



**XII
МЕЖДУНАРОДНАЯ
КОНФЕРЕНЦИЯ
«ХИМИЯ НЕФТИ И ГАЗА»**

**26-30 сентября 2022 года,
Томск, Россия**

**МАТЕРИАЛЫ
КОНФЕРЕНЦИИ**



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

ИНСТИТУТ ХИМИИ НЕФТИ

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение

высшего образования

«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ

ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

ХII МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ

ХИМИЯ НЕФТИ И ГАЗА

26–30 сентября 2022 г.

г. Томск, Россия

Материалы конференции

Томск

Издательство ИОА СО РАН

2022

УДК 665.6 + 622.276

ББК 35.514 + 33.36

X46

Химия нефти и газа : материалы XII Международной конференции (Томск, 26–30 сентября 2022 года, Томск, Россия). – Томск: Изд-во ИОА СО РАН, 2022. – 370 с. – 16,7 Мб. – 1 CD-ROM. Систем. требования: Intel 1,3 ГГц и выше; дисковод CD-ROM; мышь; ОС Microsoft Windows; Acrobat Reader 4.0 и выше. – Загл. с экрана. – ISBN 978-5-94458-192-1.

Издание содержит материалы докладов XII Международной конференции «Химия нефти и газа», проведённой Институтом химии нефти Сибирского отделения Российской Академии наук в 2022 году. В сборнике отражены различные подходы к решению широкого круга задач, возникающих в области химии нефти и газа. Рассмотрены вопросы увеличения нефтегазоотдачи, подготовки и транспорта нефти и газа. Обсуждены научные и технологические аспекты термических и термокаталитических процессов превращения углерод- и углеводородсодержащего сырья, альтернативных методов переработки традиционного и нетрадиционного сырья, в том числе добываемого на месторождениях, расположенных в Северных и Арктических регионах Российской Федерации.

Книга адресована научным сотрудникам, специалистам научно-исследовательских учреждений, предприятий нефтегазодобывающей и перерабатывающей отраслей, преподавателям, аспирантам и студентам учебных заведений соответствующего профиля.

Материалы публикуются в авторской редакции.

Ответственный редактор – кандидат химических наук А.Н. Очердько

УДК 665.6 + 622.276

ББК 35.514 + 33.36

Электронное научное издание.

Подписано к использованию 25.10.2022 г. 16,7 Мб. 1 CD-ROM. 500 экз.

Издательство ИОА СО РАН, 634055, г. Томск, пл. Академика Зуева, 1. Тел. 8-3822-492384.

ISBN 978-5-94458-192-1

© Институт химии нефти СО РАН, 2022

© Томский государственный университет, 2022

ПРЕДИСЛОВИЕ

Международная конференция «Химия нефти и газа» является традиционной и проводится Институтом химии нефти Сибирского отделения Российской Академии наук в городе Томске с периодичностью раз в 2 года. В 2022 году XII Международная конференция «Химия нефти и газа» проводилась с 26 по 30 сентября.

Целью конференции является развитие широкого международного и российского научного сотрудничества, обобщение и распространение опыта применения новых химических и нефтехимических технологий и методов, обсуждение актуальных проблем, подходов, направлений и достигнутых результатов в области химии нефти и газа, увеличения нефтегазоотдачи, подготовки, транспорта и переработки углеводородного сырья. На конференции обсуждаются различные вопросы и рассматриваются разнообразные подходы к решению широкого круга прикладных, технических и экологических задач, возникающих при подготовке и транспорте нефти и газа, при переработке нефтяного и нетрадиционного сырья, в нефте- и газохимии, а также при освоении нефтегазовых месторождений, расположенных в Северных и Арктических регионах Российской Федерации.

Доклады участников конференции были посвящены следующим актуальным темам:

А. Химия нефти и газа.

Нефтяные дисперсные системы. Закономерности распределения углеводородных, гетероатомных и высокомолекулярных соединений в нефтях, газовых конденсатах и органическом веществе пород. Новые методы исследования нефтей, состава и структуры нефтяных компонентов. Каустобиолиты: ресурсы, распределение по стратиграфическим комплексам, особенности состава и свойств. Лабораторное моделирование влияния природных и техногенных факторов на состав и свойства нефтей и других каустобиолитов.

В. Увеличение нефтегазоотдачи, подготовка, транспорт нефти и газа.

Физико-химические, микробиологические и комплексные методы увеличения нефтеотдачи, газо- и конденсатоотдачи, в том числе для месторождений с трудноизвлекаемыми запасами. Влияние методов увеличения нефтеотдачи на состав извлекаемой нефти. Новые технологии обработки призабойной зоны нефтяных и газовых скважин. Перспективные технологии подготовки и транспорта нефти и газа. Проблемы добычи, подготовки и транспорта высоковязких и высокопарафинистых нефтей. Экологические аспекты рационального освоения нефтегазовых месторождений, в том числе месторождений Арктического региона.

С. Термические и термokatалитические процессы переработки углерод- и углеводородсодержащего сырья.

Термические и термokatалитические способы переработки углерод- и углеводородсодержащего сырья, в том числе газообразных углеводородов. Продукты и материалы, полученные из природных и попутных газов (включая синтез-газ), нефти, природных битумов, горючих сланцев, угля и др. Способы очистки, переработки и утилизации промышленных отходов нефтегазового комплекса.

Д. Альтернативные методы переработки традиционного и нетрадиционного сырья.

Подготовка и переработка нефтяного сырья и других каустобиолитов, а также биологических объектов с применением различных видов экстремального физического воздействия (плазмохимия, фотохимия, радиохимия, механохимия, магнитные и акустические поля и др.). Материалы и вещества, полученные из углерод- и углеводородсодержащего сырья, биологических объектов с использованием методов нетермической активации протекания физико-химических процессов.

Членами Оргкомитета конференции высоко оценена научная и практическая значимость достигнутых результатов, представленных авторами в своих докладах. Полученные данные могут быть использованы для решения актуальных задач нефтегазовой отрасли специалистами научно-исследовательских учреждений, предприятий нефтегазодобывающей и перерабатывающей промышленности, а также будут интересны преподавателям, аспирантам и студентам учебных заведений соответствующего профиля.

Пленарные доклады

БОЛОТНЫЕ ЭКОСИСТЕМЫ СИБИРИ И ПАРНИКОВЫЕ ГАЗЫ

Е. А. Головацкая
ИМКЭС СО РАН, Россия, Томск,

BOG ECOSYSTEMS OF SIBERIA AND GREENHOUSE GASES

E. A. Golovatskaya
IMCES SB RAS, Russia, Tomsk
e-mail: golovatskaya@imces.ru

На долю торфяных болот приходится около 3,5 % поверхности земли, при этом мировые запасы торфа в углеродном эквиваленте составляют 120–455 млрд т углерода [1, 2]. На территории Западной Сибири болотные экосистемы занимают по разным оценкам от 36 до 50 % площади, и в них содержится около 35 % общего пула почвенного углерода России (55–70 млрд т углерода) [3]. Углеродный обмен между наземными экосистемами и атмосферой является одним из ключевых природных процессов, основными чертами которого являются незамкнутость и динамичность. Незамкнутость цикла углерода в болотных экосистемах обусловлена закреплением С в стабильных пулах органического вещества (ОВ) торфа с временем пребывания >1000 лет. Динамичность обусловлена высокой чувствительностью потоков углерода (в том числе эмиссии парниковых газов) к изменениям климата и антропогенному воздействию.

Таким образом, болотные экосистемы, занимающие незначительную часть поверхности суши, играют существенную роль в глобальном круговороте углерода, являясь источниками и стоками парниковых газов. В настоящее время оценка динамики содержания парниковых газов (СО₂ и СН₄) в атмосфере, является одной из наиболее актуальных проблем экологии, поскольку наблюдается постоянное увеличение их концентрации [4].

Проведенные исследования показали, что ненарушенные БЭС в основном имеют постоянный долговременный сток углерода, при достаточно низкой скорости аккумуляции углерода, но межгодовая изменчивость баланса углерода при этом очень высока (рис. 1), то есть одни и те же БЭС в разные годы могут служить как источником, так и стоком углерода [5–7].

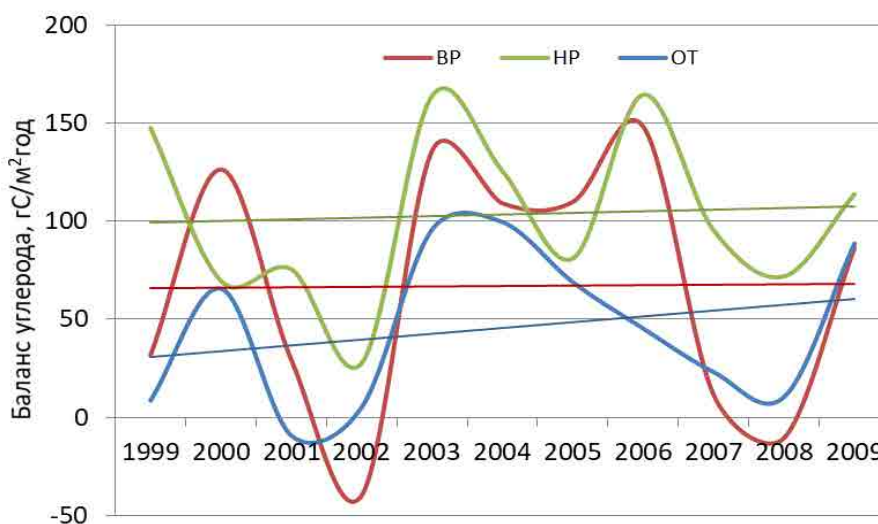


Рисунок 1 – Динамика баланса углерода (NEP) на примере олиготрофного Бакчарского болота, BP, NP – сосново-кустарниково-сфагновые фитоценозы, OT – Осоково-сфагновая топь

Интенсивность выделения парниковых газов с поверхности торфяной залежи является весьма динамичной величиной и зависит от множества факторов (температура, влажность, уровень болотных вод, тип растительности и т.д.). Суммарный поток СО₂ на территории болот Западной Сибири варьирует в широких пределах 0,7×10⁶ до 13,1×10⁶ тонн углерода в год, эмиссия метана составляет 3 до 13 % от эмиссии СО₂ в зависимости от типа болота, вынос СО₂ с болотными водами составляет около 6 % от общей эмиссии углекислого газа. Современная (текущая) скорость связывания углерода болотами (NEP) составляет около

40 % от чистой первичной продукции болотных экосистем. Ежегодная аккумуляция углерода в виде торфа оценивается в 5–20 млн т углерода в торфяных болотах Западной Сибири.

