через 8 ч полученный катализатор центрифugировали, промывали толуолом (2 мл), пентаном (2 мл) и сушили в вакууме (0,1 мм рт. ст.) до постоянной массы.

Анализ носителя и катализатора

Исследования носителя и нанесенных катализаторов методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) проводили с использованием микроскопа Thermo Phenom XL G2 (Thermo Fisher Scientific, США), ускоряющее напряжение 15 кВ. Порошкообразный образец наносили на электропроводящую клейкую поверхность с последующим напылением тонкого слоя серебра.

Характеристики поверхности носителя определяли методом низкотемпературной азотной порометрии на анализаторе пористости Belsorp miniX (MicrotracBEL Corp., Япония). Расчет удельной площади поверхности проводили с использованием метода BET (Бруэнауэра–Эммета–Теллера) [23, 24]. Изотермы адсорбции получали при -196°C после дегазации образца при 350°C до остаточного давления 0,02 мм рт. ст в течение 4 ч. Расчеты порометрического объема и распределения объемов пор по диаметрам проводили по десорбционной ветви изотермы, пользуясь стандартной процедурой ВЖН (Барретта–Джойнера–Халенды) [25]. Характеристики пористости силикагеля ES-70: удельная площадь поверхности $S = 270 \text{ м}^2/\text{г}$, объем пор $V_p = 1,58 \text{ мл/г}$, средний диаметр пор $d = 20 \text{ нм}$.

Содержание сианольных групп определяли методом термогравиметрического анализа (ТГА) с использованием TGA/DSC1 (Mettler Toledo, США) в диапазоне 20 – 1000°C . Расчет количества гидроксильных групп n_{OH} (SiO_2) проводили согласно формуле (1):

$$n_{\text{OH}}(\text{SiO}_2) = 2n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{2(WL(T_0) - WL(T_{\text{final}}))}{100 \cdot M_{\text{H}_2\text{O}}}, \quad (1)$$

где $WL(T_0) - WL(T_{\text{final}})$ — потеря массы (мас.%) при разности температур $T_0 - T_{\text{final}}$, $M_{\text{H}_2\text{O}}$ — молекулярная масса воды, 18 Да.

Полимеризация этилена

Перед началом полимеризации термостатируемый стальной автоклав высокого давления объемом 500 мл (рис. Д5) вакуумировали (0,5 мм рт.ст.) при температуре 80°C в течение 1 ч. В аргоновом боксе отвешивали требуемое количество катализатора, переносили в стальную трубку, закрывающуюся с обеих сторон шаровыми кранами. Автоклав продували этиленом и в токе этилена присоединяли стальную емкость с катализатором. После этого автоклав вакуумировали в течение 10 мин, вводили свежеперегнанный n -гептан (200 мл) и 0,3 мл $^i\text{Bu}_3\text{Al}$ (1М). Для проведения полимеризации в присутствии сомономера в автоклав помещали 2 мл гексана-1. На этой стадии дополнительно вводили рассчитанный объем водорода. Далее, общее давление этилена повышали до 14 атм, увеличивая скорость перемешивания до 1000 об/мин с одновременным вводом катализатора. Полимеризацию проводили в течение 1 ч.

После окончания полимеризации сливали избыточное давление и извлекали полиэтилен из автоклава. Полученный полимер выдерживали 2 ч в растворе 2 мл соляной кислоты в 300 мл метанола, фильтровали и промывали метанолом (2×150 мл). Полученный ПЭ высушивали в сушильном шкафу при 80°C в течение 6 ч.

Исследование (ко)полимеров

Исследования полимеров методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) проводили с помощью синхронного термогравиметрического анализатора NanJing Dazhan Testing Instrument DZ–STA200 в динамическом режиме нагревание–охлаждение в атмосфере аргона; скорость нагрева и охлаждения $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$. Точность измерения температуры $\pm 0,2^{\circ}\text{C}$.

Показатель текучести расплава при высокой нагрузке (ПТР_{21,6}) полимеров определяли в соответствии с ASTM D1238 «Стандартный метод испытания для определения вязкости расплава термопластмасс» с использованием пластометра выталкивающего типа LR-A001-C (Lonroy Equipment Co., КНР) при температуре 190°C и нагрузке 21,6 кг.

Исследования методом гель-проникающей хроматографии проводили в 1,2,4-трихлорбензоле (135°C , скорость потока 1 мл/мин) с использо-

ванием интегрированного прибора Agilent 1260 Infinity II High Temperature GPC System (Agilent Technologies, США), оснащенном предколонкой PLgel Olexis Guard 50×7.5 мм и колонкой PLgel Olexis 300×7.5 мм ($2 \cdot 10^3 - 1 \cdot 10^7$ Да), автоматическим пробоотборником и детектором показателя преломления. Измерения регистрировали с универсальной калибровкой по полистирольному стандарту.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез и структура прекатализаторов Cr1–Cr3

В синтезе прекатализаторов Cr1–Cr3 были использованы реакции переметаллирования между C_5H_5Na , C_9H_7Na или $C_{10}H_9Na$ и хлоридами хрома (схема 1). Выбор хлорида хрома ($CrCl_3$ или $CrCl_2$) определяли доступностью реагентов: натриевые производные доступных циклопентадиена и $1H$ -индена вводили в реакцию с $CrCl_3$ в мольном соотношении 3 : 1; при этом один эквивалент натриевого производного выступал в качестве восстановителя $Cr(III)$ до $Cr(II)$. Синтез Cr3 является двухстадийным, и с целью повышения суммарного выхода продукта в пересчете на исходный $1H$ -инден в реакцию вводили $CrCl_2$.

Рентгеноструктурный анализ (PCA) комплексов был выполнен с целью доказательства структуры полученных комплексов: сопоставле-

ние результатов анализа (рис. Д1–Д3, табл. Д1) с опубликованными ранее данными для комплексов Cr1, Cr2 и Cr3 [18, 19, 22] не выявило существенных различий.

Свойства носителя

Гранулометрический состав, морфология частиц и характеристики пористости носителя важны для получения нанесенных катализаторов, поскольку влияют на формирование активных центров на поверхности носителя и обеспечивают фрагментацию частиц носителя в ходе полимеризации [26].

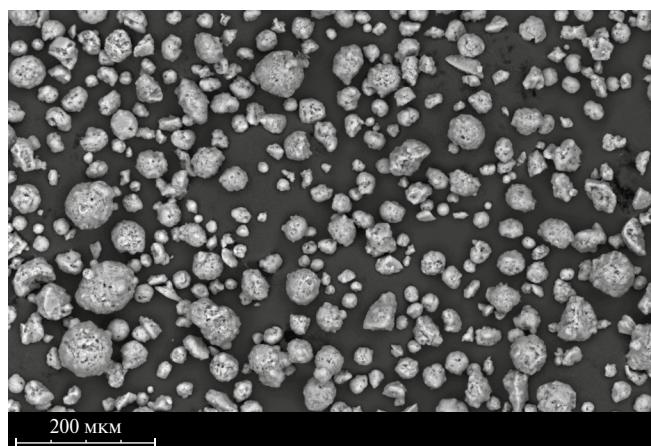


Рис. 2. Микрофотография образца силикагеля ES-70.

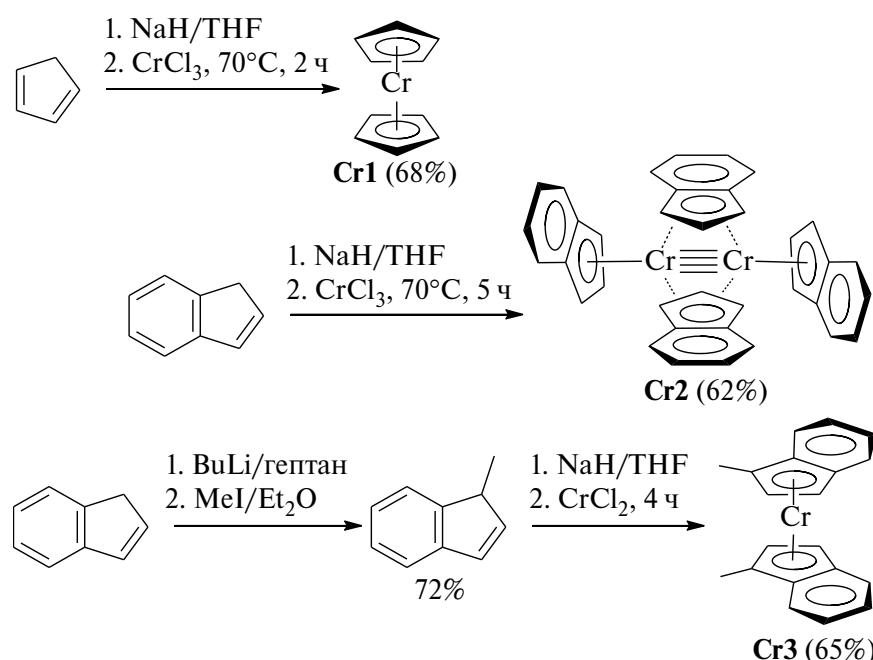


Схема 1. Синтез прекатализаторов Cr1–Cr3.

Силикагель ES-70 представляет собой мезопористый материал, широко используемый в приготовлении нанесенных катализаторов полимеризации олефинов. Анализ морфологии носителя (рис. 2) позволяет сделать вывод о микросферической форме частиц, имеющих широкое распределение по размеру. Содержание $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ -групп в прокаленных образцах определяли с использованием ТГА [27]. Согласно полученным данным (рис. Д6), дегидратация ES-70 протекает в два этапа: на первом этапе (20–200°C) происходит удаление слабо связанной воды, на втором (>210°C) — дегидратация силенольных групп.

Изотермы адсорбции/десорбции силикагеля ES-70 соответствовали типу IV, характерному для микросферических мезопористых носителей [28]. Как было показано ранее [29], поверхностная концентрация $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ -групп после прокаливания при 700°C обычно составляет ~0,8 OH/нм². По данным ТГА, содержание силенольных фрагментов в прокаленном при 700°C силикагеле ES-70 составило 0,4 ммоль/г, что коррелирует с литературными данными.

Синтез катализаторов

Получение катализаторов типа UC основано на взаимодействии поверхностных $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ -групп предварительно прокаленного $m\text{SiO}_2$ с сэндвичевыми комплексами Cr(II). Реакция протекает достаточно быстро (несколько минут), ее визуальным признаком является переход окраски комплекса из раствора на носитель

(рис. Д4). Иммобилизация комплексов Cr1, Cr2 и Cr3 из растворов в толуоле протекала с близкими скоростями, успешное нанесение комплексов подтверждалось полным переходом окраски из раствора на носитель.

Полимеризация этилена

Синтезированные образцы катализаторов были исследованы в супензионной полимеризации этилена в отсутствие и в присутствии молекулярного водорода и гексена-1. Результаты экспериментов представлены в табл. 1.

Полимеризационные эксперименты на катализаторах, полученных с использованием Cr1, Cr2 и Cr3, продемонстрировали, что наибольшей активностью в полимеризации этилена в отсутствие и в присутствии гексена-1 или H_2 обладал катализатор на основе биядерного комплекса Cr2. При этом катализаторы на основе моноядерных комплексов Cr1 и Cr3 демонстрировали сопоставимую активность в среде чистого этилена, 0,2 и 0,3 г_{ПЭ}/(мг_{кат}·ч) соответственно.

Для катализаторов на основе Cr1 и Cr2 наблюдалось значительное повышение активности при введении гексена-1 в реакционную смесь, что, по всей видимости, связано с «эффектом сомономера». Данный эффект достаточно часто встречается как в металлоценовом, так и в хромовом катализе; при этом исследователи до сих пор не имеют четкого представления о природе этого эффекта. Одно из существующих объясне-

Таблица 1. Каталитические эксперименты по полимеризации этилена (гептан (200 мл), 14 atm этилена, 80°C, 0,3 мл $^1\text{Bu}_3\text{Al}$ (1М), перемешивание 1000 об/мин)

Прекатализатор	n_{Cr} , мкмоль	Гексен, мл	V_{H_2} , мл	Масса ПЭ, г	Активность г _{ПЭ} /(мг _{кат} ·ч)	$M_{\text{н}}^{1)}$	$\mathfrak{D}_{\text{M}}^{1)}$	$T_{\text{пл}}$, °C ²⁾	ПТР _{21,6} , г/10 мин
Cr1	9,6	—	—	11,9	0,2	—	—	137,3	—
Cr1	4,8	2	—	18,8	0,8	—	—	136,3	—
Cr1	4,8	2	200	8,5	0,3	373,1	4,9	136,5	—
Cr2	9,6	—	—	32,6	0,7	—	—	133,9	—
Cr2	4,8	2	—	37,1	1,5	—	—	133,9	—
Cr2	4,8	2	200	10,2	0,4	79,9	17,4	135,8	0,9
Cr3	9,6	—	—	17,0	0,3	—	—	139,8	—
Cr3	4,8	2	—	3,3	0,1	—	—	139,5	—
Cr3	4,8	2	200	<1	0	—	—	—	—

Условия полимеризации: ¹⁾ По данным ГПХ. ²⁾ По данным ДСК.

ний эффекта сомономера основано на предположении о том, что введение сомономера (появление короткоцепочечных разветвлений) снижает кристалличность ПЭ, что, в свою очередь, облегчает диффузию этилена к активным центрам полимеризации [30]. Для катализатора на основе **Cr3** при проведении сополимеризации этилена/гексена-1 эффекта сомономера не наблюдалось, катализатор демонстрировал крайне низкую активность, $0,1 \text{ г}_{\text{ПЭ}}/(\text{мг}_{\text{кат}} \cdot \text{ч})$.

Полученные образцы полиэтиленов характеризовались небольшим изменением температуры плавления при введении сомономера (рис. 3), что свидетельствует об отсутствии или незначительной степени внедрения гексена-1 в полимерную цепь. Вид кривых ДСК не позволяет оценить степень внедрения гексена-1 — более того, для **Cr2** в присутствии сомономера и H_2 образовывался полимер с более высокой $T_{\text{пл}}$. В любом случае величина $T_{\text{пл}}$ полученных ПЭ превышала величину температуры плавления этилен-гексеновых ЛПЭНП ($<130^{\circ}\text{C}$).