При изменении климатических условий происходит изменение температурного и гидрологического режима болот, что приводит к изменениям в углеродном цикле, так как потепление стимулирует процесс разложения органического вещества торфа и, следовательно, увеличивает интенсивность выделения CO_2 и метана в атмосферу, при этом снижение уровня болотных вод может привести и к увеличению продуктивности болотных экосистем, тем самым сохранив баланс. Крупные БЭС Западной Сибири являются более устойчивыми и к изменениям климата, и к антропогенным воздействиям, так как под влияние человеческой деятельности попадает в основном периферийная часть болотных массивов. В то же время небольшие по площади болота быстрее реагируют как на климатические изменения, так и на антропогенные воздействия. С учетом времени пребывания углерода в растительности и торфе, болотные экосистемы вносят более значимый вклад в регулирование газового состава атмосферы по сравнению с другими экосистемами (лесами, лугами и др.). В тоже время, они являются мощными потенциальными источниками парниковых газов при катастрофических явлениях (например, торфяных пожарах). В настоящее время аккумуляция углерода в торфе и растительности значительно превышает его потери при разложении и эмиссии CO_2 , что способствует развитию болотообразовательного процесса.

Литература

1. Вомперский С. Э. // Биогеоценоотические особенности болот и их рациональное использование : XI Чтения памяти акад. В. Н. Сукачева. Москва: Наука, 1994. С. 5.
2. Gorham E. // *Ecological Appl.* 1991. V. 1. No. 2. P. 182.
3. Sheng Y., Smith L. C., MacDonald G. M., Kremenetski K. V., Frey K. E., Velichko A. A., Lee M., Beilman D. W., Dubinin P. // *Glob. Biogeochem. Cycles.* 2004. V. 18. GB3004
4. IPCC, 2021: Index. In *Climate Change 2021: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* / V. Masson-Delmotte, P. Zhai, A. Pirani, S. L. Connors, C. Péan, S. Berger, N. Caud, Y. Chen, L. Goldfarb, M. I. Gomis, M. Huang, K. Leitzell, E. Lonnoy, J. B. R. Matthews, T. K. Maycock, T. Waterfield, O. Yelekçi, R. Yu, and B. Zhou (eds.). Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA. 2391 p.
5. Golovatskaya E. A., Dyukarev E. A. // *Plant and Soil.* 2009. V. 315. P. 19.
6. Головацкая Е. А., Дюкарев Е. А. // *Почвоведение.* 2012. № 6. С. 658.
7. Dyukarev E. A., Martynova Yu. V., Golovatskaya E. A. // *IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science.* 2019. V. 386. No. 1. 012028.

РОССИЙСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ В ОБЛАСТИ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ. ИТОГИ И ПЕРСПЕКТИВЫ

В. М. Капустин, Е. А. Чернышева
РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина, Россия, Москва

RUSSIAN TECHNOLOGIES IN OIL REFINING. RESULTS AND PROSPECTS

V. M. Kapustin, E. A. Chernysheva
Gubkin University, Russia, Moscow
e-mail: vmkapustin@mail.ru

Спецоперация на Украине перевернула все планы развития нефтяной промышленности и нефтепереработки в России. Возникла необходимость тщательного анализа всех используемых на российских НПЗ технологий и процессов. Рассматриваются проблемы эксплуатации установок, построенных по зарубежным лицензиям. На первый план выходят любые российские технологии, способные качественно переработать нефтяные сырье и заменить западные технологии, прежде всего, американских компаний.

Проведенный анализ показал, что целый ряд процессов на НПЗ России эксплуатируются на основе отечественных разработок и технологий. Первичная нефтепереработка практически не зависит от импорта, и почти на всех предприятиях оборудование и технологии российские. Электрообезвоживание и обессоливание нефти, атмосферная и вакуумная перегонка нефти хорошо проработана в российских научных и проектных институтах и может воспроизводиться на российских НПЗ на уровне, близком к мировому (ООО «Ленгипронефтехим», АО «Нефтехимпроект», ОАО «ВНИПИНефть»). Изомеризация легкой бензиновой фракции (Краснодарский НПЗ «Нефтехим») в России отработана на высоком мировом уровне, есть свой отечественный катализатор. Технология изомеризации была отмечена премией Правительства РФ. Риформинг прямогонного бензина на неподвижном слое катализатора внедрен в широком масштабе в России и российский катализатор также удостоен премии Правительства РФ. Технология риформинга с движущимся слоем катализатора планируется к внедрению на Ильском НПЗ в 2023 году.

Технологии глубокой переработки нефтяного сырья, используемые на современных НПЗ представлены, как правило, зарубежными разработками. Вместе с тем, существуют успешные отечественные технологии и проекты. В России работает компания (ООО «Автотехпроект») под руководством Б.З. Соляра, которая активно участвует в модернизации установок каталитического крекинга. Разработать новую технологию им также по силам вместе с ООО «Ленгипронефтехим». Такая установка была спроектирована и построена в ТАИФ-НК и за ее технологию получена Премия Правительства РФ. Есть и российская технология замедленного коксования гудрона. В настоящее время успешно работают две установки в АО «Танеко» и одна установка в Уфе. Эта технология создана сотрудниками ИНХП РБ и учеными УНУ в Уфе. По разработкам башкирских ученых построены и активно эксплуатируются установки по производству окисленного битума.

Наибольшие проблемы наблюдаются с технологиями гидрокрекинга вакуумного газойля и гудрона. Все они импортные. В настоящее время разработана технология гидроконверсии гудрона учеными ИНХС РАН имени А.В. Топчиева. Она проходит промышленные испытания в АО «Танеко». Ее производительность – 50 тыс. т/год. Планируется завершить испытания в течение 2023 года и подготовить отчет о результатах.

Остальные технологии гидрокрекинга созданы компаниями ЮОП, Шеврон, Аксенс и т.д. Российских технологий нет.

Таким образом, подводя итоги обзора, можно отметить, что в России существуют отечественные технологии, способные заменить западные. Однако следует отметить, что их нужно доводить до мирового уровня и пропагандировать в нефтяных компаниях.

**РЕДКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ-БИОМАРКЕРЫ В ОРГАНИЧЕСКОМ ВЕЩЕСТВЕ
И НАФТИДАХ ОСАДОЧНЫХ БАССЕЙНОВ ВОСТОЧНОЙ СИБИРИ**

В. А. Каширцев, Б. Л. Никитенко, К. В. Долженко, Д. С. Мельник, Е. Н. Иванова
ИИГГ СО РАН, Россия, Новосибирск

**RARE HYDROCARBONS-BIOMARKERS IN ORGANIC MATTER AND NAPHTHIDES
OF SEDIMENTARY BASINS OF EASTERN SIBERIA**

V. A. Kashirtsev, B. L. Nikitenko, K. V. Dolzhenko, D. S. Mel'nik, E. N. Ivanova
IPGG SB RAS, Russia, Novosibirsk
e-mail: KashirtsevVA@ingg.sbras.ru

В масс-хроматограммах экстрактов органического вещества из разновозрастных отложений осадочных бассейнов Восточной Сибири, были встречены углеводороды (УВ), определить структуры которых не удавалось даже с использованием самых последних поисковых библиотек, включая NIST17 (более 300 тыс. масс-спектров органических соединений). Ряд таких соединений идентифицировался поиском и сравнением аналогов с опубликованными в литературе. Другие рассматривались как «новые» и структурные построения осуществлялись по индивидуальным масс-спектрам с учетом всех особенностей фрагментации углеводородов при электронном ударе. В качестве примера приводится расшифровка структур четырех моноароматических стероидов (МАС), впервые встреченных в составе ароматической фракции битумоидов хлороформных экстрактов из алевроитов и аргиллитов каменноугольных отложений (с глубин более 6 км) разреза сверхглубокой скважины СВ-27 (Вилуйская синеклиза Сибирской платформы). Масс-спектры всех четырех соединений идентичны, что бесспорно свидетельствует о диастереомерах, основная структура которых приведена на рис. 1.

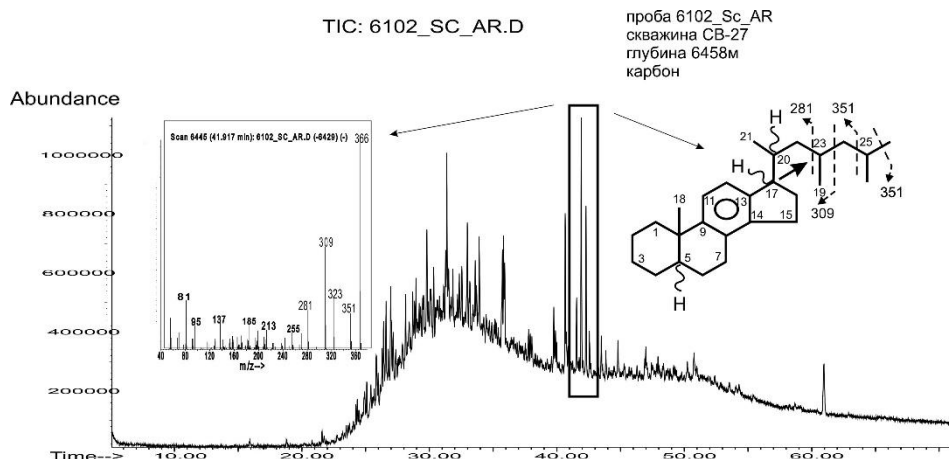


Рисунок 1

Наиболее интенсивный пик (100 %) соответствует молекулярной массе m/z 366, а характер ионной фрагментации УВ типичен для моноароматических УВ C_{27} с тремя насыщенными циклами. В отличие от реконструированных структур «классические» моноароматические стероиды имеют метильный заместитель в положении C_{17} и, естественно, самую слабую связь $C_{17}-C_{20}$, разрыв которой при электронном ударе формирует основной (100 %) фрагмент m/z 253. В алифатической фракции этих же битумоидов идентифицированы весьма редкие углеводороды высокомолекулярных диметилалканов $C_{21}-C_{37}$ с необычным чередованием четных и нечетных атомов углеводородов [1].

В естественных разрезах юрско-меловых отложений арктического побережья Сибирской платформы идентифицирован ряд редко встречающихся УВ в глинистых отложениях волжского яруса поздней юры. В публикациях этот уровень назван диастереновым горизонтом, отражающим преобладание специфических биометок [2]. В алифатических фракциях битумоидов диастерены и 4-метилдиастерены в значительной мере доминируют над всеми другими полициклическими биометками. Не менее интересен состав ароматической фракции битумоидов, в которых преобладают (до 80 %

на фракцию) соединения метилтриметилтридецилхроманов (МТТХ), близких по строению к токоферолу (рис. 2).

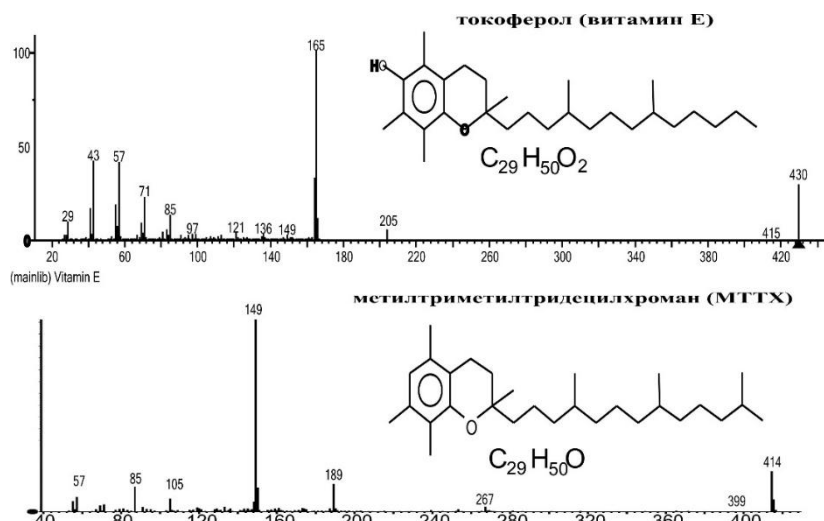


Рисунок 2

Комплекс геохимических признаков на уровне диастеренового горизонта, также как и преобладание празиофитов в составе органического вещества осадков, позволяет предполагать существование ясно выраженного «глубинного хлорофильного максимума» в морской эвфотической зоне волжского времени.

В нефтях озера Байкал и месторождения Тамсагбулаг (Монголия), наряду с другими меловыми нефтями Забайкальских рифтовых долин встречены «новые» углеводороды гомологического ряда секогопана.

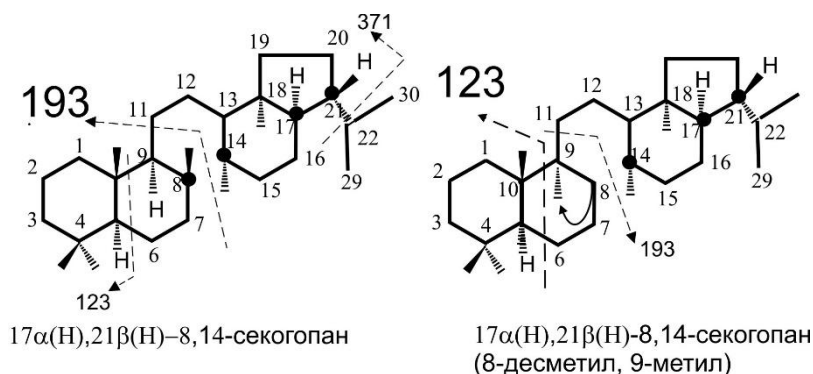


Рисунок 3

Впервые изомеры C_{27} - C_{31} типичных 8,14-секогопанов были идентифицированы в биodeградированной нигерийской нефти и асфальтах Мадагаскара. Забайкальские нефти, «рожденные» органическим веществом пресноводных бассейнов насчитывают до трех гомологических рядов гопаиноидов с разорванной цепью у восьмого и четырнадцатого атомов. На масс-хроматограммах, сканированных по m/z 193 и m/z 123 идентифицированы как традиционные, так и ранее неизвестные 8-десметил-9-метил, 8-14-секогопаны (рис. 3). Генетическая природа секогопанов будет раскрыта по мере накопления статистического материала.

Литература

1. Каширцев В. А., Дзюба О. С., Никитенко Б. Л., Костырева Е. А., Иванова И. К., Шевченко Н. П. // Геология и геофизика. 2021. Т. 62. № 8. С. 1056.
2. Каширцев В. А., Никитенко Б. Л., Пещевецкая Е. Б., Фурсенко Е. А., Шевченко Н. П. // Геология и геофизика. 2020. Т. 61. № 12. С. 1716.

**ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НЕФТИ КАК ИСТОЧНИК НЕФТЯНЫХ
УГЛЕВОДОРОДОВ-БИОМАРКЕРОВ**

Г. Н. Гордадзе

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

HIGH MOLECULAR COMPOUNDS OF OIL AS A SOURCE OF PETROLEUM BIOMARKERS

G. N. Gordadze

Gubkin University, Russia, Moscow

e-mail: gordadze@rambler.ru

Как известно, углеводороды (УВ) являются важнейшей частью любой нефти. Все нефти содержат один и тот же набор УВ. Их условно можно разделить на две основные группы:

1. УВ биомаркеры, (реликтовые, биометки) или хемофоссилии – сохранившие черты строения, свойственные исходным биоорганическим молекулам;
2. Преобразованные УВ, утратившие черты строения, свойственные исходным биоорганическим молекулам.

К числу наиболее важных реликтовых УВ относятся нормальные и изопреноидные алканы, циклические изопреноиды – стераны, тритерпаны и пр.

На наш взгляд практически все нефтяные УВ-биомаркеры образовались из высокомолекулярных предшественников нефти – керогена, бактерий, асфальтенов, смол и карбоновых кислот. К такому выводу мы пришли проводя систематические исследования по моделированию процессов образования нефтяных УВ из различных источников за последние 30–40 лет.

Так, на основании изучения закономерностей распределения алифатических и циклических нефтяных углеводородов-биомаркеров, образующихся в результате термолиза нерастворимой части различных индивидуальных прокариотов (которую можно рассматривать в качестве аналога керогена), в том числе выделенных из нефтей, а также их сообществ: *Arthrobacter* sp. RV, *Pseudomonas aeruginosa* RM, *Spirulina (Arthrospira) platensis*; выделенных из нефтяного месторождения Даган (КНР) *Geobacillus jurassicus* и *Shewanella putrefaciens*, архей *Thermoplasma* sp, микробных сообществ, выделенных из источника Нефтяная площадка кальдеры вулкана Узон (Камчатка, Россия) и реликтов циано-бактериальных матов (строматолитов), выделенных из карбонатных пород-коллекторов нижнего кембрия (осинский горизонт) Восточной Сибири нами показано, что нерастворимая часть биомассы бактерий является источником нефтяных углеводородов-биомаркеров.

На основании изучения продуктов термолиза керогена пород, а также асфальтенов, бензольных и спирто-бензолных смол, бензольных и спирто-бензольных нефтяных кислот нефтей разного генотипа нами установлено, что существует явная связь между углеводородами нефти и продуктами термолиза указанных высокомолекулярных полярных соединений.

Полученные данные свидетельствуют о том, что разные штаммы бактерий и их сообщества, а также разные высокомолекулярные полярные (смолы, асфальтены, нефтяные кислоты) соединения нефти вносят различный вклад в формирование углеводородного состава нефти.

В докладе будет подробно освещены закономерности распределения на молекулярном уровне углеводородов-биомаркеров (н-алканов, изопреноидов, стеранов и терпанов), а также преобразованных и легких углеводородов в продуктах термолиза вышеуказанных высокомолекулярных соединений ОВ пород и нефтей на примерах самой «молодой» нефти кальдеры вулкана Узон и самых древних (докембрийских) нефтей Восточной Сибири; других нефтей разного генотипа и разной степени зрелости, в т.ч. одной из наиболее интересных по углеводородному составу – нефти Анастасиевско-Троицкого месторождения (IV горизонт); асфальтитов. Кроме того, будут рассмотрены такие биосинтезируемые продукты, являющиеся источником нефтяных углеводородов, как современные и древние (янтари) смолы хвойных деревьев.

**КИСЛОТНЫЕ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ПРОДУКТОВ АО «СХК»
ДЛЯ УВЕЛИЧЕНИЯ НЕФТЕОТДАЧИ И ИНТЕНСИФИКАЦИИ РАЗРАБОТКИ
ТЕРРИГЕННЫХ КОЛЛЕКТОРОВ**

Л. К. Алтунина, В. А. Кувшинов, Л. А. Стасьева, В. В. Козлов, И. В. Кувшинов, М. Р. Шолитодов
Институт химии нефти СО РАН, Россия, Томск

**ACID COMPOSITIONS BASED ON FLUORINE-CONTAINING PRODUCTS JSC "SIBERIAN CHEMICAL
PLANT" TO ENHANCED OIL RECOVERY AND INTENSIFICATION OF THE DEVELOPMENT
FOR TERRIGENIC RESERVOIRS**

L. K. Altunina, V. A. Kuvshinov, L. A. Stasyeva, V. V. Kozlov, I. V. Kuvshinov, M. R. Sholidodov
IPC SB RAS, Russia, Tomsk
e-mail: alk@ipc.tsc.ru

В России объем промышленных запасов углеводородов в терригенных породах составляет около 4 млрд т (64 %), в карбонатных коллекторах – 2,3 млрд т, или 36 % от общих запасов. В Западно-Сибирском бассейне практически все запасы газа и нефти находятся в терригенных коллекторах. В России, несмотря на большие запасы карбонатных залежей, приоритет в добыче отдается традиционным терригенным отложениям.

В ИХН СО РАН созданы новые физико-химические методы увеличения нефтеотдачи на принципах «зеленой химии», с применением глубоких эвтектических растворителей (ГЭР), для их реализации предложены нефтewытесняющие композиции нового типа – наноструктурированные кислотные композиции на основе ПАВ, координирующих растворителей и комплексных соединений, имеющие регулируемую вязкость и высокую нефтewытесняющую способность, сохраняющие в пласте длительное время комплекс коллоидно-химических свойств, оптимальный для целей добычи тяжелых высоковязких нефтей [1–4]. Для карбонатных коллекторов наибольшую эффективность показали кислотные композиции на основе ПАВ и комплексов неорганических поликислот с полиолами – глицерином (ГБК) и пентаэритритом (ПБК). Для того, чтобы усилить действие композиций на терригенный коллектор, в состав композиции были введены фториды – плавиковая кислота HF и/или фторид бифторид аммония $\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$. Введение фторидов в состав кислотных композиций приводит к увеличению проницаемости терригенного коллектора, к увеличению растворимости терригенной породы в 2,5–3 раза. В результате лабораторных исследований созданы нефтewытесняющие кислотные композиции ГБК-Ф и ПБК-Ф пролонгированного действия на основе ПАВ, аддукта неорганической кислоты, многоатомного спирта и фторидов. Физико-химические свойства составов ГБК-Ф и ПБК-Ф приведены в таблице 1. Для терригенных пластов с разной проницаемостью и вязкостью нефти можно выбрать низкозастывающие кислотные составы с разной вязкостью.

Таблица 1 – Физико-химические характеристики кислотных составов ГБК-Ф и ПБК-Ф

Композиция	Концентрация HF, % мас.	pH, ед. pH	Плотность, кг/м ³	Вязкость, мПа·с	Температура застывания, °С
ГБК-1-Ф	0	3,10	1175	10,1	минус 50,0
	2	0,82	1185	10,3	минус 53,5
	3	0,24	1187	10,3	минус 52,6
ГБК-2-Ф	0	2,63	1245	117,6	минус 36,8
	1	1,20	1253	138,0	минус 34,0
	2	0,91	1259	169,3	минус 36,0
	3	0,72	1262	151,9	минус 33,6
ПБК-Ф	0	3,92	1059	1,48	минус 6,1
	2	1,10	1067	1,35	минус 6,2
	3	1,02	1068	1,34	минус 6,4

Композиции ГБК-Ф и ПБК-Ф, как и композиции ГБК и ПБК, совместимы с минерализованными пластовыми водами, так как комплексные соединения, образуемые в композициях с HF, дают растворимые соли с катионами кальция, магния и др., что предотвращает образование в пористой среде нерастворимых продуктов реакции кислоты. Сама же плавиковая кислота HF и составы, содержащие соляную кислоту HCl с добавлением

HF, дают с ионами кальция Ca^{2+} минерализованных пластовых вод нерастворимые осадки CaF_2 , колюматизирующие коллектор.