Введение водорода приводило к снижению активности катализаторов; при этом активности катализаторов на основе **Cr1** и **Cr2** были сопоставимы и составляли $0,3$ и $0,4 \text{ г}_{\text{ПЭ}}/(\text{мг}_{\text{кат}} \cdot \text{ч})$, а активность катализатора на основе **Cr3** была близка к нулю. Данный экспериментальный факт согласуется с тем, что катализаторы UC демонстрируют отклик на водород. Уникальной особенностью катализаторов на основе **Cr1** является крайне высокая скорость передачи цепи на водород. Введение водорода приводит к полиэтилену, в структуре которого практически отсутствуют концевые двойные связи. В то же время в аналогичных условиях оксидно-хромовые

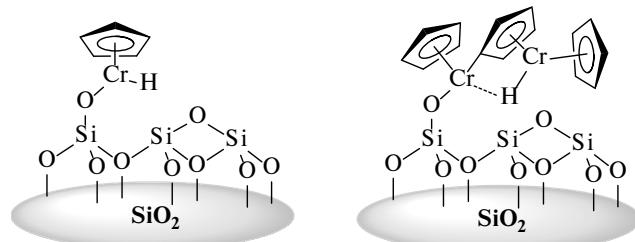


Схема 2. Гидридные комплексы Cr(III), предложенные ранее в качестве активных частиц катализаторов UC [32].

катализаторы и катализаторы Циглера–Натты образуют полимеры со значительной степенью ненасыщенности концевых групп [31].

В недавнем исследовании [32] было показано, что активными частицами катализаторов UC могут являться биметаллические смешанно-лигандные гидридные комплексы Cr(III) (схема 2). Формирование подобных центров при использовании **Cr1** требует использования высоких концентраций прекатализатора; кроме того, на начальной стадии образуются малоактивные комплексы Cr(II) (рис. 16).

При этом исследование катализаторов с различным содержанием **Cr1** методом ИК-спектроскопии продемонстрировало, что гидридные комплексы хрома(III), предположительно являющиеся активными центрами, образуются в достаточном количестве только при концентрации прекатализатора, превышающей 1%. В работе [32] также было показано, что подобные гидридные комплексы могут образовываться посредством С–Н-активации циклопентадиенильного лиганда на поверхности силикагеля, о чем свидетельствовали катализитические эксперименты с пердейтерированным **Cr1** в роли прекатализатора. С помощью метода ИК-спектроскопии образцов катализаторов также была показана возможность активации связи С–Н циклопентадиенильного кольца. В спектре появлялась дополнительная полоса, соответствующая группам Si–OD на поверхности носителя. Также было показано, что подобный процесс может протекать только для хемосорбированной молекулы хромоцена: при полимеризации этилена на катализаторе, содержащем $0,25\% (\text{C}_5\text{D}_5)_2\text{Cr}$ и $0,75\% (\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cr}$, в ИК-спектре наблюдались лишь следовые количества концевых $-\text{CH}_2\text{D}$ -групп, тогда как после полимеризации дейтерирован-

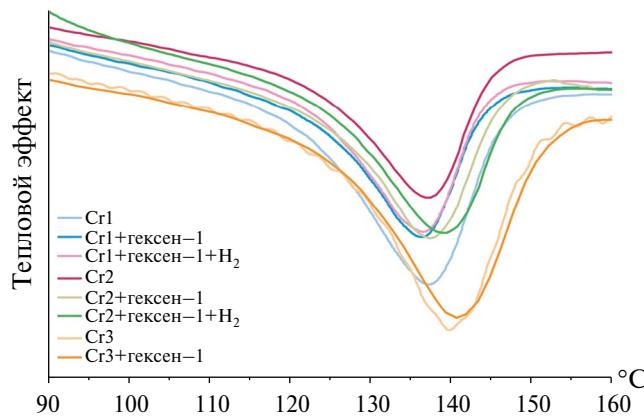


Рис. 3. Вид ДСК-кривых полученных полиэтиленов.

ного этилена наблюдалась в основном концевые $-\text{CD}_2\text{H}$ -группы.

Дальнейшие квантово-химические расчеты, приведенные в работе [32], указывают на то, что гидридные комплексы получаются после взаимодействия координационно ненасыщенного атома хрома фрагмента $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{CrO-Si=}$ с хемосорбированной молекулой **Cr1** с образованием связи Cr-Cr (эндотермический и эндергонический процесс). Далее происходит C-H -активация и образуются димерные мостиковые гидриды, которые в последствии реагируют с остаточными гидроксильными группами на поверхности силикагеля и распадаются на соответствующие мономерные гидриды, являющиеся активными центрами (схема 3). Предполагается, что дальнейшая полимеризация протекает по стандартному механизму Косси–Арлмана [32].

Результаты экспериментов по полимеризации указывают на более высокую активность катализатора, приготовленного с использованием биядерного комплекса **Cr2**. В исследованном ряду катализатор на основе **Cr3** продемонстрировал наименьшую активность, что подтверждает несостоительность высказанной ранее гипотезы о стабилизации каталитического центра при замене циклопентадиенильного лиганда на более донорный инденильный лиганд.

С учетом сравнительно низких концентраций прекатализаторов в растворе и содержания **Cr**

в катализаторах (1,0 мас.%) можно предположить, что биядерный комплекс **Cr2** взаимодействует с изолированными силанольными группами tSiO_2 с образованием мостиковых биядерных частиц (схема 4), близких по структуре описанному ранее комплексу состава $[(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)_2\mu-(\eta^3\text{-C}_9\text{H}_7)\mu\text{-Cl}]\text{Cr}_2$ [19]. Также можно предположить, что полимеризация этилена на катализаторе, содержащем **Cr2**, вполне может протекать по механизму, аналогичному представленному на схеме 3. При этом для образования гидридных комплексов не требуется участие второй молекулы источника хрома, так как комплекс **Cr2** изначально представляет собой димер. Применение комплекса с димерной структурой в качестве прекатализатора, вероятнее всего, позволяет избежать энергетически невыгодной стадии образования связи Cr-Cr , что, в свою очередь, приводит к более высокой активности катализатора при небольших концентрациях **Cr2**.

Таким образом, нанесением сэндвичевых комплексов хрома(II) — производных циклопентадиена-1,3 (**Cr1**), 1*H*-индена (**Cr2**) и 3-метил-1*H*-индена (**Cr3**) — на поверхность прокаленного при 700°C мезопористого силикагеля ES-70 нами были приготовлены катализаторы с содержанием **Cr** 1 мас.%. В ходе сравнительных экспериментов по супензионной полимеризации этилена было показано, что катализатор на основе **Cr2** демонстрирует наибольшую активность.

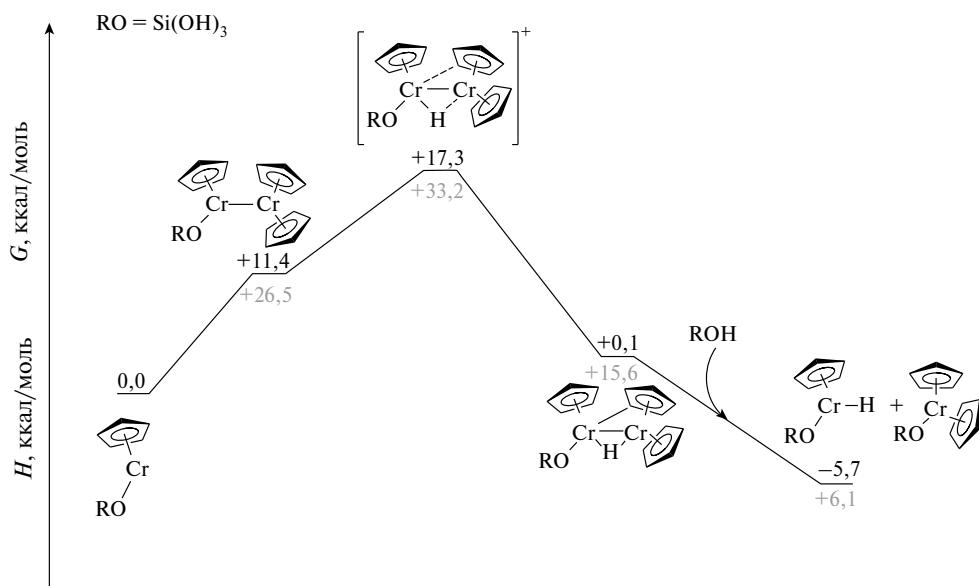


Схема 3. Механизм образования гидридных комплексов Cr(III) на поверхности катализатора на основе **Cr1** [32].

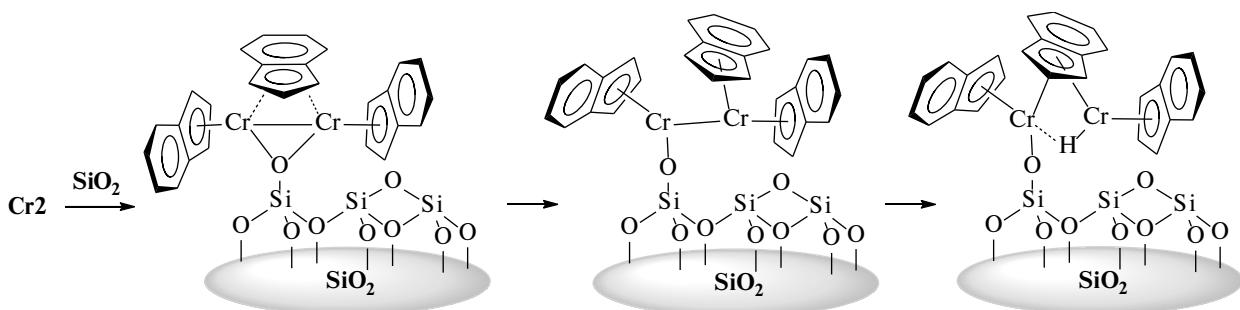


Схема 4. Предполагаемый механизм образования димерных гидридных комплексов Cr(III) катализатором на основе Cr2.

С учетом предложенной ранее концепции двухцентрового механизма полимеризации этилена [32] можно предположить, что именно биядерная природа комплекса **Cr2**, способствующая формированию биядерных активных комплексов, является причиной более высокой активности катализатора на основе **Cr2** по сравнению со стандартным катализатором UC на основе **Cr1**.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИНХС РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

И.Э. Нифантьев является членом редакционной коллегии журнала «Нефтехимия»; в остальном авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Овчинникова Валерия Игоревна, м.н.с., ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-7859-0376>

Нифантьев Илья Эдуардович, д.х.н., профессор, зав. лабораторией, ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-9151-1890>

Комаров Павел Денисович, н.с., ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-4181-5022>

Миняев Михаил Евгеньевич, к.х.н., с.н.с., ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-4089-3697>

Ивченко Павел Васильевич, д.х.н., в.н.с., ORCID: 0000-0002-0181-5952

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Market volume of polyethylene worldwide from 2015 to 2022, with a forecast for 2023 to 2030. Statistica. <https://www.statista.com/statistics/1245162/polyethylene-market-volume-worldwide/> (дата обращения: 15.09.2025).
- Jubinville D., Esmizadeh E., Saikrishnan S., Tzogannakis C., Mekonnen T. A comprehensive review of global production and recycling methods of polyolefin (PO) based products and their post-recycling applications // Sustain. Mater. Technol. 2020. V. 25. ID e00188. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2020.e00188>
- Global Polyolefins Market Snapshot. FGE Nexant. <https://www.nexanteca.com/blog/202410/global-polyolefins-market-snapshot> (дата обращения: 18.10.2025).
- Sauter D.W., Taoufik M., Boisson C. Polyolefins, a success story // Polymers. 2017. V. 9. № 6. ID 185. <https://doi.org/10.3390/polym9060185>
- Nifant'ev, I.E., Salakhov I.I., Ivchenko P.V. Transition metal-(μ -Cl)-aluminum bonding in α -olefin and diene chemistry // Molecules. 2022. V. 27. № 21. ID 7164. <https://doi.org/10.3390/molecules27217164>
- McDaniel M.P. Controlling polymer properties with the Phillips chromium catalysts // Ind. Eng. Chem. Res. 1988. V. 27. № 9. P. 1559–1564. <https://doi.org/10.1021/ie00081a001>
- Nifant'ev I., Komarov P., Sadrtdinova G., Safronov V., Kolosov N., Ivchenko P. Mechanistic insights of ethylene polymerization on Phillips chromium catalysts // Polymers. 2024. V. 16. № 5. ID 681. <https://doi.org/10.3390/polym16050681>
- Shamiri A., Chakrabarti M.H., Jahan S., Hussain M.A., Kaminsky W., Aravind P.V., Yehye W.A. The Influence of Ziegler–Natta and metallocene catalysts on polyolefin structure, properties, and processing ability // Materials. 2014. V. 7. № 7. P. 5069–5108. <https://doi.org/10.3390/ma7075069>

9. *Hoganson C.W., Doren D.J., Theopold K.H.* Selectivity in the polymerization of olefins with cyclopentadienyl chromium catalysts: A density functional study // *Macromolecules*. 2004. V. 37. № 2. P. 566–572. <https://doi.org/10.1021/ma035080g>
10. *Zecchina A., Spoto G., Bordiga S.* Interaction of chromocene with the silica surface, and structure of the active species for ethene polymerization // *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 1989. V. 87. P. 149–160. <https://doi.org/10.1039/dc9898700149>
11. *Schnellbach M., Köhler F.H., Blümel J.* The Union Carbide catalyst ($\text{Cp}_2\text{Cr} + \text{SiO}_2$), studied by solid-state NMR // *J. Organomet. Chem.* 1996. V. 520. № 1–2. P. 227–230. [https://doi.org/10.1016/0022-328x\(96\)00295-x](https://doi.org/10.1016/0022-328x(96)00295-x)
12. *Ellis P.J., Joyner R.W., Maschmeyer T., Masters A.F., Niles D.A., Smith A.K.* An EXAFS investigation of chromocene on silica using empirical, semi-empirical and *ab initio* methods // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 1996. V. 111. № 3. P. 297–305. [https://doi.org/10.1016/1381-1169\(96\)00012-x](https://doi.org/10.1016/1381-1169(96)00012-x)
13. *Karol F.J., Wu C., Reichle W.T., Maraschin N.J.* Role of silanol groups in formation of supported chromocene catalysts // *J. Catal.* 1979. V. 60. № 1. P. 68–76. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(79\)90068-x](https://doi.org/10.1016/0021-9517(79)90068-x)
14. *Gallas J.-P., Goupil J.-M., Vimont A., Lavalley J.-C., Gil B., Gilson J.-P., Misraque O.* Quantification of water and silanol species on various silicas by coupling IR spectroscopy and *in situ* thermogravimetry // *Langmuir*. 2009. V. 25. № 10. P. 5825–5834. <https://doi.org/10.1021/la802688w>
15. *Ide M., El-Roz M., De Canck E., Vicente A., Planckaert T., Bogaerts T., Van Driessche I., Lynen F., Van Speybroeck V., Thybault-Starzyk F., Van Der Voort P.* Quantification of silanol sites for the most common mesoporous ordered silicas and organosilicas: total versus accessible silanols // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2013. V. 15. № 2. P. 642–650. <https://doi.org/10.1039/c2cp42811c>
16. *Messere R., Noels A.F., Dournel P., Breulet J.* Derivatives of chromocene in ethylene polymerisation. In: *Metathesis Polymerization of Olefins and Polymerization of Alkynes* / Ed.Y. Imamoglu, NATO ASI Series. Springer, Dordrecht. 1998. V. 506. P. 393–401. https://doi.org/10.1007/978-94-011-5188-7_24
17. *Karol F.J., Munn W.L., Goeke G.L., Wagner B.E., Maraschin N.J.* Supported bis(indenyl)- and bis(fluorenlyl)-chromium catalysts for ethylene polymerization // *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.* 1978. V. 16. № 4. P. 771–778. <https://doi.org/10.1002/pol.1978.170160405>
18. *Flower K.R., Hitchcock P.B.* Crystal and molecular structure of chromocene ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)₂Cr // *J. Organomet. Chem.* 1996. V. 507. № 1–2. P. 275–277. [https://doi.org/10.1016/0022-328x\(95\)05747-d](https://doi.org/10.1016/0022-328x(95)05747-d)
19. *Heinemann O., Jolly P.W., Krüger C., Verhovnik G.P.J.* Bis(indenyl)chromium is a dimer // *Organometallics*. 1996. V. 15. № 26. P. 5462–5463. <https://doi.org/10.1021/om960899m>
20. *Grimmer N.E., Coville N.J., Koning C.B., Smith J.M., Cook L.M.* Zirconium bis-indenyl compounds. Synthesis and X-ray crystallography study of 1- and 2-substituted bis(R-indenyl)zirconium dichloride metallocenes // *J. Organomet. Chem.* 2000. V. 616. № 1–2. P. 112–127. [https://doi.org/10.1016/s0022-328x\(00\)00570-2](https://doi.org/10.1016/s0022-328x(00)00570-2)
21. *Wilkinson G.* Cyclopentadienyl compounds of chromium, molybdenum and tungsten // *J. Am. Chem. Soc.* 1954. V. 76. № 1. P. 209–211. <https://doi.org/10.1021/ja01630a053>
22. *Meredith M.B., Crisp J.A., Brady E.D., Hanusa T.P., Yee G.T., Brooks N.R., Kucera B.E., Young V.G.* High-Spin and spin-crossover behavior in monomethylated bis(indenyl)chromium(II) complexes // *Organometallics*. 2006. V. 25. № 21. P. 4945–4952. <https://doi.org/10.1021/om060534u>
23. *Brunauer S., Emmett P.H., Teller E.* Adsorption of gases in multimolecular layers // *J. Am. Chem. Soc.* 1938. V. 60. № 2. P. 309–319. <https://doi.org/10.1021/ja01269a023>
24. *Bae Y.-S., Yazaydin A.Ö., Snurr R.Q.* Evaluation of the BET method for determining surface areas of MOFs and zeolites that contain ultra-micropores // *Langmuir*. 2010. V. 26. № 8. P. 5475–5483. <https://doi.org/10.1021/la100449z>
25. *Barrett E.P., Joyner L.G., Halenda P.P.* The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms // *J. Am. Chem. Soc.* 1951. V. 73. № 1. P. 373–380. <https://doi.org/10.1021/ja01145a126>
26. *Severn J.R.* Recent developments in supported polyolefin catalysts: A Review. In: *Multimodal Polymers with Supported Catalysts* / Eds. A.R. Albunia, F. Prades, D. Jeremic. Cham: Springer, 2019. P. 1–54. https://doi.org/10.1007/978-3-030-03476-4_1
27. *Ek S., Root A., Peussa M., Niinistö L.* Determination of the hydroxyl group content in silica by thermogravimetry and a comparison with ¹H MAS NMR results // *Thermochim. Acta*. 2001. V. 379. № 1–2. P. 201–212. [https://doi.org/10.1016/s0040-6031\(01\)00618-9](https://doi.org/10.1016/s0040-6031(01)00618-9)
28. *Bardestani I.R., Patience G.S., Kaliaguine S.* Experimental methods in chemical engineering: specific surface area and pore size distribution measurements—BET, BJH, and DFT // *Canad. J. Chem. Eng.* 2019. V. 97. № 11. P. 2781–2791. <https://doi.org/10.1002/cjce.23632>

29. *Comas-Vives A.* Amorphous SiO₂ surface models: energetics of the dehydroxylation process, strain, *ab initio* atomistic thermodynamics and IR spectroscopic signatures // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2016. V. 18. № 10. P. 7475–7482.
<https://doi.org/10.1039/c6cp00602g>
30. *McDaniel M.P., Schwerdtfeger E.D., Jensen M.D.* The «comonomer effect» on chromium polymerization catalysts // *J. Catal.* 2014. V. 314. P. 109–116.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2014.04.002>
31. *Karol F.J., Karapinka G.L., Wu C., Dow A.W., Johnson R.N., Carrick W.L.* Chromocene catalysts for ethylene polymerization: Scope of the polymerization // *J. Polym. Sci. A-1: Polym. Chem.* 1972. V. 10. № 9. P. 2621–2637.
<https://doi.org/10.1002/pol.1972.150100910>
32. *Trummer D., Nobile A.G., Payard P.-A., Ashuiev A., Kakiuchi Y., Klose D., Jeschke G., Copéret C.* Union carbide polymerization catalysts: from uncovering active site structures to designing molecularly-defined analogs // *Chem. Sci.* 2022. V. 13. № 37. P. 11091–11098.
<https://doi.org/10.1039/d2sc04235e>

ДЕМЕРКАПТАНИЗАЦИЯ НЕФТИ В ПРИСУТСТВИИ БЕСХЛОРНОГО РЕАГЕНТА

© 2025 г. А. В. Ильин¹, А. В. Манекина¹, В. Д. Савеленко², У. А. Махова¹,
А. А. Шевцов¹, Н. О. Буров¹, Н. А. Климов¹,
Д. Ю. Мухина¹, А. С. Лядов¹, *, М. А. Ершов²

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

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

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

Поступила в редакцию 17.09.2025 г.

После доработки 06.10.2025 г.

Принята к публикации 20.10.2025 г.

В работе исследованы гомогенные катализаторы на основе переходных металлов и аминных лигандов в присутствии аprotонных растворителей в процессе демеркаптанизации нефти с пониженным расходом реагента без разделения смеси. Показано, что каталитическая композиция на основе комплекса меди с диэтаноламином в присутствии диметилсульфоксида, этанола и воды является наиболее эффективной. Использование такого реагента при 80°C в течение 1 ч позволяет снизить содержание сероводорода и легких меркаптанов на 99% при расходе катализатора менее 1 г на 1 г удаляемых тиолов. Разработанная каталитическая система показала эффективность при очистке нефти в поточном режиме. Предложенный реагент может быть рекомендован для осуществления демеркаптанизации нефти в условиях промысла.

Ключевые слова: демеркаптанизация нефти, подготовка нефти к транспортированию, гомогенные катализаторы, комплексные соединения меди

DOI: 10.7868/S3034562625060099

Согласно требованиям ГОСТ Р 51858 товарная нефть в зависимости от массового содержания серосодержащих соединений подразделяется на два вида: для нефти вида 1 предельные концентрации составляют ≤ 20 ppm по сероводороду и ≤ 40 ppm по сумме метил- и этилмеркаптанов. Превышение этих показателей относит сырье к виду 2, где предельное содержание сероводорода и суммы легких меркаптанов не должно превышать 100 ppm.

Тем не менее некоторые добываемые нефти на территории Российской Федерации и прочих стран СНГ характеризуются высоким содержанием сероводорода и меркаптанов [1]. Например, в нефтях Тенгизского и Арланского месторождений содержание таких соединений может достигать нескольких сотен ppm, что существенно превышает обозначенные стандартом пределы [2]. Дополнительная обработка нефти не-

обходима для снижения концентрации тиолов во избежание коррозии оборудования и для получения коррозионностойких продуктов нефтепереработки [3].

Наиболее распространенные в России технологии очистки нефти и газового конденсата от сероводорода и меркаптанов основаны на физическом выделении легколетучих серосодержащих соединений отдувом углеводородным газом [4, 5], химическом извлечении данных веществ в форме натриевых солей в результате обработки раствором щелочи с последующей регенерацией катализаторного комплекса или адсорбции серосодержащих соединений [6]. Такие методы очистки характеризуются низкими операционными затратами и низким расходом реагентов, но вместе с тем их реализация подразумевает строительство отдельных блоков

с реакционными емкостями и необходимостью очистки образующихся сточных вод, что приводит к значительному увеличению затрат, которые оправданы только при больших объемах добычи.

При малых объемах добычи и для доочистки нефти после отдува применяют альтернативную технологию очистки с использованием поглотителей — веществ, химически взаимодействующих с сероводородом и меркаптанами [7, 8]. Такой метод, в отличие от описанных выше, характеризуется низкими капитальными затратами при высоких расходах реагентов: в среднем 10 кг на 1 кг поглощаемых серосодержащих веществ.

Таким образом, актуальным является создание технологии жидкофазной каталитической окислительной демеркаптанизации с использованием реагентов на основе металлокомплексных катализаторов (МКК), позволяющих осуществлять превращение тиолов без их дополнительного связывания.

Металлокомплексные катализаторы состоят из двух компонентов: активного металла, способного выступать донором или акцептором электронов для окислительно-восстановительных реакций, и лигандов для стабилизации металла в растворе [9]. Кроме того, встречается использование металлических солей без лигандов, но в присутствии апротонного растворителя с дополнительными количествами кислородсодержащего соединения, дополнительно окисляющего тиолы за счет молекулярного кислорода [10]. С химической точки зрения МКК как катализаторы облегчают химические превращения отдельных соединений, однако с технологической точки зрения их корректнее воспринимать как реагенты, поскольку после реакции они не выделяются из системы и удаляются из нефти при обезвоживании и обессоливании на установках ЭЛОУ.

Наиболее распространенным процессом гомофазного окисления меркаптанов является процесс Мерокс, применяемый для удаления серосодержащих компонентов из легких фракций нефтяного происхождения [11]. Для проведения каталитической реакции в жидкой фазе необходимо присутствие активного металла, который может многократно участвовать в цикле $\text{Me}^{n+} \leftrightarrow \text{Me}^{(n-1)+}$. Благодаря способности к обратимым окислительно-восстановительным превращениям и возможности активации моле-

кулярного кислорода широкое применение в процессах каталитической демеркаптанизации находят переходные металлы. Наиболее изученными являются соединения железа, никеля, кобальта и меди; так, в частности, основными компонентами катализатора процесса демеркаптанизации нефти «Мерокс» являются фталоцианиновые комплексы кобальта [15].

Двухвалентная медь, благодаря высокой стабильности координационных комплексов и хорошей растворимости в органической фазе, также проявляет высокую эффективность в реакциях селективного окисления серосодержащих соединений в жидкой фазе. Кроме того, катионы меди формируют стабильные промежуточные комплексы с тиолами, существенно ускоряя селективное окисление меркаптанов до дисульфидов [12, 13]. Одновременно медь в целом является менее токсичным соединением в сравнении с кобальтом, что может быть важно при дальнейшей очистке водных стоков [16].

В большинстве известных исследований и патентов в качестве источника меди используют хлорид меди(II). Однако применение хлоридных комплексов ограничено строгими требованиями ГОСТ 51858-2020, регламентирующими содержание органических хлоридов нефти до 6 ppm, а хлористых солей до 900 мг/кг. Таким образом, несмотря на высокую каталитическую активность хлорсодержащих соединений меди, использование хлоридов как противоионов в составе катализатора ограничено.

Ключевым фактором, определяющим стабильность, растворимость и каталитическую эффективность комплексов [17], является подбор подходящих лигандов. Существуют исследования активности катализаторов на основе кобальта с различными лигандами, в которых конверсия меркаптанов изменяется в широком диапазоне при прочих равных условиях [18]. Замену лигандов и изменение каталитической активности связывают с различной локализацией свободной электронной пары в лигандах, что отражается на прочности координационной связи и способности переходного металла принимать электроны. Кроме того, различные лиганды создают стерические затруднения для доступа тиолов к металлу.

В литературе ранее в качестве лигандов было описано большое количество аминов [19, 20],

в связи с чем для более глубокого изучения в данной работе были выбраны моноэтаноламин (МЭА), диэтаноламин (ДЭА) и аммиак. Эти соединения широко используются в нефтехимии и газоочистке, характеризуются хорошей растворимостью в водо-органических средах и способны эффективно стабилизировать металлические комплексы. В частности, ДЭА и МЭА формируют хелатные комплексы с ионом Cu^{2+} , повышая устойчивость катализитической системы в процессе демеркаптанизации [21].