Исследование нефтewытесняющей способности кислотных композиций ГБК-Ф и ПБК-Ф для условий Русского, Восточно-Мессояхского и Оленьего месторождений с терригенным коллектором из моделей неоднородного пласта, состоящих из двух параллельных колонок различной проницаемости, заполненных дезинтегрированным керновым материалом, показало высокую эффективность композиций в области температур 24–150 °С (например, рис. 1).

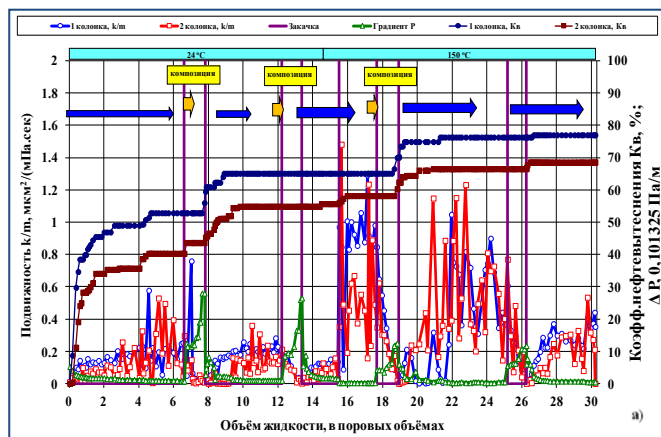


Рисунок 1 – Прирост коэффициента вытеснения и увеличение подвижности после закачки композиции ГБК-Ф в неоднородную модель терригенного пласта Русского месторождения при 24 и 150 °С. Исходная газовая проницаемость модели: 1 колонка – 2,358 мкм², 2 колонка – 1,516 мкм²

Композиции ГБК-Ф и ПБК-Ф имеют высокую нефтewытесняющую и нефтеотмывающую способность, снижает фильтрационные сопротивления в

призабойных зонах скважин, увеличивает проницаемость коллектора, уменьшает остаточную нефтенасыщенность, снижает набухаемость глин (глинистого цемента коллектора, фильтрата бурового раствора), деструктурирует межфазные слои на границе нефть – порода – вода, деэмульгирует водо-нефтяные эмульсии. Композиция ГБК-Ф и ПБК-Ф – пожаробезопасные жидкости, без запаха, имеют пониженную адсорбцию на породах пласта, могут применяться в широком интервале пластовых температур и минерализации вод, для низкопроницаемых, высоконеоднородных пластов. Основные отличительные особенности композиций ГБК-Ф и ПБК-Ф: низкая температура застывания; регулируемая вязкость, от единиц до сотен мПа·с; замедленная реакция с породой, щадящее пролонгированное воздействие на коллектор; образование «червоточин» в коллекторе; совместимость с пластовыми водами, исключается колюматация коллектора; низкая коррозионная активность, экологическая безопасность. Преимуществом композиций является технологичность применения в зимних условиях и в Арктической зоне РФ. Планируется опытно-промышленное производство композиций в АО «СХК».

Масштабное промышленное применение кислотных нефтewытесняющих композиций позволит продлить рентабельную эксплуатацию месторождений, находящихся на поздней стадии разработки, вовлечь в разработку трудноизвлекаемые запасы и месторождения в северных и арктических регионах, что будет способствовать развитию нефтедобывающей промышленности России, расширению ее топливно-энергетической базы.

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

Литература

1. Altunina L. K., Kuvshinov V. A., Stasyeva L. A., Kuvshinov I. V., Kozlov V. V., Sholidodov M. R. // AIP Conference Proceedings. 2022. V. 2509. 020015. URL: <https://doi.org/10.1063/5.0084773>
2. Altunina L. K., Kuvshinov V. A., Kuvshinov I. V., Stasyeva L. A. // Petroleum Chemistry. 2022. V. 62. No. 2. P. 169.
3. Козлов В. В., Шолдодов М. Р., Алтунина Л. К., Стасьева Л. А. // Химия в интересах устойчивого развития. 2021. Т. 29. № 2. С. 148.

**AN INTEGRATED APPROACH TO THE PROCESSING OF NATURAL RAW MATERIALS
(CAUSTBIOLITES OF THE COAL ROW) ON THE EXAMPLE OF LAKE SAPROPELS IN THE OMSK
REGION**

V. A. Likholobov¹, O. I. Krivonos², E. N. Terekhova², O. B. Belskaya²

¹*Boreskov Institute of Catalysis, Russia, Novosibirsk,*

²*Center of New Chemical Technologies BIC, Russia, Omsk*

**КОМПЛЕКСНЫЙ ПОДХОД К ПЕРЕРАБОТКЕ ПРИРОДНОГО СЫРЬЯ (КАУСТОБИОЛИТОВ
УГОЛЬНОГО РЯДА) НА ПРИМЕРЕ ОЗЕРНЫХ САПРОПЕЛЕЙ ОМСКОЙ ОБЛАСТИ**

В. А. Лихолобов¹, О. И. Кривонос², Е. Н. Терехова², О. Б. Бельская²

¹*Институт катализа СО РАН, Россия, Новосибирск,*

²*Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Россия, Омск*

e-mail: likholobov47@mail.ru

Freshwater sapropels are formed from aquatic vegetation and the remains of living organisms due to the vital activity of bacteria and can contain up to 90% organic matter. Their formation occurs under anaerobic conditions, which makes it possible to suppress the oxidation and decomposition of valuable organic compounds. The rational use of this natural raw material is an urgent scientific and technical problem. A complex scheme for the processing of sapropels is presented, combining extraction processes, as well as thermal and thermocatalytic processes of pyrolysis and hydroliquefaction, which make it possible to obtain biologically active substances, a number of complex organic compounds and carbon-mineral materials (СММ). The influence of the nature of sapropel and methods of its pre-treatment on the depth and direction of transformation of organic matter has been established. Varying the conditions for the preparation and modification of СММ makes it possible to create materials with different textural characteristics and surface adsorption properties and use them as accessible catalyst supports.

РАЗРАБОТКА И ИСПЫТАНИЕ КОМПОЗИЦИЙ ПАВ ДЛЯ УВЕЛИЧЕНИЯ НЕФТЕОТДАЧИ ПЛАСТОВ В РАЗЛИЧНЫХ ГЕОЛОГО-ФИЗИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Ф. Э. Сафаров¹, С. А. Вежнин¹, Д. В. Каразеев¹, Л. Е. Ленченкова², А. Г. Телин¹

¹ООО «Уфимский НТЦ», Россия, Уфа

²Уфимский государственный нефтяной технический университет, Россия, Уфа,

DEVELOPMENT AND TESTING OF SURFACTANT COMPOSITIONS TO ENHANCE OIL RECOVERY IN VARIOUS GEOLOGICAL AND PHYSICAL CONDITIONS

F. E. Safarov¹, S. A. Vezhnin¹, D. V. Karazeev¹, L. E. Lenchenkova², A. G. Telin¹

¹Ufa Scientific and Technical Center, Russia, Ufa

²USPTU, Russia, Ufa

e-mail: lenchenkova@mail.ru

Применение композиций ПАВ в разных модификациях на месторождениях, расположенных в разных частях земного шара и находящихся на заключительной стадии разработки, переживает в настоящее время своеобразный ренессанс [1, 2].

Интерес нефтяников к данному методу не случаен. Дело в том, что на обустроенных площадях длительно разрабатываемых месторождений потенциал заводнения и потокоотклоняющих технологий почти исчерпан. При этом значительная часть остаточных запасов остается в пласте, извлечь которую возможно, только кардинально изменив коэффициент вытеснения нефти. Наиболее масштабные и успешные проекты по химическому заводнению осуществлены в Китае, где нефтехимическая промышленность смогла наладить собственное производство высокоэффективных ПАВ [3].

Цель настоящей работы – подобрать композиции ПАВ для заводнения из реагентов, выпускаемых в России и дружественных странах. Для создания искомых композиций использовали известный подход [4, 5], заключающийся в подборе синергетических смесей АПАВ и НПАВ, обеспечивающих максимальное снижение поверхностного натяжения и способных к солюбилизации остаточной нефти. В качестве АПАВ были выбраны реагенты Сульфанор марки Б-2 производства ООО «Завод синтанолов» (г. Дзержинск), нефтяной сульфонат (ООО «Пластнефтехим», г. Иваново) и альфа-олефинсульфонат производства КНР. В качестве НПАВ рассматривали Неонолы АФ₉-6 и АФ₉-12, а также продукты ОП-7 и ОП-10.

В ходе проведения предварительных экспериментов установили, что все рассмотренные образцы АПАВ и два образца НПАВ (Неонол АФ₉-6 и продукт ОП-7) образуют синергетические смеси в соотношениях АПАВ : НПАВ = 1:2 и 2:3. Так, для ряда композиций достигается максимальное снижение межфазного натяжения на границе раствор композиции ПАВ/нефть. Значения межфазного натяжения, измеренные методом вращающейся капли при пластовой температуре, составляют 0,055 ÷ 0,080 мН/м; что на два порядка ниже, чем у индивидуальных ПАВ.

В качестве объектов разработки мы рассматривали отложения юры и неокома (Западная Сибирь), а также терригенного девона (Волго-Урал). Во всех опытах использовали изовискозную модель нефти и цилиндрические образцы натуральных кернов.

Изучение фазового поведения показало, что в присутствии композиции ПАВ с вспомогательными добавками спиртов, а также оснований органической и неорганической природы, и юрская, и неомская нефти при температуре пласта образуют III фазу микроэмульсии по Винзору, в то время как девонская нефть - не образует; что связано, по нашему мнению, с повышенным содержанием в ней тяжелых полярных компонентов нефти – смол и асфальтенов.

В качестве дополнительных параметров определили размерное распределение образующихся в системе мицелл и кинетические параметры процесса отмыва пленки нефти мицеллярным раствором ПАВ. Так, в работах [6, 7] подчёркивается, что остаточную нефть наиболее эффективно вытесняют композиции ПАВ с размером мицелл от 100 до 200 нм, которые одинаково хорошо растворяются и в водной, и углеводородной фазах. В случае наших экспериментов медианный размер мицелл изменялся в диапазоне 80÷400 нм.

Следует отметить, что не все исследуемые нами композиции по размерам мицелл вписывались в оптимум, поэтому в качестве главного параметра, определяющего выбор тех

или иных составов, использовался объем III фазы микроэмульсии по Винзору, измеренный при пластовой температуре. Эффективность отмыва пленки нефти мы оценивали как факультативный параметр, который важен при заводнении гидрофобных коллекторов.

Наилучшие коктейли ПАВ тестировались на фильтрационной установке СМП-ПС/ФЕС-2Р. Подготовку кернового материала и проведение опытов на составных линейных моделях пласта осуществляли согласно требованиям ОСТ 39-195-86. Длина пористых сред составляла от 12 до 15 см, а диаметр 3 см.