Известен возможный механизм реакции металлокомплексов, включающий образование сложной структуры с тиолом, которая может взаимодействовать с кислородом с образованием нестабильного продукта, способного быстро разлагаться с образованием дисульфидов. При диссоциации тиолов образуется анион RS^- , восстанавливающий $\text{Me}^{(n-1)+}$, что позволяет молекулярному кислороду вновь окислить металл с образованием пероксид-иона $[\text{O}_2]^{2-}$. При связывании молекулярного кислорода с металлом $(\text{Me}^{n+}\text{L}_x(\text{O}_2)^-)$ возможно также образование дianiона, способного к формированию двухядерного комплекса $\text{Me}^{n+}\text{L}_x(\text{O}_2)^{2-}\text{Me}^{n+}\text{L}_x$, что дополнительно изменяет стерические параметры [19].

Таким образом, кроме металла и лиганда для реакции демеркаптанизации важным является концентрация молекулярного кислорода. Как упоминалось ранее, известны катализаторы с включением полярных аprotонных растворителей — диметилсульфоксида (ДМСО) и диметилформамида (ДМФА), которые зачастую не только выступают как растворители, но и ускоряют окисление тиолов [22–24]. Так, ДМСО способен участвовать в превращениях тиолов в роли окислителя, что позволяет поддерживать концентрацию кислорода на достаточно низком уровне [25–27].

В настоящей работе предложен метод демеркаптанизации, позволяющий в мягких условиях

удалять тиолы из нефти без необходимости фазового разделения, создания дополнительных реакционных блоков, увеличения количества сточных вод, а также при существенном снижении расхода реагента по сравнению с имеющимися аналогами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного нефтяного сырья в работе использовали арланскую нефть, для которой характерно высокое содержание меркаптанов и сероводорода (табл. 1).

В качестве образца сравнения в данной работе был использован катализатор, описанный в патенте [10], предназначенный для селективного удаления меркаптановой серы и сероводорода из углеводородного сырья. Для его получения в плоскодонную стеклянную колбу при комнатной температуре помещали 50 мл этанола, 20 мл воды, 20 мл диметилсульфоксида и 15 г $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Содержимое тщательно перемешивали до полного растворения соли меди (полученный раствор представлял собой прозрачную жидкость зеленого цвета).

В качестве исходных соединений металлов при получении гомогенных катализаторов использовали следующие нитраты: $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, а также $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ для катализатора сравнения — хлористого поглотителя тиолов. Для получения МКК 15 г нитрата растворяли в воде, затем добавляли этанол и ДМСО. Последний добавляли в количестве, соответствующем четырехкратному мольному избытку к металлу; воду и этанол брали в пятнадцатикратном мольном избытке (для воды — с учетом растворения кристаллогидрата). Таким образом, итоговая концентрация металлов в катализаторном растворе во всех образцах была практически одинаковой. Смешение компонентов проводили в стеклянном стакане при комнатной температуре и атмосферном

Таблица 1. Некоторые свойства арланской нефти

№	Показатель	Метод испытаний	Результат
1	Массовая доля сероводорода, ppm	ГОСТ Р 50802-2021	140,3
2	Массовая доля метил- и этилмеркаптанов в сумме, ppm		471
3	Массовая доля органических хлоридов во фракции, выкипающей до температуры 204°C, ppm	ГОСТ Р 52247-2021	2,7
4	Массовая концентрация хлористых солей, мг/дм ³	ГОСТ 21534-2021	61,0

давлении в течение 15 мин. При использовании других компонентов для получения каталитических систем в работе приведены соответствующие уточнения.

Определение содержания сероводорода и легких меркаптанов в образцах нефти осуществляли в соответствии с ГОСТ Р 50802-2021 методом хроматографии с пламенно-фотометрическим детектированием.

Определение органических хлоридов во фракции, выкипающей до температуры 204°C, осуществляли в соответствии с ГОСТ Р 52247-2021, а содержание в нефти хлористых солей — в соответствии с ГОСТ 21534-2021.

Оценку эффективности демеркаптанизации нефти в присутствии синтезированных катализаторов осуществляли на автоклавной и проточной установках. Автоклавная установка представляет собой металлический сосуд емкостью 150 см³, защищенный металлическим кожухом, дающим возможность вести процесс при давлениях от 0,1 до 25,0 МПа при постоянном перемешивании. Проточный реактор представляет собой металлический цилиндрический сосуд протяженностью 50 см, защищенный металлическим кожухом с обогревом, дающим возможность вести процесс при давлениях от 0,1 до 2,0 МПа. Сырье предварительно помещали в металлический обогреваемый бак, после чего бак за-

крывали, и в системе нагнетали давление азотом из баллона. За счет этого же давления при открытии соответствующего клапана происходило движение реакционной массы по трубчатому реактору.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние природы металла в составе катализатора на эффективность демеркаптанизации нефти

Для сравнительного исследования активности металлов был получен ряд МКК на основе Cu, Fe, Ni, Co. Их каталитическая активность оценивалась по конверсии H₂S и CH₃SH + C₂H₅SH в нефти в опытах на автоклавной установке. Для этого образец нефти в количестве 200 г и каждый из образцов катализитических растворов помещали в автоклав и проводили реакцию при 80°C, избыточном давлении 2 бар в течение 1 ч. Данные условия были выбраны в качестве рабочих по результатам предварительных испытаний на этой установке. Концентрация растворов катализаторов была выбрана чуть меньше эквивалентной содержанию сероводорода и суммы метил- и этилмеркаптанов — 0,06 мас.%. Результаты испытаний приведены в табл. 2.

При отсутствии катализатора содержание легких меркаптанов в нефти изменилось незначительно (конверсия менее 10%). Степень превра-

Таблица 2. Влияние природы металла в составе катализатора на эффективность демеркаптанизации нефти

Металл в составе катализатора	Растворитель	Содержание, ppm		Конверсия, %	
		H ₂ S	легкие меркаптаны	α _{H₂S}	α _{RSH}
—	EtOH + H ₂ O	111	432	20,7	8,1
Cu (получен из CuCl ₂ ·2H ₂ O)	EtOH + H ₂ O + ДМСО	3	48	97,9	89,8
		15	89	89,3	81,1
		8	72	94,3	84,7
		9	53	93,6	88,7
		2	46	98,6	90,2
		3	70	97,9	85,1
		2	57	98,6	87,9
		2	48	98,6	89,8
		3	62	97,9	86,8

щения H_2S составила 20%; таким образом, для полноценной глубокой демеркаптанизации простого нагрева нефти недостаточно.

Получить нефть вида 1 (содержание серово-дорода не более 20 ppm, а метил- и этилмеркаптанов — не более 40 ppm) не позволил ни один из катализаторов, однако максимальное снижение концентрации меркаптанов достигнуто при использовании медных катализитических систем (конверсия более 90%). Образцы на основе кобальта и никеля показали умеренную активность, а наименьшую эффективность проявила система с железом. Эффективность меди можно связать с характерным координационным числом 4, тогда как прочие металлы образуют комплексы с 6 лигандами, что, в сравнении с медью, требует большего расхода лигандов/растворителя, которыми здесь выступает ДМСО. Недостаток ДМСО в случае Fe^{2+} , Ni^{2+} и Co^{2+} предположительно компенсируется двумя молекулами воды, что может снижать растворимость МКК в нефти и, следовательно, эффективность очистки. Комбинации меди с кобальтом и никелем в растворе ожидаемо дали результат в области усредненных значений соответствующих металлов. Замена хлорида на нитрат фактически не изменила конверсию тиолов.

Таким образом, на основании полученных данных можно сделать вывод, что системы с медью являются наиболее перспективными в рассматриваемом типе реакций.

Таблица 3. Влияние природы лигандов и противоионов на эффективность медного катализатора в процессе демеркаптанизации нефти

Форма меди	Растворитель	Лиганд	Содержание, ppm		Конверсия, %	
			H_2S	легкие меркаптаны	$\alpha_{\text{H}_2\text{S}}$	α_{RSH}
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{EtOH} + \text{H}_2\text{O} + \text{ДМСО}$	—	3	48	97,9	89,8
		—	2	46	98,6	90,2
		NH_3	2	21	98,6	95,5
		МЭА	< 2	18	> 98,6	96,2
		ДЭА	< 2	15	> 98,6	96,8
		—	3	53	97,9	88,7
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$		NH_3	4	32	97,1	93,2
		МЭА	3	26	97,9	94,5
		ДЭА	2	24	98,6	94,9
$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$						

Влияние противоионов и лигандов в составе медных катализаторов на эффективность демеркаптанизации нефти

Первичный анализ не показал различий между хлоридом и нитратом меди в качестве прекурсора МКК. Для оценки воздействия различных противоионов были синтезированы медные катализаторы из нитрата и ацетата меди с использованием трех лигандов: ДЭА, МЭА и водного раствора аммиака, а также в отсутствие аминов. Поскольку молекула при образовании хелатного комплекса занимает две связи с центральным атомом, а ДЭА, как правило, две или три, было решено обеспечить двукратный мольный избыток этих аминов по отношению к металлу, а в случае аммиака — четырехкратный. Для одновременного соблюдения той же концентрации металла в МКК пропорционально уменьшался избыток этанола. Полученные результаты приведены в табл. 3.

Хлорид, нитрат и ацетат меди без аминных лигандов показывают близкую эффективность демеркаптанизации. При добавлении аммиака, МЭА или ДЭА эффективность катализатора увеличивается на 5–7%. Значения, полученные для нитрата при использовании каждого из аминов несколько лучше, чем при использовании ацетата. Разница в эффективностях может быть связана с гидролизом ацетата. Таким образом, в зависимости от прекурсора МКК создается различная среда, влияющая на эффективность катализатора.

Добавление аминов позволило получить нефть вида 1, однако наиболее эффективной системой оказался комплекс $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ с ДЭА. Наблюдается также увеличение конверсии в ряду $\text{NH}_3 < \text{МЭА} < \text{ДЭА}$ как с нитратом, так и с ацетатом. Надо отметить, что эффективность аминов в составе МКК растет в том же ряду, в котором растет основность аминов и размер молекул, что позволяет предположить наличие корреляции между этими показателями. Таким образом, в качестве наиболее перспективной системы был выбран комплекс $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ с ДЭА при мольном отношении металл/амин = 1/2.

*Исследование влияния
апротонного растворителя на эффективность
демеркаптанизации нефти
в присутствии медных катализаторов*

Для оценки воздействия основности среды и конкуренции за связь с медью возможных лигандов ДМСО и ДЭА была проведена серия экспериментов с различной концентрацией ДМСО и ДМФА в качестве апротонных растворителей. ДМСО и ДМФА исследовали в концентрациях до восьмикратного мольного избытка по отношению к металлу (нитрат меди); при этом концентрацию ДЭА всегда поддерживали на уровне двукратного избытка к меди. Компенсацию концентрации апротонных растворителей для поддержания единой концентрации меди осуществляли за счет этанола. Результаты исследования приведены в табл. 4.

В отсутствие апротонного растворителя демеркаптанизация происходит недостаточно полно — конверсия достигла лишь 88%, что не по-

зволило получить нефть вида 1. При добавлении ДМСО или ДМФА в присутствии ДЭА конверсия достигает уровня 96% и выше. Разницы в эффективности реагента при использовании ДМСО или ДМФА практически не наблюдается: растворители обеспечивают демеркаптанизацию на одном и том же уровне, с незначительно меньшей концентрацией тиолов в случае ДМСО.

Повышение эффективности очистки в присутствии апротонного растворителя можно объяснить лучшей растворимостью МКК в нефти в его присутствии, а также способностью ДМСО и ДМФА дополнительно катализировать превращение тиолов в дисульфиды [22, 27]. Эти процессы, по-видимому, обеспечиваются замещением аминного лиганда у меди, что дополнительно иллюстрируется закономерностями при различном содержании растворителя.

Таким образом, был оптимизирован состав комбинированного гомогенного катализатора жидкофазной окислительной демеркаптанизации. Наиболее эффективная композиция состоит из нитрата меди, ДЭА, ДМСО, этанола и воды, причем содержание ДМСО в МКК должно обеспечивать двукратный мольный избыток к металлу.

*Оценка эффективности
демеркаптанизации нефти в условиях потока*

Использование катализатора может быть реализовано уже на участке промыслового трубопровода после установки по стабилизации нефти и из технического обеспечения потребует лишь узел ввода катализатора, линию обогрева трубы

Таблица 4. Влияние апротонного растворителя на эффективность медного катализатора в процессе демеркаптанизации нефти

Апротонный растворитель	Мольный избыток к металлу	Содержание, ppm		Конверсия, %	
		H_2S	легкие меркаптаны	$\alpha_{\text{H}_2\text{S}}$	α_{RSH}
ДМСО	—	6	57	95,7	87,9
	2	< 2	7	> 98,6	98,5
	4	< 2	15	> 98,6	96,8
	8	< 2	17	> 98,6	96,4
ДМФА	2	< 2	9	> 98,6	98,1
	4	< 2	17	> 98,6	96,4
	8	< 2	18	> 98,6	96,2

до необходимой температуры (или нагрев с последующей теплоизоляцией трубы) и организацию рекуперативного теплообмена. Добавленная в нефть соль металла на этапе электрообезвоживания и обессоливания уйдет с промывной водой, прочие компоненты не будут оказывать влияния на дальнейшую переработку нефти.

Для подтверждения эффективности выбранной катализаторной системы был осуществлен процесс демеркаптанизации на лабораторной проточной установке. Процесс проводили при условиях, аналогичных автоклавным: температура 80°C, избыточное давление азота 2 бар.

Согласно нормам технологического проектирования магистральных нефтепроводов РД 153-39.4-113-01 скорость движения нефти в магистральном трубопроводе не должна быть менее 0,5 м/с, однако для лабораторного моделирования был реализован расход смеси нефти с катализатором около 1 ч⁻¹, что значительно меньше стандартной скорости. Стоит отметить, что снижение скорости не оказывает существенного влияния на протекающие процессы, но позволяет выдержать время реакции в районе 1 ч при сравнительно небольшой длине реактора.

На проточной установке исследовали подобранный оптимальный состав медного МКК, хлористый катализатор сравнения, а также проводили холостой опыт без добавления каких-либо катализаторов. Результаты исследования представлены в табл. 5. Дополнительно для всех образцов был проведен анализ на содержание органических хлоридов и хлористых солей.

Без использования катализаторов эффективность демеркаптанизации нефти составила 15–18%, что можно связать с улетучиванием легких соединений: реализованная схема предусматривала лишь воздушное охлаждение потока, в отличие от более ранних испытаний в автокла-

ве с ледяным охлаждением. Тем не менее такая нефть все еще не удовлетворяла требованиям по содержанию сернистых соединений.