Проведенные в термобарических условиях пласта опыты по фильтрации показали, что полученные композиции ПАВ на стадии доотмыва нефти после заводнения позволяют увеличить коэффициент вытеснения нефти водой ($K_{\text{выт.}}$) на 15–17 % для Западно-Сибирских объектов и на 8–10 % – для Волго-Уральских (таблица).

Таблица 1 – Результаты фильтрационных экспериментов

Объект разработки	Проницаемость по газу, мД	Основные компоненты состава, % мас.	Объем оторочки ПАВ, $V_{\text{пор}}$	$K_{\text{выт.}}$ по воде, д. е.	Прирост $K_{\text{выт.}}$, %
Терригенный девон	214,03	Неонол АФ ₉ -6 – 0,23; Сульфанор марка Б2 – 0,12	0,5	0,553	8,7
Терригенный девон	214,03	ОП-7 – 1,98; Сульфанор марка Б2 – 1,02	0,5	0,513	9,9
Юра	11,91	Неонол АФ ₉ -6 – 1,34; Сульфанор марка Б2 – 0,66	0,5	0,573	11,8
Юра	17,57	Неонол АФ ₉ -6 – 1,34; Сульфанор марка Б2 – 0,66	0,5	0,529	15,2
Неоком	83,20	Неонол АФ ₉ -6 – 1,20; Альфа-олефинсульфонат – 0,80	1,0	0,663	17,3

В заключение можно отметить, что в случае применения композиции ПАВ в варианте ASP-заводнения удается увеличить прирост $K_{\text{выт.}}$ почти в два раза на стадии доотмыва нефти, причём это происходит в ходе закачки полимерной оторочки (концентрация полимера 0,1 %, объем оторочки 0,3 открытого порового объема), которая закачивается вслед за оторочкой ПАВ. Введение же полимеров ряда акриламида или карбоксиметилцеллюлозы непосредственно в оторочку композиции ПАВ, наоборот, кратно снижает коэффициент вытеснения нефти водой.

Опытные работы были проведены в Татарстане на Ивинском нефтяном месторождении (верейские отложения). В результате закачки в одну скважину 4,5 т композиции ПАВ (за период с 27 августа по 11 декабря 2021 г.) на 20 февраля 2022 г. получено 231 т дополнительной нефти, и эффект продолжается.

Работа поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации по соглашению № 075-15-2020-900 в рамках программы развития НЦМУ.

Литература

1. Barnes J., Dirkzwager H., Smit, J. R., Smit J. P., On An, Navarrete R. C., Ellison B. H., Vuijse M. A. // SPE Improved Oil Recovery Symposium, Tulsa, Oklahoma, USA, 24–28 April 2010. SPE-129766-MS.
2. Sheng J. J. // Petroleum. 2015. V. 1. No. 2. P. 97.
3. Маркова О. М., Севастьянов А. А. // Молодой учёный. 2019. Т. 46. С. 34.
4. Алтунина Л. К., Кувшинов В. А. Увеличение нефтеотдачи пластов композициями ПАВ. Новосибирск: Наука, 1995. 198 с.
5. Плетнев М. Ю. // Коллоидный журнал. 1987. Т. 49. № 1. С. 184.
6. Семихина Л. П., Штыков С. В., Карелин Е. А. // Нефтегазовое дело. 2015. № 5. С. 236.
7. Семихина Л. П., Карелин Е. А., Пашнина А. М., Пимнева Л. А., Андреев О. В., Семихин Д. В. // SOCAR Proceedings. 2020. № 2. С. 91.

МОЛИБДЕНСОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ПРЕВРАЩЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ

А. В. Лавренов, Т. Р. Карпова, М. А. Моисеенко, Е. А. Булучевский, Л. Н. Степанова, Н. Н. Леонтьева
Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Россия, Омск

MOLYBDENUM-CONTAINING CATALYSTS FOR HYDROCARBON CONVERSION

A. V. Lavrenov, T. R. Karpova, M. A. Moiseenko, E. A. Buluchevskiy, L. N. Stepanova, N. N. Leont'eva
Center of New Chemical Technologies BIC, Russia, Omsk
e-mail: lavr@ihcp.ru

Молибденсодержащие катализаторы составляют основу для осуществления значительного числа современных процессов нефтепереработки и нефтехимии. Одними из первых были исследованы оксидномолибденовые катализаторы, нанесенные на Al_2O_3 , SiO_2 , $SiO_2-Al_2O_3$. Данные системы отличаются разнообразием катализируемых ими реакций, к которым относятся гидрирование, гидрообессеривание, гидродеазотирование, гидродеоксигенация, гидрокрекинг, метатезис, полимеризация, ароматизация, дегидрирование, деалкилирование, изомеризация, парциальное окисление.

Молибденсодержащие катализаторы относятся к полифункциональным и в зависимости от условий получения способны обеспечивать протекание химических процессов по самым различным механизмам. Варьируя условия приготовления и предварительной обработки, природу носителя, содержание активной фазы можно получать системы с разной природой и дисперсностью поверхностных соединений молибдена: тетраэдрически координированные изолированные мономолибдаты, олигомерные структуры, в которых ионы Mo^{6+} находятся в октаэдрической координации, кристаллические фазы оксидов, сульфидов, карбидов молибдена и различных молибдатов. Например, считается, что в катализаторах на основе оксида молибдена предшественниками активных центров метатезиса алкенов являются изолированные соединения Mo^{6+} , активными центрами реакций гидрирования/дегидрирования, гидрогенолиза – ионы Mo^{4+} и/или Mo^{5+} . Формирование Бренстедовских кислотных центров в большей степени связывают с ионами молибдена в октаэдрической координации, т.е. с олигомерными соединениями молибдена. Для катализаторов на основе сульфида молибдена полагают, что активные центры содержат координационно-ненасыщенные атомы молибдена (Mo^{4+}), которые располагаются на поверхности ребер кристаллов MoS_2 .

Молибденсодержащие катализаторы демонстрируют широкое разнообразие свойств. Например, оксид, сульфид или карбид молибдена являются активными компонентами катализаторов гидро-дегидрогенизационных процессов [1–5], в том числе гидрирования, дегидрирования, гидрогенолиза, ароматизации, циклизации. Кроме того катализаторы на основе оксида и карбида молибдена проявляют активность в кислотно-контролируемых реакциях изомеризации, полимеризации [6]. Реакции метатезиса алкенов можно отнести к третьему типу реакций, катализируемых оксидномолибденовыми системами [7].

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011890074-4).

Литература

1. Perez-Romo P., Potvin C., Manoli J.-M., Chehimi M. M., Djega-Mariadassou G. // Journal of Catalysis. 2002. V. 208. P. 187.
2. Harlin M. E., Backman L. B., Krause A. O. I., Jylha O. J. T. // Journal of Catalysis. 1999. V. 183. P. 300.
3. Speight J. G. The Refinery of the Future. Elsevier. 2011. P. 237.
4. Redey A., Hall W. K. // Journal of Catalysis. 1987. V. 108. P. 185.
5. Василевич А. В., Бакланова О. Н., Лавренов А. В. // Химия твердого топлива. 2020. № 6. С. 15.
6. Lombardo E. A., Lo Jacono M., Hall W. K. // Journal of Catalysis. 1980. V. 64. No. 1. P. 150.
7. Lwin S., Wachs I. E. // ACS Catalysis. 2014. V. 4. No. 8. P. 2505.

ПРИМЕНЕНИЕ ТЕОРИИ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ С ХАОСОМ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА К ПРОБЛЕМЕ ГЕНЕЗИСА ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА

М. Ю. Доломатов^{1,2}, Н. А. Журавлева²

¹Уфимский государственный нефтяной технический университет, Россия, Уфа

²Университет науки и технологий, Россия, Уфа

APPLICATION OF THE THEORY FOR MULTICOMPONENT SYSTEMS WITH CHAOS OF CHEMICAL COMPOSITION TO THE PROBLEM OF ORGANIC MATTER GENESIS

M. Yu. Dolomatov^{1,2}, N. A. Juravleva²

¹USPTU, Russia, Ufa

²University of Science and Technology, Russia, Ufa

e-mail: mdolomatov@bk.ru

Согласно развиваемой нами теории [1–3] сложное вещество рассматриваются, как многокомпонентные системы с хаосом химического состава (МСХС). Хаоса таких систем характеризуется высокой или малой вероятностью различия компонентов. К МСХС каустобиолиты, нефти, торфы, газоконденсаты, продукты переработки нефти и твердого топлива, гуминовые компоненты почвы, продукты метаболизма и биодegradации живого вещества и др. Химически чистое вещество, также рассматривается как МСХС с малым хаосом состава поскольку состоит из доминирующего компонентов и множества примесных.

Для МСХС характерны бернуллиевские распределения состава по термодинамическим потенциалам, в частности свободной энергии. Следствием этого являются свойства статистической самовоспроизводимости и метастабильности многокомпонентного вещества. Существует иерархический ряд распределений термодинамических потенциалов и, связанных с ними, свойств, характеризующих систему. Например, из этих закономерностей следует нормальное распределение состава нефтей и их фракций по температурам кипения [4]. Кроме того, в МСХС не выполняются законы постоянства состава и действующих масс.

Особенностью МСХС является возможность существования в элементарном объеме среды большого числа компонентов различной природы – от простых молекул до сложных веществ. Вероятность (W) существования в такой N -компонентной системы группы из M компонентов определяется бернуллиевским распределением [1, 2]. В результате имитационного моделирования функции распределения вероятности в МСХС методом Монте-Карло [5] установлено, что нормальное (Гауссовское) распределение производится из при вероятности различия компонентов в интервале от 0,2 до 0,8.

Согласно Больцману, в изолированной системе возрастание энтропии (ΔS) связано с переходом системы из менее вероятного (с вероятностью – W_1) в более вероятное состояние (с вероятностью – $W_2 > W_1$).

$$\Delta S_p = k \cdot \ln(W_2 / W_1) = k \cdot \ln(N_2 / N_1), \quad (1)$$

где N – число микросостояний, в которых может находиться вещество; k – постоянная Больцмана.

Из (1) следует, что в МСХС существует особая энтропия разнообразия компонентов (ЭРК). Если рассматривать МСХС как квазиизолированную макросистему, а каждый ее компонент (индивидуальное вещество) как некоторое микросостояние, тогда число микросостояний изолированной системы должно самопроизвольно увеличиваться $\Delta S_p \geq 0$. Таким образом, в изолированной системе возможны самопроизвольные процессы, связанные с увеличением разнообразия компонентов. ЭРК обуславливает отсутствие выходов веществ равных единице в химии и технологии. Это является одной из причин катогенеза углеводородного вещества органических биотложений и земной коры с образованием нефтеподобных смесей. Таким образом, источником возникновения и эволюции МСХС, является рост ЭРК.

В наших исследованиях [3, 7] было показано, что органическое и неорганическое вещество межзвездных гигантских молекулярных облаков (ГМО) относятся к МСХС. По данным спектроскопии ГМО содержат углеводороды, ряд азотсодержащих и оксисоединений и др. [6]. Нами предложены термодинамические, статистические модели

основанные на данных астрофизики и спектроскопии для оценки ресурсов вещества в видимой части Космоса, без учета темной материи.

Согласно модели:

$$M_i = x \cdot F(p) \cdot Q_{\text{ГМО}} \cdot N_g \cdot M_o, \quad (2)$$

где M_i масса органических соединений в Космосе кг; $F(p)$ – функция распределения вероятности состава по свободной энергии существования определенной молекулы в среде, в интервалах температур от 2 до 1000 К, характерных для ГМО; $Q_{\text{ГМО}}$ – среднее число ГМО в Галактиках около 10^6 ; N_g – среднее число Галактик в видимой части Вселенной порядка 10^{10} ; $M_o = 2 \cdot 10^{30}$ кг – масса Солнца; x – безразмерный балансовый коэффициент.

Функция распределения состава по свободным энергиям рассчитывались методами математической статистики и статистической физики. Получены данные свидетельствующие о колоссальных ресурсах не только углеводородов, но и биологически активных веществ в видимой части космоса [3, 7], при $T=100\text{K}$ (таблица 1).

Таблица 1 – Расчетные ресурсы органических веществ в видимой части космоса

Вещество	Ресурсы в массах Солнца при $T=100\text{K}$	Вещество	Ресурсы в массах Солнца
Нафталин	$3,8 \cdot 10^{12}$	Лейцин	$1,1 \cdot 10^{11}$
Антрацен	$7,0 \cdot 10^{10}$	Цитозин	$24 \cdot 10^{12}$
Циклогексан	$0,81 \cdot 10^{12}$	Тимин	$15 \cdot 10^{12}$
Октан	$9,0 \cdot 10^7$	Аденин	$25,5 \cdot 10^{12}$
Нонан	$2,0 \cdot 10^7$	Гуанин	$22,3 \cdot 10^{12}$
Бутан	$6,0 \cdot 10^{12}$	Валин	$1,2 \cdot 10^{12}$

Имеются факты, доказывающие адекватность прогнозов по модели (2) в связи с открытием новых органических соединений в ГМО и исследования поверхностного вещества спутника планеты Сатурн – Титана космическим зондом «Гюйгенс». Интересно отметить, что в 2010 году в космосе были обнаружены предсказанные нами ранее фуллерены и асфальтеноподобные молекулы [8, 9].

В заключении отметим, что МСХС является частью космического и земного, абиогенного и биогенного вещества. Теория МСХС признает биогенные и абиогенные механизмы формирования нефтеподобных систем, которые являются частью великого космогенеза органической материи.

Литература

1. Долوماتов М. Ю. // ЖВХО им. Д.И.Менделеева. 1990. № 5. С. 632.
2. Долوماتов М. Ю. Фрагменты теории реального вещества. От углеводородных систем к галактикам. Москва: Химия, 2005. 208 с.
3. Долوماتов М. Ю., Журавлева Н. А. Распределение молекул в межзвездной среде и проблема космогенеза нефти и биосистем. Уфа: Изд. ГУП ИНХП, 2013. 167 с.
4. Эйгенсон А. С. Препринт № 15 ИХН СО АН СССР. Томск, 1991. 45 с.
5. Долوماتов М. Ю., Казаков М. А., Журавлева Н. А. // Теоретические основы химической технологии. 2017. № 5. С. 555.
6. Lovas F. J. // J. Phys. Chem. Ref. 1992. V. 21. No. 2. P. 181.
7. Dolomatov M. Yu., Zhuravleva N. A. // Astrophysics and Space Science. 2014. V. 351. No. 1. P. 213.
8. Kwok S., Zhang Y. // Nature. 2011. V. 479. No. 7371. P. 80.
9. Cami J., Bernard-Salas J., Peeters E., Malek S. E. // Science. 2010. V. 329. No. 5995. P. 1180.

NOVEL ASPECTS OF UTILIZATION OF MINERAL-RICH LIGNITE AS AN EFFICIENT SORBENT OF HEAVY METALS AND POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS

K. Stojanović¹, I. Kojić²

¹*University of Belgrade, Faculty of Chemistry, Serbia, Belgrade*

²*University of Belgrade, Innovation Center of the Faculty of Chemistry, Serbia, Belgrade*

НОВЫЕ АСПЕКТЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МИНЕРАЛАМИ БОГАТОГО БУРОГО УГЛЯ (ЛИГНИТА) В КАЧЕСТВЕ ЭФФЕКТИВНОГО СОРБЕНТА ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ И ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

К. Стоянович¹, И. Койич²

¹*Белградский университет, Химический факультет, Сербия, Белград*

²*Белградский университет, Инновационный центр химического факультета, Сербия, Белград*

e-mail: ksenija@chem.bg.ac.rs

In this study low quality, mineral-rich lignite taken from the Kostolac Basin (Serbia), containing 45,36 % of ash, 33,42 % of total organic carbon and having low net calorific value of 9,5 MJ/kg was tested as a sorbent for heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), considering that due to the low maturity (huminite reflectance, 0,30±0,03 %) it contains numerous oxygenic electron-donor functional groups (carboxylic, phenolic, alcoholic) available to complex metal ions, as well as that petrographic analysis indicated a high amount of clays in mineral matter, which have good adsorption properties [1].

Sorption experiment with heavy metals was performed using 0,5 g of lignite, as an sorbent which was treated with 5 cm³ of model solution containing significantly higher concentrations of Cu²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺ and Co²⁺ ions in relationship to their maximal allowed concentrations in surface water, groundwater and sediments [2]. Model solution of heavy metals was prepared using corresponding nitrates dissolved in distilled water. The experiment was carried out in cuvettes by ultrasonication (30 minutes) under ambient conditions, followed by centrifugation (3000 rpm, 10 minutes) to separate liquid (supernatant) and solid phases. Treatment with distilled water was used as a blank. The solid phase remained after centrifugation was used for desorption experiment. This experiment was performed in the same way as sorption one using 20 cm³ of ammonium acetate solution (1 mol/dm³). Concentrations of heavy metal ions in initial model solution and supernatants obtained after sorption and desorption experiments were measured using inductively coupled plasma – optical emission spectrometry (ICP-OES).

Sorption experiment with PAHs was performed using 0,5 g of lignite as an sorbent and 60 µL of model solution, represented by Z-014G-R-PAK standard solution [3], containing 17 compounds, concentration of each 2 mg/cm³, dissolved in mixture of dichloromethane and benzene (1:1; V:V). Sorption was simulated in glass Pasteur pipette by adding of the model solution to the top of sorbent (lignite), followed by elution with 1,5 cm³ of *n*-hexane. Simulation of desorption of PAHs adsorbed on lignite in previous experiment was carried out by elution with conventional mixture for separation of aromatic fraction from crude oils and coal/oil shale extracts containing *n*-hexane and dichloromethane (7:3, V:V). Concentrations of PAHs in initial solution, non-sorbed PAHs and desorbed PAHs in corresponding eluates were measured by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS).

The obtained results indicated very efficient sorption of heavy metals on lignite ranged from 87,34 % for Co²⁺ ion to more than 99,40 % for Cu²⁺ and Pb²⁺ ions (Table 1). The slightly lower percent of adsorption of Cd²⁺ ion can be attributed to its order of magnitude smaller concentration in model solution, which however corresponds to generally lower concentration of this very toxic element in natural waste waters. Percent of desorption, simulated by ammonium acetate, was in range from 4,77 % for Cu²⁺ to 24,02 % for Cd²⁺ ion (Table 1).

Percents of adsorption and desorption of individual PAHs from model solution are given in table 2. It clearly shows almost quantitative sorption of PAHs having 3 or more aromatic rings. This is very important considering that toxicity and persistency of PAHs rise with increase of number of condensed aromatic rings. Significantly smaller percent of sorption of low-molecular weight PAHs can be partly attributed to their volatility.

Table 1 – Percents of sorption and desorption of heavy metal ions

Metal ion	Percent of sorption (%)	Percent of desorption (%)
Cd ²⁺	96,73	24,02
Co ²⁺	87,34	17,58
Cu ²⁺	99,41	4,77
Pb ²⁺	99,96	14,98

Low-molecular weight PAHs (naphthalene, acenaphthylene and acenaphthene) have a very low desorption rate (< 0,14 %) because their sorption was also weak. Desorption of compounds with 3 condensed rings (phenanthrene and anthracene) from lignite slightly exceeds 50 %, whereas triaromatic carbazole showed noticeably lower desorption percent (12,69 %), probably due to the presence of nitrogen atom. Considering PAHs with 4 condensed rings, percent of desorption is uniform and relatively high for fluoranthene and pyrene (~ 65 %), whereas it is remarkably lower for chrysene and benz(a)anthracene (20,25 % and 13,90 %, respectively). This leads to the conclusion that the degree of desorption rises with increasing number of angular bonded aromatic rings. The percent of desorption of pentacyclic PAHs is low (< 6 %).

Table 2 – Percents of sorption and desorption of individual PAHs

PAH	Percent of sorption (%)	Percent of desorption (%)
Naphthalene	13,22	0,03
Acenaphthylene	29,72	0,14
Acenaphthene	12,99	0,02
Fluorene	52,97	21,48
Phenanthrene	99,45	55,45
Anthracene	99,83	52,02
Carbazole	99,67	12,69
Fluoranthene	99,92	65,47
Pyrene	99,95	64,66
Benz(a)anthracene	99,95	13,90
Chrysene	98,98	20,25
Benzo(b)fluoranthene	98,57	0,62
Benzo(k)fluoranthene	99,04	1,06
Benzo(a)pyrene	96,89	1,39
Indeno(1,2,3-cd)pyrene	99,62	4,15
Dibenz(a,h)anthracene	99,68	5,96
Benzo(g,h,i)perylene	99,82	4,42

The obtained results showed that used lignite has good sorption properties against heavy metals, particularly Cu²⁺ and Pb²⁺ ions, as well as PAHs containing 3 or more aromatic rings.

The study was financed by the Ministry of Education, Science and Technological Development of Republic of Serbia (Contract numbers: 451-03-68/2022-14/200168 and 451-03-68/2022-14/200288).

References

- Đoković N., Mitrović D., Životić D., Bechtel A., Sachsenhofer R., Matic V., Glamočanin L., Stojanović K. // International Journal of Coal Geology. 2018. V. 195. P. 139.
- Regulation on limit values of pollutants in surface water, groundwater and sediment, and deadlines for their achievement: 50/2012-10 (Government of Republic of Serbia, 2012). 32 p.
- Specification of PAH mix. URL: <https://www.accustandard.com/prod0004698.html>.