Реагент на основе хлорида меди показал достаточно глубокую демеркаптанизацию, обеспечив почти полное удаление сероводорода и снижение концентрации метил- и этилмеркаптанов до уровня, соответствующего нефти вида 2. При этом в нефти возросло содержание хлористых солей в 1,5 раза, что почти спровоцировало переход нефти из группы 1 в группу 2.

Наиболее эффективным в поточном режиме оказался катализатор, полученный из нитрата меди при двукратном мольном избытке ДЭА и ДМСО, а также в присутствии этанола и воды. Такой МКК снизил содержание сероводорода до значений ниже предела обнаружения (2,0 ppm), а содержание легких меркаптанов — до уровня, значительно меньшего 40 ppm, что позволило получить нефть вида 1 при молярном отношении реагента 1 : 1 к удаляемым тиолам. Кроме того, анализ органического и неорганического хлора показал, что для такого образца, как и для исходной нефти, содержание хлора не превышает точности методов определения, и фактически использование катализатора не привело к существенному изменению концентрации хлора в нефти.

Таким образом, в рамках работы был получен металлокомплексный реагент для жидкофазной гомогенной окислительной демеркаптанизации нефти и оптимизирован его состав. Композиция, полученная растворением нитрата меди в этаноле, воде, в присутствии двукратного мольного избытка к металлу ДМСО и ДЭА позволила эффективно уменьшить концентрацию сероводорода, метил- и этилмеркаптанов в реальной нефти. В автоклавной установке достигнутая конверсия по легким тиолам составила 98,5% при снижении концентрации сероводорода ниже предела обна-

Таблица 5. Эффективность гомогенных катализаторов демеркаптанизации нефти в поточном режиме

МКК	Содержание, ppm				Конверсия, %	
	органические хлориды	хлористые соли	H ₂ S	легкие меркаптаны	α _{H₂S}	α _{RSH}
—	2,8	58,2	119	387	15,0	17,7
CuCl ₂ + EtOH + H ₂ O + ДМСО	2,9	92,3	6	63	95,7	86,6
Cu(NO ₃) ₂ + EtOH + H ₂ O + ДМСО + ДЭА	2,7	62,8	< 2	21	> 98,6	95,5

ружения, тогда как хлорсодержащий катализатор сравнения позволил избавиться только от 89,8% тиолов, не обеспечив соответствия нефти виду 1. При апробации разработанной каталитической системы в концентрации около 1 к 1 по отношению к удаляемым сероводороду и легким тиолам нефти в проточной установке, симулирующей реальные условия потенциального применения композиции на промысле, было достигнуто снижение концентрации меркаптанов на 95,5% с конечным содержанием метил- и этилмеркаптанов 21 ppm и отсутствием зафиксированного сероводорода, что также соответствует нефти вида 1. Использование в проточном режиме катализатора сравнения снизило содержание тиолов до суммарно 69 ppm, что подтверждает улучшенные свойства полученной композиции относительно известных вариантов не только с точки зрения отсутствия в составе хлора, склонного к увеличению коррозии оборудования, но и в части глубины демеркаптанизации.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках государственного задания Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

А.С. Лядов является членом редакционной коллегии журнала «Нефтехимия», другие авторы не имеют сведений, требующих раскрытия.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Ильин Андрей Всеволодович, ORCID: <https://orcid.org/0009-0007-8860-7737>

Манекина Алина Владимировна, ORCID: <https://orcid.org/0009-0005-7679-6871>

Савленко Всеволод Дмитриевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4889-2592>

Махова Ульяна Александровна, ORCID: <https://orcid.org/0009-0006-3795-3683>

Шевцов Артемий Андреевич, ORCID: <https://orcid.org/0009-0006-6570-4748>

Буров Никита Олегович, м.н.с., ORCID: <https://orcid.org/0009-0000-1326-920X>

Климов Никита Александрович, к.т.н., с.н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8245-1387>

Мухина Дарья Юрьевна, ORCID: <https://orcid.org/0009-0007-5513-921X>

Лядов Антон Сергеевич, к.х.н., в.н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9969-7706>

Ериков Михаил Александрович, д.т.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7772-0565>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Чукин Г.Д., Мацукатов О.В. Серосодержащие соединения. Металлы в нефти // Нефтепереработка и нефтехимия. 2020. № 8. С. 3–8.
- Мазгаров А.М., Вильданов А.Ф., Коробков Ф.А., Комлева Т.И., Хрущева И.К., Набиев А.И. Промысловая очистка нефти от сероводорода и меркаптанов // Экспозиция Нефть Газ. 2015. № 5. С. 71–74.
- Камешков А.В., Гайле А.А., Петрова А.Э., Акамов Д.С., Алёхина А.К. Экстракционная очистка бензиновой фракции каталитического крекинга от сернистых соединений сульфоланом // Нефтепереработка и нефтехимия. 2023. № 10. С. 13–17.
- Сахабутдинов Р.З., Ануфриев А.А., Шаталов А.Н., Шипилов Д.Д. Совершенствование физических методов удаления сероводорода из нефти // Экспозиция Нефть Газ. 2017. № 3. С. 39–41.
- Исмагилов Ф.Р., Джексенов М.К. Очистка нефти от сероводорода методом отдувки на горячей ступени сепарации окисленным возвратным газом // Нефтепереработка и нефтехимия. 2020. № 5. С. 10–14.
- Ахмадуллина А.Г., Ахмадуллин Р.М., Агаджанян С.И., Зарипова А.Р. Сероочистка нефтепродуктов и обезвреживание стоков на полимерном катализаторе КСМ // Нефтепереработка и нефтехимия. 2012. № 6. С. 10–16.
- Ситдикова А.В., Садретдинов И.Ф., Алябьев А.С., Ковин А.С., Кладов В.С. Поглотители сероводорода серии АддИТОП — эффективное решение снижения содержания сероводорода в топливах // Нефтегазовое дело. 2012. № 2. С. 479–489.
- Танаянц О.В., Шардыко В.В., Каратун О.Н., Морозов А.Ю., Федулаева Т.Н., Якушева Е.О. Опыт получения мазута на Астраханском ГПЗ с использованием различных нейтрализаторов сероводорода // Нефтепереработка и нефтехимия. 2020. № 9. С. 14–19.
- Исиченко И.В., Плетнева И.В. Катализатор окислительной демеркаптанизации нефти и нефтяных дистиллятов и способ его получения // Патент № WO2010/136842A. Заявл. 25.05.2009. Дата публикации 02.12.2010.

10. Тараханова И.Г., Смирнов В.В., Гантман М.Г. Способ очистки нефти, газоконденсата и нефтяных фракций от меркаптанов // Патент РФ № 2358004 С1. Заявка № 2007144663/04 от 02.12.2007. Опубл. 10.06.2009.
11. Капустин В.М., Гуреев А.А. Технология переработки нефти. В 4-х частях. Часть вторая. Физико-химические процессы. М.: Химия. 2015. 400 с.
12. Turbeville W., Yap N. The chemistry of copper-containing sulfur adsorbents in the presence of mercaptans // Catal. Today. 2006. V. 116. № 4. P. 519–525. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2006.06.038>
13. Rezvani M.A., Zonoz F.M. An organic–inorganic hybrid compound constructed by polytungsto-vanadosilicate and hexadecyltrimethyl ammonium as an efficient catalyst for demercaptanization of crude oil // J. Ind. Eng. Chem. 2015. V. 22. P. 83–91. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.06.028>
14. Smith R.C., Reed V.D., Hill W.E. Oxidation of thiols by copper(II) // Phosphorus Sulfur. 1994. V. 90. № 1–4. P. 147–154. <https://doi.org/10.1080/10426509408016396>
15. Вержчинская С.В., Мостовая У.Л., Тройников А.Д., Яровая О.В. Процесс каталитического окисления меркаптанов // Успехи в химии и химической технологии. 2012. Т. 26. № 5 (134). С. 53–57.
16. Gupta V. Heavy Metals. Definition and Properties. In: Heavy metal and metalloid contamination of surface and underground water, 1st ed. CRC Press, 2020. <https://doi.org/10.1201/9780429198373>
17. Mayo F.R. Oxidation of organic compounds: Vol. II. Gas-phase oxidations, homogeneous and heterogeneous catalysis, applied oxidations and synthetic processes [electronic resource]. Washington, D.C.: Am. Chem. Soc., 1968.
18. Angelescu E., Zavoianu R., Pavel O.D., Birjega R., Angelescu A. Catalytic oxidative demercaptanization on Mg-Al hydrotalcites containing cobalt complex anions // Revista de Chimie. 2007. V. 58. № 11. P. 1104–1111.
19. Исиченко И.В., Плетнева И.В. Способ окислительной демеркаптанизации нефти и нефтяных дис-
- тиллятов // Патент РФ № WO2010/136843A2. Заявл. 02.08.2009. Опублик. 02.12.2010.
20. Gavrilov Yu.A., Pletneva I.V., Silkina E.N. Metal complex catalysts for oxidative demercaptanization of sulfur compounds in crude oil // Russ. Chem. Bull. 2013. V. 62. № 7. P. 1590–1594. <https://doi.org/10.1007/s11172-013-0229-4>
21. Nesterova O.V., Kirillova M.V., da Silva M.F.C.G., Boča R., Pombeiro A.J.L. How to force a classical chelating ligand to a metal non-chelating bridge: the observation of a rare coordination mode of diethanolamine in the 1D complex $\{[\text{Cu}_2(\text{Piv})_4(\text{H}_3\text{tBuDea})](\text{Piv})\}_n$ // CrystEngComm. 2014. № 16. P. 775–783. <https://doi.org/10.1039/C3CE41657G>
22. Yiannios C.N., Karabinos J.V. Oxidation of thiols by dimethyl sulfoxide // J. Org. Chem. 1963. V. 28. № 11. P. 3246–3248. <https://doi.org/10.1021/jo01046a528>
23. Wallace T.J., Schriesheim A. Solvent effects in the base-catalyzed oxidation of mercaptans with molecular oxygen // J. Org. Chem. 1962. V. 27. № 5. P. 1514–1516. <https://doi.org/10.1021/JO01052A005>
24. García Ruano J.L., Parra A., Alemán J. Efficient synthesis of disulfides by air oxidation of thiols under sonication // Green Chem. 2008. V. 10. № 6. P. 706–711. <https://doi.org/10.1039/B800705E>
25. Abu-Omar M.M., Khan S.I. Molecular rhenium(V) oxotransferases: oxidation of thiols to disulfides with sulfoxides. The case of substrate-inhibited catalysis // Inorg. Chem. 1998. V. 37. № 19. P. 4979–4985. <https://doi.org/10.1021/ic980348j>
26. Sanz R., Aguado R., Pedrosa M.R., Arndíz F.J. Simple and selective oxidation of thiols to disulfides with dimethylsulfoxide catalyzed by dichlorodioxomolybdenum(VI) // Synthesis. 2002. V. 2002. № 7. P. 856–858. <https://doi.org/10.1055/s-2002-28520>
27. Bettanin L., Saba S., Galetto F.Z., Mike G.A., Rafique J., Braga A.L. Solvent- and metal-free selective oxidation of thiols to disulfides using I₂/DMSO catalytic system // Tetrahedron Lett. 2017. V. 58. № 50. P. 4713–4716. <https://doi.org/10.1016/J.TETLET.2017.11.009>

УДК 543.544.3

ВЛИЯНИЕ СШИВКИ ПОЛИ(3-(ТРИБУТОКСИСИЛИЛ)ТРИЦИКЛОНОНЕНА-7) НА СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ТОНКОЙ ПЛЕНКИ ПОЛИМЕРА – ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ОБРАЩЕННОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

© 2025 г. А. Ю. Канатьева*, А. А. Курганов, А. А. Королев,
Е. Н. Викторова, А. Э. Коул

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиеva РАН, г. Москва, 119991 Россия

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

Поступила в редакцию 28.07.2025 г.

После доработки 13.10.2025 г.

Принята к публикации 20.10.2025 г.

Исследованы хроматографические свойства полимерной неподвижной фазы на основе сшитого поли(3-(трибутоксисилил)трициклононена-7) с использованием органических соединений различных классов (алканы, арены, спирты). Показано, что в отличие от исходной неподвижной фазы, которая демонстрирует свойства, аналогичные жидким хроматографическим неподвижным фазам, процедура сшивания приводит к образованию микропористой структуры, что подтверждается изменением характера удерживания анализаторов разных классов. Изменения в структуре неподвижной фазы (НФ) отражаются и на величине хроматографической полярности сорбента, которую оценивают с помощью констант Роршнайдера: донорно-акцепторное- и π-комплексообразование становятся более выраженным для сорбента, полученного после сшивки в течение 24 ч. Эти изменения демонстрируют, что процедура приготовления сшитых НФ может существенно изменить разделительные свойства и может рассматриваться как отдельный метод регулирования свойств. Рассчитанные значения температуры компенсации также позволяют предположить различия в механизме сорбции для алканов, спиртов и аренов.

Ключевые слова: обращенная газовая хроматография, энталпия сорбции, легкие газы, свойства полимеров

DOI: 10.7868/S3034562625060102

Обращенная газовая хроматография (ОГХ) — уникальный инструмент, позволяющий исследовать свойства полимерных пленок, имеющих толщину менее 1 мкм, при различных температурах и в потоке различных газов. Использование различных соединений — сорбатов позволяет также рассчитывать термодинамические функции, характеризующие поведение полимера по отношению к соединениям различных классов, оценивать качество поверхности, а также проводить сравнительный анализ структурных особенностей полимера при различных эксплуатационных формах. При этом долгое время стеклообразные полимеры и полимеры при тем-

пературах, близких к температуре стеклования, рассматривались как объекты неравновесной сорбции и считались непригодными для исследования методом ОГХ, поэтому объем данных, накопленный о сорбционных свойствах таких полимеров и их смесей, недостаточен. В ходе работы будут получены данные о сорбционных свойствах микропористого полимера, полученного *in situ*, методом ОГХ.

В современной аналитической химии метод ОГХ рутинно применяют для оценки свойств различных твердых поверхностей [1–3]. При этом широко используют корреляции удержи-

вания аналита с различными хроматографическими параметрами, что оказывается полезным не только для получения данных о площади поверхности материала, но и для идентификации неизвестных соединений, прогнозирования времени удерживания аналита, расчета оптимальных хроматографических и термодинамических параметров [4–6]. Одна из давно используемых корреляций — линейная корреляция приведенного времени удерживания линейных алканов на исследуемой неподвижной фазе с числом метиленовых фрагментов в их структуре, которое в литературе принято называть углеродным числом [4–7]. Эту эмпирическую линейную зависимость используют для оценки как непосредственно хроматографических параметров, таких как время выхода неудерживаемого компонента, приведенное время удерживания аналита или индексы удерживания и т.д. [4, 7], так и для последующего расчета других величин. Недостатком соотношения является то, что время выхода несорбируемого компонента скрыто в общем времени удерживания аналита и не может быть напрямую оценено из графических соотношений, в связи с чем в литературе были предложены различные линейные [8–11] и нелинейные [12–14] корреляции, которые позволили находить требуемые параметры расчетным путем. Линейные корреляции широко используются в ОГХ, что позволяет оценивать термодинамические параметры сорбции или растворения в паре сорбат–сорбент из хроматографических экспериментальных данных [15, 16]. Наиболее известной корреляцией в ОГХ является корреляция логарифма фактора удерживания аналита $\ln k$ с обратной температурой колонки $1/T_c$, основанная на известном термодинамическом соотношении [7], связывающем параметры удерживания со значениями усредненных свободной энергии, энталпии и энтропии сорбции/растворения в системе сорбат–полимер в диапазоне рабочих температур, использованных в эксперименте:

$$\Delta G = -R \cdot T_c \cdot \ln K = -R \cdot T_c \cdot \ln k\beta = \Delta H - T_c \Delta S, \quad (1)$$

где ΔG — изменение энергии Гиббса сорбции, R — универсальная газовая постоянная, T_c — температура колонки, K — константа Генри для системы полимер–аналит, k — фактор удерживания аналита, β — фазовое отношение для исследуемой колонки, представляющее собой отношение объема подвижной фазы к объему неподвижной фазы в колонке, ΔH — изменение энталпии сорбции, ΔS — изменение энтропии сорбции.

Важное применение ОГХ — характеристика дисперсионных свойств поверхностей. В качестве тестовых сорбатов в этом случае принято использовать серии гомологов линейных алканов, которые применяют для построения линейной корреляции энергетических параметров с числом атомов углерода в молекуле алкана [17], что затем может быть использовано для оценки поверхностных свойств многочисленных твердых материалов [17, 18]. Именно поэтому наиболее распространенным применением метода ОГХ является исследование полимеров [19–20]. Изучение свойств полимерных неподвижных фаз в ГХ было начато еще в середине XX в. в работах Смидсрэда и Гийе [21] по поли(*N*-изопропилакриламиду). Авторы рассмотрели традиционную корреляцию логарифма удерживания аналита с обратной температурой колонки $1/T_c$ и отметили сильное влияние природы сорбата на форму корреляционной диаграммы. Наблюдаемые особенности корреляций авторы объясняют фазовыми переходами полимерной неподвижной фазы [21]. Для полимеров с большим свободным объемом и большой удельной поверхностью при этом линейные диаграммы не имеют каких-либо особенностей [22, 23]. Выбор этой группы полимеров связан с тем, что в химическом отношении она важна для химии мембранных материалов; в то же время эти полимеры могут рассматриваться и как перспективные микропористые адсорбенты для газовой хроматографии [24, 25], успешно применяемые для обеспечения аналитической части нефтехимических исследований, в частности, для анализа легких газов. Поскольку легкие углеводородные газы — алканы и олефины C_1 – C_5 , образующиеся, например, в процессах неполного окисления керосина или отходящих газов процесса Фишера–Тропша, являются высоко востребованным сырьем, используемым, в частности, для получения синтез-газа [26], поиск новых сорбентов для газовой хроматографии и контроля состава легких газов остается актуальной задачей аналитической химии и нефтехимии.

Цель настоящей работы — оценка сорбционных характеристик неподвижной фазы для газовой хроматографии (ГХ) на основе сшитого поли(3-(трибутоксисилил)трициклононена-7) и возможности применения этой неподвижной фазы для разделения легких углеводородов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали следующие материалы и реагенты: бензол ($\geq 99\%$), толуол ($\geq 99\%$), *m*-ксилол ($\geq 98\%$), *n*-ксилол ($\geq 98\%$), *n*-гексан ($\geq 99\%$), *n*-гептан ($\geq 99\%$), *n*-октан ($\geq 99\%$), бутанон ($\geq 98\%$), нитрометан ($\geq 95\%$), пиридин ($\geq 99\%$), метиленхлорид ($\geq 99\%$), тетрагидрофуран (ТГФ, $\geq 99\%$), этанол ($\geq 95\%$), *n*-бутанол ($\geq 95\%$), аммиак (25% водный раствор) (Реахим, Россия). Поли(3-(трибутиоксисилил)трициклононен-7) (ПТБСН, структура V, рис. 1) был получен по методике, описанной в [27, схема 4; 28], и использовался без дополнительной очистки. Подготовку капиллярной колонки с полимерным покрытием проводили по методике, описанной в [29]. Процедура предварительной обработки включала в себя последовательную промывку кварцевого капилляра с внутренним диаметром 0,165 мм (ООО «ТОСС», Саратов, Россия) и алюминиевым внешним покрытием 1%-ным раствором HF, деионизированной водой, 25%-ным раствором аммиака, деионизированной водой и метанолом. После промывки подготовленный капилляр сушили в токе гелия при температуре 150°C в течение часа, после чего обработанный

капилляр заполняли 0,5–0,9 мас.% раствором ПТБСН в хлористом метилене и протягивали через нагревательный элемент с температурой 130°C со скоростью 5 мм/мин, после чего помещали в термостат с температурой 90°C и продували гелием в течение 10 мин. Толщину полимерной пленки d_f , мкм, рассчитывали по эмпирической формуле [29]:

$$d_f = 2,5 \times \omega_{\text{полимер}} \times d_{\text{кап.}}, \quad (2)$$

где $\omega_{\text{полимер}}$ — концентрация полимера, %; $d_{\text{кап.}}$ — диаметр капилляра, мм. Как было отмечено ранее [29], ПТБСН (структуре I, рис. 1) характеризуется низкой температурой стеклования, равной -32°C , поэтому хроматографическое поведение неподвижной фазы на его основе было подобно поведению жидких неподвижных фаз. Однако мы ожидали увеличения жесткости полимера после сшивания неподвижной фазы, поэтому подготовленную капиллярную колонку обрабатывали *in situ* для получения сшитой неподвижной фазы. Для этого колонку заполняли 10%-ным раствором аммиака в тетрагидрофуране и оставляли на 12 ч, после чего продували

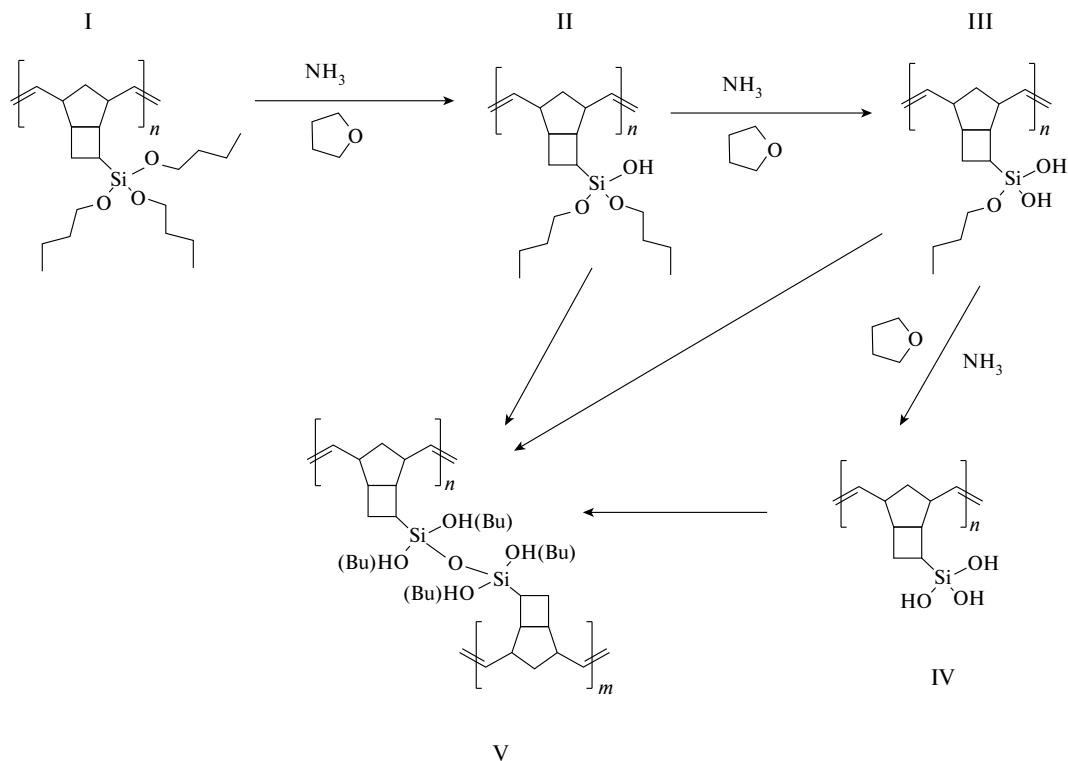


Рис. 1. Структуры исследованных неподвижных фаз и схематическое изображение гидролиза и сшивания исходного поли(3-(трибутиоксисилил)трициклононена-7) (структуре I) с последующим образованием сшитого полимера (структуре V) *in situ*.

гелием при комнатной температуре в течение 12 ч. После оценки свойств колонки процедуру сшивки повторяли также в течение 12 ч. Исходя из химической природы неподвижной фазы, процесс сшивания должен быть результатом гидролиза бутоксильных групп полимерной цепи и сшивания цепей посредством межцепочечной дегидратации силанольных групп. Схематическое изображение процесса показано на рис. 1. Точное количество бутоксигрупп в конечной структуре полимера остается неизвестным, однако оценка глубины протекания процесса может быть проведена на основе свойств неподвижной фазы. Более того, в данном случае отсутствуют другие доступные методы, кроме обращенной ГХ, поскольку неподвижная фаза (структура V, рис. 1) была приготовлена *in situ* и не может быть извлечена из капилляра для исследования.

Все хроматографические эксперименты проводили с использованием газового хроматографа GC-2010 (Shimadzu, Япония) с пламенно-ионизационным детектором. В качестве газа-носителя применяли гелий класса А. Термодинамические параметры сорбции рассчитывали для аналитов различных классов по следующим формулам:

$$\text{Фактор удерживания } k = \frac{t_R - t_M}{t_M} \quad (3)$$

$$\text{Уравнение Вант-Гоффа } \ln k = \frac{-\Delta H}{TR} + \frac{\Delta S}{R} - \ln \beta \quad (4)$$

$$\text{Фазовое отношение } \beta = \frac{V_M}{V_S} \quad (5)$$

Здесь ΔH — изменение энталпии сорбции, Дж/моль, T — температура, К, ΔS — изменение энтропии сорбции, Дж/моль·К, $K_H = k \cdot \beta$ — константа распределения (Генри), V_M и V_S — объемы подвижной и неподвижной фазы в колонке, $R = 8,314$ Дж/моль·К — универсальная газовая постоянная. Фазовое отношение для рассматриваемой колонки составляло 319. Пример полученной зависимости Вант-Гоффа для бензола представлен на рис. 2.

Потенциальную эффективность колонки оценивали с помощью кривых Ван-Деемтера [29]:

$$H = A + \frac{B}{u} + C \cdot u, \quad (6)$$

где константы A , B и C — коэффициенты, характеризующие вихревую диффузию в подвижной фазе, связанную с неидеальной упаковкой

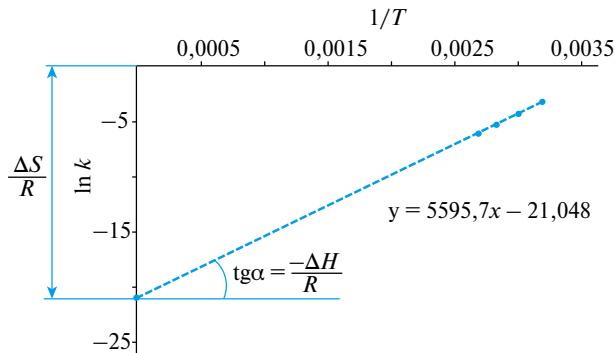


Рис. 2. Зависимость Вант-Гоффа для бензола на сшитой неподвижной фазе ПТБСН. Газ-носитель: Не, 70 кПа, температуры: 40°C, 60°C, 80°C и 100°C.

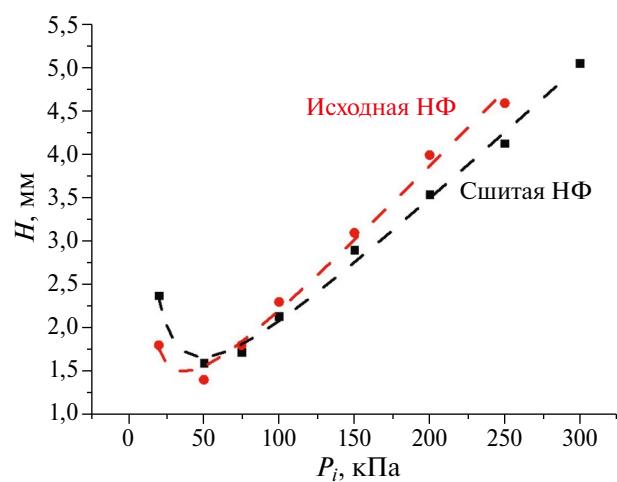


Рис. 3. Кривые Ван-Деемтера для неподвижной фазы ПТБСН до и после сшивки для *n*-гексана при 40°C. Давление на выходе — атмосферное.