ПЛАЗМЕННО-РАСТВОРНЫЙ СИНТЕЗ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ОКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

В. В. Рыбкин, К. В. Смирнова, А. Н. Иванов, Д. А. Шутов

ИГХТУ, Россия, Иваново

PLASMA-SOLUTION SYNTHESIS OF ULTRAFINE OXIDE MATERIALS

V. V. Rybkin, K. V. Smirnova, A. N. Ivanov, D. A. Shutov

ISUCT, Russia, Ivanovo

e-mail: rybkin@isuct.ru

Нано размерные оксидные материалы на основе Zn, Cd, Fe, Cu и др. широко используются из-за целого ряда привлекательных оптических, каталитических, электрических и магнитных свойств. По этой причине в последние годы было проведено много исследований по синтезу оксидов с использованием различных методов химического осаждения, механического измельчения, физико-химических методов (гидротермальных, электрохимических, аэрозольных, химико-металлургических и др.). Основным недостатком вышеперечисленных методов является то, что они либо требуют большого количества реагентов, по своей природе загрязняющих конечный продукт, либо являются практически и технически сложными. В последние несколько десятилетий стремительно развивается новое направление синтеза наноматериалов посредством взаимодействия плазмы с водными растворами солей соответствующих металлов. Сообщается о получении наночастиц в жидкости с использованием различных типов разрядов. Так, были синтезированы наночастицы металлов, сплавов, оксидов и ряда композиционных материалов. Получение нерастворимых соединений металлов из растворов имеет также экологический аспект, т.к. такой процесс приводит к очистке воды. В данной работе приведены результаты исследований плазменно-растворного синтеза нерастворимых окси соединений из водных растворов солей, содержащих ионы Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{7+} (MnO_4^-) [1–6].

Для синтеза использовался простейший тип разряда – разряд постоянного тока, горящий над поверхностью раствора при атмосферном давлении в окружающем воздухе (рис. 1).

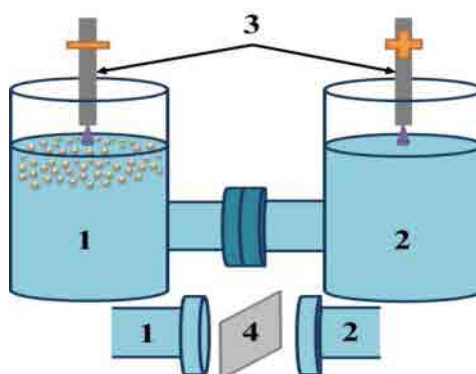


Рисунок 1 – Схема экспериментальной установки. 1 – раствор в катодной ячейке. 2 – раствор в анодной ячейке. 3 – Ti электроды. 4 – мембрана

Разряд зажигался между поверхностью раствора и внешними титановыми электродами. Раствор в одной ячейке (1) служил катодом, а в другой (2) анодом по отношению к электродам. Ток разряда менялся в диапазоне от 30 до 70 мА.

При действии разряда во всех случаях наблюдалось образование коллоидного раствора. Коллоидные частицы начинали образовываться сначала вблизи поверхности, а затем процесс распространялся на весь объем. С течением времени коллоидный раствор терял агрегативную устойчивость и на дне ячеек образовывался осадок. Для ионов Fe^{3+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} и Co^{2+} образование коллоидных частиц происходило только в анодной ячейке, для ионов Mn^{7+} – в катодной ячейке, а для ионов Fe^{2+} – в обеих ячейках. Осадки и растворы имели характерную окраску, которая могла меняться во времени воздействия: Cu^{2+} – изумрудно-зеленый, коричневый, черный; для Fe^{2+} и Fe^{3+} – желто-оранжевый; Mn^{7+} – черный; Cd^{2+} , Zn^{2+} – белый; Co^{2+} – черный.

Кинетика образования коллоидных частиц (турбодиметрия, рассеяние света He-Ne лазера, $\lambda=638$ нм) качественно была одинаковой для всех катионов. На зависимости концентрации от времени имелось два характерных участка. Первый, медленный

(индукционный период) имел характерные константы скорости $\sim(0,005-0,015) \text{ с}^{-1}$ и второй, более быстрый, с характерными константами $\sim(0,02-0,08) \text{ с}^{-1}$. Константы скорости и сами скорости росли с ростом тока разряда.

Рентгеноструктурный анализ (Дрон-3М, Россия) и энергодисперсионный анализ (Aztec EDS, Oxford Instruments Ltd., England) показал, что коллоидные частицы имеют следующий состав. В растворе с Mn^{7+} образуется аморфный MnO_2 . В растворе нитрата цинка образуются кристаллические $\text{Zn}(\text{NO}_3)(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}_3(\text{OH})_4(\text{NO}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ и ZnO . В растворе нитрата кадмия – кристаллические $\text{Cd}(\text{NO}_3)(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ и β - и γ - $\text{Cd}(\text{OH})_2$. В растворе нитрата меди – кристаллические руатит($\text{Cu}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})_3$) и CuO (моноклинная структура). В растворах сульфата железа образуются аморфные гидросульфаты состава $(\text{Fe}(\text{OH})_2)_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Отжиг всех полученных осадков приводил в конечном итоге к образованию кристаллических оксидов: CdO (кубическая модификация); ZnO (гексагональная модификация); CuO (моноклинная модификация); Fe_2O_3 (кубическая модификация, γ -форма).

Анализ размеров частиц коллоидных растворов (динамическое рассеяние света, Photocor Compact-Z, Россия) показал, что обычно образуется две фракции частиц. Большая часть частиц имеет размеры порядка 20–200 нм, а другая часть частиц образует фракцию микронного диапазона. Размеры частиц слабо зависели от тока разряда и концентрации растворов. Внешний вид полученных осадков анализировался также с помощью СЭМ (Tescan Vega 3SBH, Чехия).

Для понимания механизмов процессов в растворе была разработана модель, описывающая кинетику образования и гибели частиц как в разряде [7], так и в растворе [8]. Для разряда модель основана на совместном решении уравнения Больцмана, химической кинетики и колебательной кинетики основных состояний молекул N_2 , O_2 , NO , H_2O . Расчет позволяет определить потоки различных частиц (H_2O_2 , NO , O_3 , O , HNO_2 , OH и др.), поступающих из плазмы в раствор. Модель реакций в растворе включает 28 компонентов, таких как H_2O , H_2O_2 , OH , HO_2 , HNO_3 , HNO_2 , HO_3 , O_3 , O_2 , H , H_2 , NO , NO_2 , NO_3 , e_{aq} (сольватированный электрон) и др. и 119 реакций между ними. Расчеты позволили выявить возможные механизмы процессов, приводящих к образованию соответствующих коллоидных частиц.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда № 22-22-00372 (проект 22-22-00372) и при частичной финансовой поддержке Министерства высшего образования и науки РФ, проект № Ф33В-2020-0009. Исследование проведено с использованием ресурсов Центра для совместного использования научного оборудования ISUCT (при поддержке Министерства науки и высшего образования России, № 075-15-2021-671).

Литература

1. Shutov D. A., Rybkin V. V., Ivanov A. N., Smirnova K. V. // High Energy Chem. 2017. V. 51. No. 1. P. 65.
2. Shutov D. A., Smirnova K. V., Gromov M. V., Ivanov A. N., Rybkin V. V. // Plasma Chem. Plasma Process. 2018. V. 38. P. 107.
3. Shutov D. A., Ivanov A. N., Rakovskaya A. V., Smirnova K. V., Manukyan A. S., Rybkin V. V. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2020. V. 53. No. 44. 445202.
4. Shutov D. A., Smirnova K. V., Ivanov A. N., Rybkin V. V. // Plasma Chem. Plasma Process. 2022. V. 42. P. 179.
5. Smirnova K. V., Shutov D. A., Ivanov A. N., Manukyan A. S., Rybkin V. V. // ChemChemTech. 2021. V. 64. No. 7. P. 83.
6. Смирнова К. В., Иванов А. Н., Шутов Д. А., Манукян А. С., Рыбкин В. В. // Журнал неорганической химии. 2022. Т. 67. № 3. С. 281.
7. Bobkova E. S., Smirnov S. A., Zalipaeva Y. V., Rybkin V. V. // Plasma Chem. Plasma Process. 2014. V. 34. P. 721.
8. Shutov D. A., Batova, N. A., Smirnova K. V., Ivanov A. N., Rybkin V. V. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2022. V. 55. No. 34. 345206.

НЕФТЯНАЯ ОТРАСЛЬ МОНГОЛИИ В НОВЫХ УСЛОВИЯХЖ. Цэвэнжав¹, Ч. Чулуунбат², Ч. Хишигдалай², С. Пүрэвжав³¹Монгольский университет науки и технологии, Монголия, Улан-Батор²Министерство горнодобывающей и тяжёлой промышленности Монголии, Монголия, Улан-Батор³Агентство полезных ископаемых и нефти Монголии, Монголия, Улан-Батор**OIL INDUSTRY OF MONGOLIA IN NEW CONDITIONS**Zh. Tsevenzav¹, Ch. Chuluunbat², Ch. Khishigdalay², S. Purevzhav³¹Mongolian University of Science and Technology, Mongolia, Ulaanbaatar²Mongolian Ministry of Mining and Heavy Industry, Mongolia, Ulaanbaatar³Mineral Resources and Oil Agency of Mongolia, Mongolia, Ulaanbaatar

e-mail: btseven2003@yahoo.com

Монголия – страна, имеющая большую территорию, богатую многими видами полезных ископаемых, в том числе нефтью, газом и нетрадиционными источниками углеводородного сырья, с интересной историей и специфической социально-экономической структурой. К этому состоянию страна безвозвратно шла по пути демократии и рыночной экономии с 90-х годов прошлого столетия. С одной стороны в Монголии к настоящему времени импорт бензина и дизтоплива различных марок и качества составляет небольшой объём (1,2–1,5 млн т в год). С другой стороны в стране имеются достаточные для обеспечения своей потребности в топливе запасы углеводородного сырья, но производство нефтепродуктов не достигает необходимого уровня из-за очень специфической социально-экономической структуры и снабжения. Нами были собраны статические данные по структуре, объёму потребления, и стоимости моторного топлива в 1970–1990 гг. и с 1990 г. до настоящего времени.

Таблица 1 – Объём и структура потребления нефтепродуктов Монголии в разные времена в тыс. т

Годы	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019
Объём	1024,6	1144,7	1407,9	1131,2	1191,6	965,3	1249,7	1227	1671,5
Источник данных: АПИИН									

Анализ этих данных показывает, что объём потребления нефтепродуктов в стране в период до 1990 г. увеличивался из года в год, особенно интенсивно после 1975 г., когда вводились в строительство и начали функционировать Эрдэнэтский ГОК, Баганурский угольный разрез и ряд других рудников и разрезов, а также в связи с ростом легкой промышленности и агрокультурного сектора экономики. В конце этого периода, с 1985 года, потребление нефтепродуктов интенсивно росло, что связано не столько ростом производства, а по нашему мнению из-за не экономичного потребления нефтепродуктов. Для подтверждения сказанного стоит привести пример, что цена 1 л бензина была примерно равна цене 1 л газированного напитка, что является следствием не рыночной ситуации в экономике, а запланированного действия.