колонки (A), продольную диффузию в подвижной фазе, приводящую к уширению пика и дисперсии хроматографической зоны аналита (B), и кинетику массопереноса на границе раздела подвижной и неподвижной фаз и в объеме неподвижной фазы, т.е. внутри полимерного слоя (C); H — высота, эквивалентная теоретической тарелке (ВЭТТ). Пример полученных кривых Ван-Деемтера для *n*-гексана представлен на рис. 3.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее было показано, что сам полимер ПТБСН обладает более высокой термической стабильностью, чем его аналоги. При этом неподвижная фаза на основе ПТБСН продемонстрировала низкую селективность по отношению к неполярным соединениям, в результате чего разделение

Таблица 1. Термодинамические параметры сорбции углеводородов и спиртов в ПТБСН в исходном состоянии и после процедуры сшивки. Цифры в скобках показывают отклонение значений от теплот конденсации соответствующих углеводородов

Сорбат	ΔH , кДж/моль			ΔS , Дж/моль К	
	Сорбция		Конденсация (углеводороды)		
	исходный полимер	сшитый полимер	исходный полимер	сшитый полимер	
Бензол	−29,0 (6%)	−46,5 (51%)	−30,8	−41	−127
Толуол	−32,5 (13%)	−54,0 (50%)	−37,2	−43,0	−139
Этилбензол	—	−59,2 (44%)	−41,0	—	−146
Пропан	—	−53,9 (180%)	−18,8	—	−193
<i>n</i> -Пентан	—	−38,3 (45%)	−26,4	—	−123
<i>n</i> -Гексан	−28 (8%)	−40,9 (34%)	−30,6	−45	−119
<i>n</i> -Октан	—	−37,4 (2%)	−38,0	—	−102
Метанол	—	−48,0	—	—	−136
Этанол	−21,4	−51,3	—	−33,3	−141
Пропанол-1	—	−61,0	—	—	−157

легких углеводородов вплоть до гексана занимало менее 2 мин, но характеризовалось низким разрешением. Хроматографические свойства новой сшитой неподвижной фазы были оценены аналогично в соответствии с ранее описанной методикой [29]. В табл. 1 приведено сравнение рассчитанных значений термодинамических функций сорбции органических соединений разных классов для капиллярной колонки с неподвижной фазой ПТБСН до и после процедуры сшивки. Рассчитанные значения энталпии сорбции углеводородов разных классов в исходном полимере варьировались в диапазоне от −28 до −32 кДж/моль, изменяясь от −40 до −50 кДж/моль для сшитой неподвижной фазы. Аналогичное увеличение экзотермичности процесса обнаружено и для спиртов. Известно, что физическая сорбция характеризуется уменьшением величины сорбции с ростом температуры, т.е. процесс носит экзотермический характер. Также известно, что тепловой эффект адсорбции, аналогичный процессу разбавления, для углеводородов обычно ближе к значению теплоты ожидения, чем таковые процесса адсорбции, поэтому значения энталпии сорбции могут указывать на механизм сорбции. Для этой цели в табл. 1 приведены значения энталпий конденсации некоторых соединений [30, 31]. Как видно из приведенных данных, тепловые эффекты сорбции углеводородов для полимера в исход-

ном состоянии значительно ближе к энталпиям конденсации, чем для сшитого полимера. Этот факт является косвенным подтверждением реализации механизма адсорбции/разбавления для исходного полимера. Также этот факт позволяет предположить изменение механизма сорбции после процедуры сшивки на адсорбционный в результате формирования микропористого полимера. Экзотермичность сорбции спиртов также увеличилась почти вдвое (см. табл. 1).

Значения потери энтропии ΔS как для углеводородов, так и для спиртов также значительно увеличились. Наибольшее изменение значения среди рассмотренных сорбатов было обнаружено для этанола от −33 до −141 Дж/(моль·К) (см. табл. 1). Этот эффект может быть связан с образованием полярных групп в структуре полимера: частичное удаление бутоксигрупп может привести к появлению свободных гидроксилов на поверхности полимера, что приводит к снижению потери энтропии полярных соединений. Кроме того, адсорбция является более локализованным процессом по сравнению с адсорбцией/разбавлением, которые были основными процессами до формирования пористого слоя, что и обуславливает изменение значений потери энтропии для всех исследованных сорбатов. Данные табл. 1 также демонстрируют значительные различия в удерживании углеводородов

и спиртов, что логично, и в первую очередь связано с различными механизмами сорбции этих соединений. Сходство механизмов сорбции для различных классов соединений можно оценить с помощью компенсационных кривых [28–29]:

$$\Delta H = \beta \Delta S + \alpha, \quad (7)$$

где β — температура компенсации (К), α — постоянный член, Дж/моль.

Компенсационные прямые для гомологических рядов алканов и аренов на ПТБСН после процедуры сшивания представлены на рис. 4, а значения параметров компенсационного уравнения для алканов, аренов и спиртов — в табл. 2. Интересно отметить, что процедура сшивания приводит к более существенному изменению механизмов сорбции для *n*-алканов, чем для других обсуждаемых классов. Более того, согласно полученным данным, механизмы удерживания

аренов и спиртов могут быть схожи в сшитой неподвижной фазе. Изменения в компенсационном эффекте алканов по сравнению с аренами и спиртами можно объяснить более высокой подвижностью молекул алканов и их неспособностью к полярным взаимодействиям по сравнению со спиртами и аренами. Это приводит к увеличению энтропийного вклада при относительном постоянстве энталпии, что приводит к существенному изменению наклона компенсационной прямой.

Для уточнения механизма взаимодействия сорбата с полимером были рассчитаны константы Роршнейдера для сшитой неподвижной фазы (табл. 3, рис. 5). Как видно из таблицы, наибольший вклад в удерживание в исходном полимере вносят ориентационные и донорно-акцепторные взаимодействия (модельные соединения — нитрометан и пиридин), а также образование водородных связей с электронодонорными

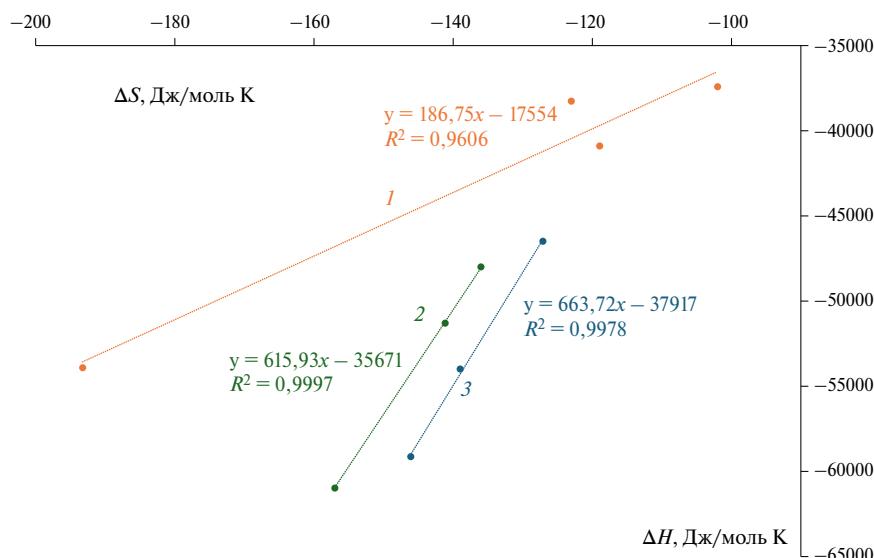


Рис. 4. Компенсационные прямые для сшитого поли(3-(трибутоксисилил)трициклононена-7) (ПТБСН) для рядов гомологов *n*-алканов (1), спиртов (2) и аренов (3).

Таблица 2. Параметры компенсационного уравнения для гомологических рядов *n*-алканов, аренов и спиртов для исходного и сшитого поли(3-(трибутоксисилил)трициклононена-7) (ПТБСН)

Гомологический ряд	Компенсационная температура β		Постоянный член α , Дж/моль	
	исходный полимер	сшитый полимер	исходный полимер	сшитый полимер
н-Алканы	1173	186	25	-17554
Аrenы	1057	663	13	37917
Спирты	596	616	15	35671

Таблица 3. Тестовые соединения для модели Роршнайдера и их удерживание на ПТБСН

Тестовое соединение	Индекс удерживания на сквалане	Моделируемые группы соединений	Тип взаимодействия полимер–сорбат	Значения константы		
				исх.	12 ч	24 ч
Бензол	649	Ароматические и ненасыщенные углеводороды	$\pi-\pi$ -Взаимодействия	1,15	1,1	1,86
Этанол	384	Спирты, первичные и вторичные амины, жирные кислоты	Водородные связи с электронодонорными группами полимера	2,02	2,48	1,94
Бутанон	531	Кетоны, альдегиды, эфиры, МЭЖК	Донорно-акцепторные взаимодействия	1,69	2	2,3
Нитрометан	457	Нитро- и нитрильные соединения, галогенпроизводные аренов	Ориентационные взаимодействия, донорно-акцепторные взаимодействия	3,36	3,15	1,76
Пиридин	695	Ароматические амины, пиридины, гетероциклические основания	Водородные связи с электронодонорными группами полимера, донорно-акцепторные взаимодействия	3,90	3,33	2,63

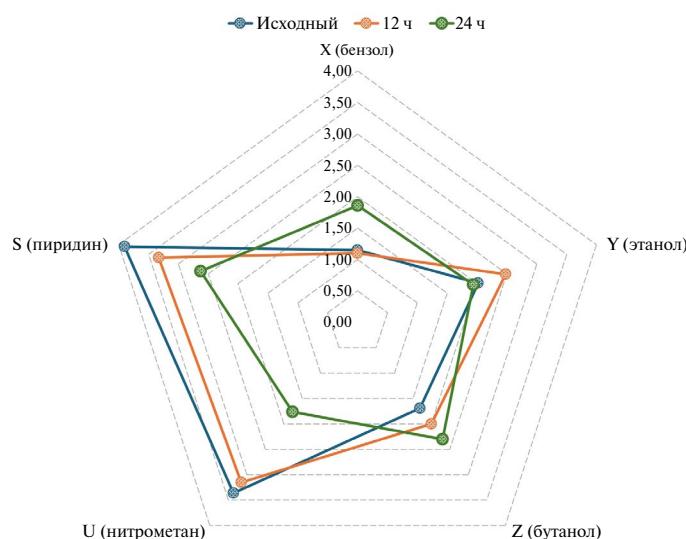


Рис. 5. Константы Роршнайдера для неподвижной фазы ПТБСН в исходном состоянии и после сшивания в течение 12 ч и 24 ч.

группами неподвижной фазы. Двенадцать часов сшивки не привели к выраженным изменениям свойств колонки, однако обработка день–ночь позволила существенно варьировать параметры сорбента.

Это явление может быть следствием гель-эффекта. Процесс сшивания представляет собой полимеризацию, а кинетика реакции полимеризации и свойства образующегося полимера зависят от различных факторов, таких как вязкость, которая увеличивается из-за образования

нерастворимого сшитого полимера, температура, примесей и т.д. Время жизни растущего полимерного фрагмента довольно невелико (порядка 10^{-6} – 10^{-9} с), однако с понижением температуры (все наши эксперименты проводились при комнатной температуре) и увеличением вязкости системы время жизни полимерных радикалов увеличивается из-за уменьшения подвижности макрорадикалов, а константа скорости стадии обрыва резко уменьшается. Хотя скорость роста цепи также уменьшается с увеличением вязкости системы, снижение скорости обрыва цепи про-

исходит в гораздо большей степени. В результате происходит резкое увеличение скорости полимеризации при достижении определенной степени превращения. Гель-эффект приводит к самоускорению реакции полимеризации и более выражен при высоких степенях превращения.

Вклад ориентационных взаимодействий (модельное соединение — нитрометан) после сшивки уменьшился вдвое, в то время как вклады π -комплексообразования и донорно-акцепторных взаимодействий стали более выраженным. Это означает, что процедура сшивки может снизить селективность колонки к полярным соединениям, однако приводит к увеличению удерживания менее полярных аналитов. Примеры таких разделений показаны на рис. 6, где легкие углеводороды (на примере этана и пропана) разделены до нулевой линии за 2 мин (рис. 6а), в то время как исходная неподвижная фаза не подходила для разделения углеводородов вплоть до гексана. На рис. 6б показано разделение углеводородов C_6-C_{10} до нулевой линии по сравнению с удерживанием гексана на исходном полимере. На рис. 7а и б показано разделение аренов и спиртов, подтверждающее высказанное выше предположение о потере селективности по отношению к спиртам.

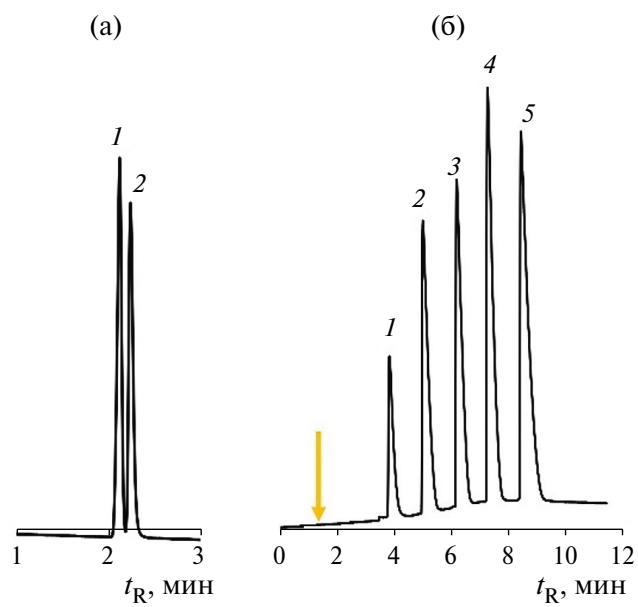


Рис. 6. Разделение модельных смесей углеводородов на колонке со сшитой неподвижной фазой после 24 ч обработки: (а) 1 — этан, 2 — пропан, газ-носитель-гелий, $P_i = 50$ кПа, $T_c = 40^\circ\text{C}$, изотерма; (б) 1 — *н*-гексан, 2 — *н*-гептан, 3 — *н*-октан, 4 — *н*-нонан, 5 — *н*-декан, газ-носитель-гелий, $P_i = 50$ кПа, $T_c = 40^\circ\text{C}$, далее $15^\circ\text{C}/\text{мин}$ до 150°C . Стрелка со звездочкой указывает на положение пика *н*-гексана при тех же условиях на несшитой неподвижной фазе.

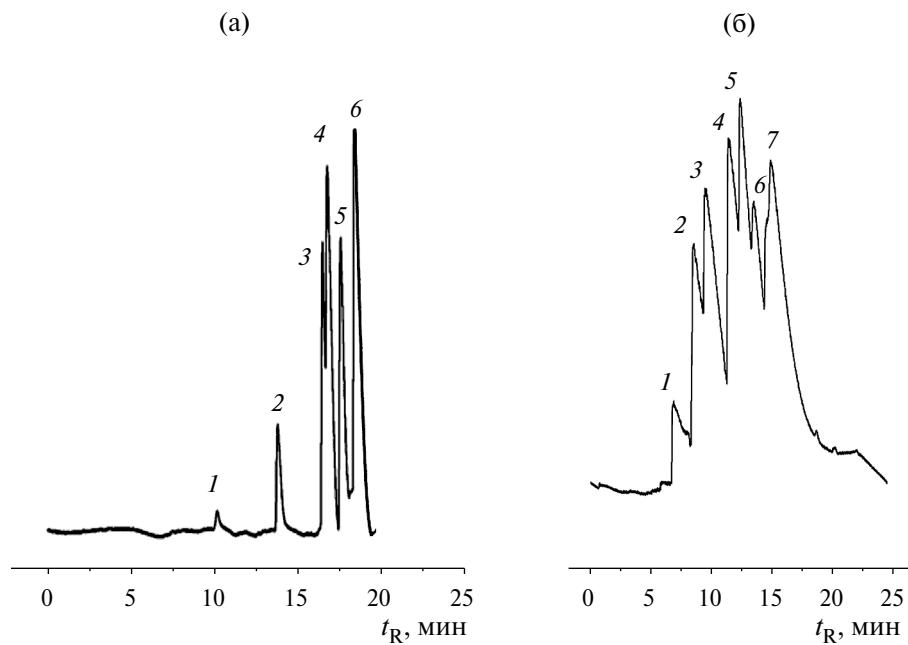


Рис. 7. Разделение модельных смесей аренов и спиртов после 24 ч сшивки: (а) 1 — бензол, 2 — толуол, 3 — этилбензол, 4 — *м*-ксилол, 5 — *о*-ксилол, 6 — псевдокумол; (б) 1 — метанол, 2 — этанол, 3 — пропанол-2, 4 — пропанол-1, 5 — 2-метилпропанол-1, 6 — бутанол-2, 7 — бутанол-1. Для обеих хроматограмм: газ-носитель He , $P_i = 50$ кПа, $T_c = 40^\circ\text{C}$, далее $15^\circ\text{C}/\text{мин}$ до 150°C .

Как было показано ранее [29], неподвижная фаза на основе исходного ПТБСН характеризуется средней изомерной *мета*—*пара*-селективностью $\alpha = 1,09$ (значение получено на разделении *m*- и *n*-ксилолов). Это свойство было связано с более высокой вероятностью образования водородных связей анализов с электронодонорными группами полимера, такими как неподделенные пары атома кислорода в бутоксильном радикале. Проблема разделения позиционных изомеров является одной из интересных аналитических задач, поскольку эти соединения имеют одинаковые масс-спектры и не могут быть обнаружены на хроматограммах методами масс-спектральной деконволюции, если они не разделены хроматографически. Поэтому сшитая неподвижная фаза также была исследована на изомерную селективность на примере разделения критических пар *m*- и *n*-ксилолов и *m*- и *n*-диэтилбензолов. Изомерная селективность составила $\alpha = 1,07$ для ксилолов и $\alpha = 1,12$ для диэтилбензолов, что подтверждает снижение числа доступных бутокси-групп в структуре неподвижной фазы. Однако полученная неподвижная фаза ведет себя подобно известным PLOT-сорбентам, и удерживание диэтилбензолов довольно велико, особенно по сравнению с несшитой неподвижной фазой, что позволяет рассматривать полученный сорбент скорее как перспективный материал для разделения легких газов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложенный способ приготовления микропористой полимерной неподвижной фазы для газовой хроматографии позволяет оценить различия в параметрах неподвижных фаз, демонстрирующих свойства жидкой и микропористой неподвижной фазы, имея при этом одинаковую химическую природу. Расчет термодинамических функций сорбции углеводородов для исходного и сшитого полимеров показал, что тепловые эффекты сорбции углеводородов для полимера в исходном состоянии значительно ближе к энタルпиям конденсации, чем для сшитого полимера. Этот факт является косвенным подтверждением реализации механизма абсорбции/разбавления для исходного полимера. Также этот факт позволяет предположить изменение механизма сорбции после процедуры сшивки на адсорбционный, т.е. формируется сплошная микропористость полимера. Полученные сорбенты являются перспективными материалами для хроматографического разделения легких газов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИНХС РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Канатьева Анастасия Юрьевна, в.н.с., к.х.н., ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-1633-0197>, SPIN-код: 3302-0980

Курганов Александр Александрович, г.н.с., д.х.н., ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-2263-8772>, SPIN-код: 5185-0327

Королев Александр Александрович, с.н.с., ORCID: <http://orcid.org/0009-0001-3318-9458>

Викторова Елена Николаевна, с.н.с., к.х.н., ORCID: <http://orcid.org/0009-0003-7529-0364>

Коул Алиса-Александра Эндревна, ст. лаборант, ORCID: <http://orcid.org/0009-0007-7394-8483>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Voelkel A., Strzemiecka B., Milczewska K., Adamska K.* Inverse gas chromatography fruitful and credible tool for materials characterization // *J. Chromatogr. Open.* 2024. V. 6. ID 100177. <https://doi.org/10.1016/j.jcoa.2024.100177>
2. *Kishway A.F., Abouomar R.M., Bakry M., Ebiad M.A., Khalil Kh.A.* Investigation of thermodynamic and solubility properties of poly (4-methyl styrene — alt — maleic anhydride) and poly (4-methyl styrene — alt — *n*-propyl maleimide) copolymers by inverse gas chromatography // *J. Chromatogr. A.* 2025. V. 1745. ID 465744. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2025.465744>
3. *Hu D., Wang Q., Wang X., Wang W., Chen Y., Furqan Mu.* Probing the thermodynamic properties of polyol deep eutectic solvents: Based on electrostatic potential polarization and inverse gas chromatography // *J. Mol. Liq.* 2025. V. 431. ID 127705. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2025.127705>
4. *Ambrose D., Keulemans A.I.M., Purnell J.H.* Presentation of gas-liquid chromatographic retention data // *Anal. Chem.* 1958. V. 30. № 10. P. 1582–1586. <https://doi.org/10.1021/ac60142a001>

5. Poole C.F., Poole S.K. Foundations of retention in partition chromatography // *J. Chromatogr. A*. 2009. V. 1216. № 10. P. 1530–1550.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2008.10.092>
6. Smith R.J., Haken J.K., Wainwright M.S. Estimation of dead time and calculation of Kovats indices // *J. Chromatogr. A*. 1985. V. 334. P. 95–127.
[https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(00\)80268-X](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(00)80268-X)
7. Ettre L.S., Hinshaw J.V. *Basic Relationships of Gas Chromatography*. Cleveland, OH: Advanstar Communications Inc., 1993. 200 p.
8. Ettre L.S. Generalized equations to evaluate the gas hold-up time of chromatographic systems // *Chromatographia*. 1980. V. 13. P. 73–84.
<https://doi.org/10.1007/BF02263058>
9. Gonzalez F.R. Interpreting the gas chromatographic retention of *n*-alkanes // *J. Chromatogr. A*. 2000. V. 873. № 2. P. 209–219.
[https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(99\)01306-0](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(99)01306-0)
10. Le Vent S. Homologous series methods for determining hold-up parameters in isothermal gas chromatography // *J. Chromatogr. A*. 1996. V. 752. № 1–2. P. 173–181.
[https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(96\)00488-8](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(96)00488-8)
11. Lebron-Aguilar R., Quintanilla-Lopez J.E., Antonio Garcia-Dominguez J. Hold-up time in gas chromatography. I. New approach to its estimation // *J. Chromatogr. A*. 1997. V. 760. № 2. P. 219–226.
[https://doi.org/10.1016/s0021-9673\(96\)00786-8](https://doi.org/10.1016/s0021-9673(96)00786-8)
12. Castells R.C. Determination of gas–liquid partition coefficients by gas chromatography // *J. Chromatogr. A*. 2004. V. 1037. № 1–2. P. 223–231.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2003.12.019>
13. Malý M., Kadlecová Z., Dubský P., Kalíková K. Semi-empirical description of a retention of small organic probes on AtlantisTM Premier BEH C18 AX mixed-mode column under varying pH and organic modifier conditions // *Microchem. J.* 2023. V. 191. ID 108910.
<https://doi.org/10.1016/j.microc.2023.108910>
14. Gonzalez F.R. Consistency of gas hold-up determinations // *J. Chromatogr. A*. 1999. V. 832. № 1–2. P. 165–172.
[https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(98\)00991-1](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(98)00991-1)
15. Wu L., Chen M., Chen Y., Li Q.X. Determination and evaluation of gas holdup time with the quadratic equation model and comparison with nonlinear models for isothermal gas chromatography // *J. Chromatogr. A*. 2013. V. 1297. P. 196–203.
<https://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2013.04.078>
16. Voelkel A., Strzemiecka B., Adamska K., Milczewska K. Inverse gas chromatography as a source of physicochemical data // *J. Chromatogr. A*. 2009. V. 1216. № 10. P. 1551–1566.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2008.10.096>
17. Podmaniczky L., Szepesy L., Lakszner K., Schomburg G. Determination of thermodynamic characteristics from retention data in GC // *Chromatographia*. 1985. V. 20. P. 591–595.
<https://doi.org/10.1007/BF02263217>
18. Dorris G.M., Gray D.G. Adsorption of *n*-alkanes at zero surface coverage on cellulose paper and wood fibers // *J. Colloid Interface Sci.* 1980. V. 77. № 2. P. 353–362.
[https://doi.org/10.1016/0021-9797\(80\)90304-5](https://doi.org/10.1016/0021-9797(80)90304-5)
19. Voelkel A. Inverse gas chromatography: Characterization of polymers, fibers, modified silicas, and surfactants // *Crit. Rev. Anal. Chem.* 1991. V. 22. № 5. P. 411–439.
<https://doi.org/10.1080/10408349108051641>
20. Yampolskii Y., Belov N. Investigation of polymers by inverse gas chromatography // *Macromolecules*. 2015. V. 48. № 19. P. 6751–6767.
<https://doi.org/10.1021/acs.macromol.5b00895>
21. Smidsrød O., Guillet J.E. Study of polymer-solute interactions by gas chromatography // *Macromolecules*. 1969. V. 2. № 3. P. 272–277.
<https://doi.org/10.1021/ma60009a012>
22. Braun J.M., Guillet J.E. Study of polymers by inverse gas chromatography. In: *Mechanisms of Polyreactions-Polymer Characterization. Advances in Polymer Science*. Berlin, Heidelberg: Springer, 1976, V. 21, P. 107–145.
https://doi.org/10.1007/3-540-07727-8_5
23. Yampolskii Yu.P., Durgarjan S.G., Kaliuzhnyi N.E. Sorption of *n*-alkanes in poly(vinyltrimethylsilane) studied by inverse gas chromatography // *J. Chromatogr. A*. 1984. V. 286. P. 97–105.
[https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(01\)99176-9](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(01)99176-9)
24. Yampolskii Yu.P., Kaliuzhnyi N.E., Durgarjan S.G. Thermodynamics of sorption in glassy poly(vinyltrimethylsilane) // *Macromolecules*. 1986. V. 19. № 3. P. 846–850.
<https://doi.org/10.1021/ma00157a062>
25. Korolev A.A., Shiryaeva V.E., Popova T.P., Beremeshev M.V., Kanatseva A. Yu., Kurganov A.A. Extrathermodynamic parameters of sorption of light hydrocarbons on stationary phases prepared from tricyclononene polymers // *J. Chromatogr. A*. 2018. V. 1533. P. 174–179.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2017.12.039>
26. Цодиков М.В., Тепляков В.В., Жмакин В.В., Федотов А.С., Бухтенко О.В., Жданова Т.Н., Хаджиев С.Н., Куркин В.И., Уваров В.И., Голубев К.Б., Николаев С.А., Мусеев И.И. Способ переработки легких углеводородов в синтез-газ // Патент РФ № 2424974, МПК C01B3/38. Заявл. 13.10.2007; опубл. 27.07.2011. Бюл. № 21–15 с.

27. Bermeshev M.V., Finkelshtein E. Sh. Macromolecular design and synthesis of polymers from silicon-containing norbornenes for membrane gas separation // INEOS OPEN. 2018. V. 1. № 1. P. 39–54.
<https://doi.org/10.32931/101802r>
 28. Bermeshev M.V., Syromolotov A.V., Gringolts M.L., Starannikova L.E., Yampolskii Y.P., Finkelshtein E.Sh. Synthesis of high molecular weight poly[3-{tris(trimethylsiloxy)silyl}tricyclononenes-7] and their gas permeation properties // Macromolecules. 2011. V. 44. № 17. P. 6637–6640.
<https://dx.doi.org/10.1021/ma201486d>
 29. Kanateva A., Bermeshev M., Alentiev D., Korolev A., Kurganov A. Chromatographic method for evaluation of polymeric GC stationary phases ageing using the novel non-cross-linked poly(3-(tributoxysilyl)tricyclononene-7) as the model stationary phase // Polymers. 2021. V. 13. № 11. ID 1899.
<https://doi.org/10.3390/polym13111899>
 30. Бобылёв В.Н. Физические свойства наиболее известных химических веществ: Справочное пособие. РХТУ им. Д.И. Менделеева. М., 2003. 24 с.
 31. CRC Handbook of Chemistry and Physics / Ed D.R. Lide, 85th ed., CRC Press, 2005, 2656 p.