Таблица 2 – Импорт основных видов нефтепродуктов за последние годы

Продукты	2018			2019			2020		
	Объём, тыс. т	Финансирование, млн \$	%	Объём, тыс. т	Финансирование, млн \$	%	Объём, тыс. т	Финансирование, млн \$	%
ДТ	849	577	10	1080	669	11	1027	817	8
АИ-92 и 95	371	264	4	476	289	5	529	432	4
А-80	356	272	5	288	207	3	307	222	3
Всего	1576	1112	19	1845	1166	19	1863	163	15
Источник данных: Статическое управление Монголии									

С одной стороны, традиционные многостадийные термokatалитические технологии переработки нефти выгодны и экономически оправданы только при массовом (валовом) производстве, в объёме не менее 5 млн т сырой нефти. Это в частности выражается в том,

что количество заводов нефтепереработки из года в год уменьшается, а их мощность, в основном, увеличивается с точки зрения экономической эффективности (целесообразности). С другой стороны современные достижения науки и технологии создают основы для изыскания, исследования и внедрения других принципиально новых способов, нефтепереработки, что обосновывает необходимость постановки и проведения теоретических изысканий, разработки новых методик исследования, лабораторных экспериментов с последующей доработкой новых технологий до промышленных масштабов.

В связи с этим в последнее время нами предлагается организовать проект по линии МФФИ Монголии и РФФИ России совместно МГУНиТ, Дорнодского университета Монголии и ИХН СО РАН с целью разработки и внедрения новых доступных и эффективных технологий нефтепереработки.

Литература

1. Багмид Ц. Газрын тосыг түлшний чиглэлээр боловсруулах орчин үеийн процесс, технологи. УБ, 2011. 142 с.
2. Брагинский О. Б, Шлихтер Э. Б. Развитие нефтеперерабатывающей промышленности под влиянием требований к охране окружающей среды. Москва: ЦЭМИ РАН, 2000. 156 с.
3. Брагинский О. Б. Нефтегазовый комплекс мира. Москва: Нефть и газ, 2006. 640 с.
4. Переработка нефти и рынок нефтепродуктов в России. Москва: ИАЦ Кортес, 1999. 115 с.
5. Виноградова О. Нефтепереработка за рубежом: тенденции и проблемы // Нефтегазовая вертикаль. 1998. № 9-10. С. 68.
6. Masseron J. Petroleum Economics. Noizay, 1990. 520 p.
7. Цэвээнжав Ж. Газрын тос боловсруулалт, түлш шатахууны үйлдвэрлэлийн технологи-менежментийн асуудлууд. Газрын тос (Oil & Gas)-2018, УБ, 2018, 1396-140х.
8. Эрдэнэдорж А. Нүүрсустөрөгч-Hydrocarbons. УБ, Мөнхийн үсэг. 2009, 311х.

ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ НЕФТЯНЫХ АСФАЛЬТЕНОВ

М. Р. Якубов

*ИОФХ им. А.Е. Арбузова - обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, Россия, Казань***FUNCTIONALIZATION OF PETROLEUM ASPHALTENES**

M. R. Yakubov

*A.E. Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry - Subdivision of FIC KazanSC of RAS, Russia, Kazan
e-mail: yakubovmr@mail.ru*

Асфальтены являются наиболее тяжелыми компонентами нефти, в составе которых преобладают поликонденсированные нафтено-ароматические структуры с максимальной долей гетероатомных сера-, азот- и кислородсодержащих групп. Способность асфальтенов к агрегации приводит к образованию различных отложений в процессах добычи, транспортировки и переработки нефти. В связи с тем, что основной целью процессов нефтепереработки является получение топливных нефтепродуктов, нефтяные остатки являются нецелевым побочным продуктом, где в основном и концентрируются асфальтены. В настоящее время нефтяные остатки зачастую фактически утилизируются для получения низкосортных котельных топлив или используются в качестве сырья в процессе коксования, что в целом существенно осложняет экологическую обстановку. В случае тяжелых нефтей повышенное содержание гетероатомов и металлов (ванадий и никель) существенно ограничивает применимость традиционных процессов переработки нефти для подобного сырья. Разработка новых инновационных подходов для химической функционализации нефтяных асфальтенов позволит существенно расширить возможности эффективного использования нефтяных остатков и минимизировать экологические проблемы. В настоящее время известно о возможности получения на основе асфальтенов ионитов, сорбентов, катализаторов, полимерных композитов и других ценных материалов [1]. Наличие алифатических заместителей и циклоалкановых структур в асфальтенах может способствовать их улучшенному распределению в композиционных полимерных материалах на основе полиолефинов и других полимеров. Значительный спрос на крупномасштабное производство полимерных нанокомпозитов мотивирует поиск недорогих наполнителей на основе природных материалов. Использование асфальтенов в качестве модификатора в различных полимерных матрицах (полистирол, полипропилен, полиэтилен низкой и высокой плотности, сополимер стирол-бутадиен-стирол, эпоксидные смолы и др.) показало, что в результате улучшаются механические, тепловые и реологические свойства полимеров. Механические свойства полимерных композитов могут значительно меняться в зависимости от концентрации асфальтенов, что связано с их агрегированием в полимерной среде. Для улучшения межфазного взаимодействия между асфальтенами и полимерами может быть использована молекулярная функционализация асфальтенов. Такой подход может привести к некоторому увеличению общей стоимости полученных нанокомпозитов, но в любом случае останется экономически предпочтительным по сравнению с использованием синтетических наноматериалов. В целом, простота получения и сырьевая доступность нефтяных асфальтенов наряду с удовлетворительным термомеханическим улучшением полимерных композитов гарантируют гибридным асфальтено-полимерным материалам высокую перспективность в полимерной индустрии.

В последнее время асфальтены активно исследуются в качестве компонентов для сохранения и передачи энергии в альтернативной энергетике, а также в качестве предшественников для синтеза различных углеродных материалов [2–6]. Молекулы асфальтенов включают в себя плоское полициклическое ароматическое ядро и могут рассматриваться как природные углеродные материалы, близкие по структурным свойствам к небольшим фрагментам графена. До сих пор нет полного понимания взаимосвязи молекулярной структуры и свойств асфальтенов из-за огромного разнообразия их молекулярного состава. Функционализация асфальтенов может рассматриваться как способ, позволяющий целенаправленно изменять их структурные характеристики. Асфальтены легко вступают в реакции электрофильного замещения, в частности, сульфирования, нитрования, аминирования, а также могут быть окислены с образованием карбоксильных групп по периметру поликонденсированного ароматического ядра. Сульфирование и окисление

нефтяных асфальтенов сопровождается обрывом алифатических заместителей и уплотнением пространственной поликонденсированной структуры. Подбор условий реакций позволяет варьировать соотношение алифатических и ароматических структур в получаемых продуктах.

В условиях растущего спроса на углеродные материалы и композиты использование асфальтенов как субстрата для широкого ряда передовых применений в различных отраслях промышленности повышает эффективность использования нефтяных ресурсов. Таким образом, для асфальтеновых концентратов, которые до сих пор воспринимаются как побочный продукт нефтепереработки, открываются широкие возможности в разработке новых веществ и материалов, привлекая ученых, как в академических, так и в промышленных кругах к дальнейшему изучению этого недорогого сырья с уникальной многофункциональной структурой.

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (Соглашение №19-13-00178).

Литература

1. Kamkar M., Giovanniantonio N. // Fuel. 2021. V. 285. 119272.
2. Enayat S., Tran M. K., Salpekar D., Kabbani M. A., Babu G., Ajayan P. M., Vargas F. M. // Fuel. 2020. V. 263. 116641.
3. Borzdun N. I., Ramazanov R. R., Glova A. D., Larin S. V., Lyulin S. V. // Energy & Fuels. 2021. V. 35. No. 9. P. 8423.
4. Rabeea M. A., Zaidan T. A., Ayfan A. H., Younis A. A. // Carbon Letters. 2020. V. 30. No. 2. P. 199.
5. Ni G., Qin F., Guo Z., Wang J., Shen W. // Electrochimica Acta. 2020. V. 330. 135270.
6. Makarova V. V., Gorbacheva S. N., Kostyuk A. V., Antonov S. V., Borisova Yu. Yu., Borisov D. N., Yakubov M. R. // Journal of Energy Storage. 2022. V. 47. 103595.

СЕКЦИЯ А

Химия нефти и газа

КОВАЛЕНТНО СВЯЗАННЫЕ ФРАГМЕНТЫ В АСФАЛЬТЕНАХ НЕФТЕЙ РАЗЛИЧНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ

Т. В. Чешкова, Т. А. Сагаченко, Р. С. Мин
Институт химии нефти СО РАН, Россия, Томск

COVALENTLY BOUND FRAGMENTS IN ASPHALTEA OF OILS OF VARIOUS CHEMICAL NATURE

T. V. Cheshkova, T. A. Sagachenko, R. S. Min
IPC SB RAS, Russia, Tomsk
e-mail: chtv12@mail.ru

Асфальтены – сложные высокомолекулярные образования, в составе которых присутствуют соединения, связанные посредством сульфидных (C-S), эфирных (C-O), метиленовых (-CH₂-) и Car.-C мостиков, а также межмолекулярных взаимодействий различной природы (ван-дер-ваальсовы, донорно-акцепторные) [1]. В данной работе приведены результаты изучения состава фрагментов, связанных ковалентными связями в молекулах асфальтенов (А) тяжелой нефти Усинского (АУН) и легкой нефти Крапивинского месторождений (АКН), существенно различающихся по содержанию асфальтеновых веществ (11,2 и 2,6 % отн., соответственно) [2].

Асфальтены выделяли из нефти осаждением 40-кратным избытком н-гексана (н-С₆). Выпавший осадок отделяли фильтрованием и промывали н-С₆ до обесцвечивания растворителя.

Разрыв эфирных и сульфидных связей в молекулах А осуществляли с помощью трибромида бора и борида никеля [2]. Из растворимых продуктов хемолиза хроматографически выделяли неполярные соединения. Алкилбромиды неполярной фракции восстанавливали алюмогидридом лития. Химическую деструкцию связей Car.-C проводили с использованием реакции окисления, катализируемой ионами рутения [3]. Продукты восстановления алкилбромидов, неполярную фракцию, содержащую продукты десульфуризации, и неполярную фракцию продуктов окисления анализировали методом хромато-массспектрометрии (ГХ-МС) [2].

Методом селективной химической деструкции установлено, что в составе А обеих нефтей присутствуют соединения, связанные между собой или с полициклическим ядром их макромолекул через C-S, C-O и Car.-C мостики. Следует отметить, что выход растворимых продуктов десульфуризации существенно выше, чем выход растворимых продуктов деструкции эфирных связей и составляет соответственно 24,1 и 12,8 % отн. для молекул АКН и 33,3 и 9,6 % отн. – для молекул АУН. Это может свидетельствовать о том, что в структуре исследуемых А доля «серосвязанных» фрагментов выше доли фрагментов, содержащих эфирные связи. В то же время в структуре АУН выше доля фрагментов, связанных через сульфидные мостики, а в структуре АКН – через эфирные мостики.

Среди фрагментов, связанных в молекулах А обеих нефтей как эфирными, так и сульфидными мостиками, установлены насыщенные и ароматические углеводороды (УВ) и гетероорганические соединения (ГОС), при этом набор идентифицированных «серосвязанных» фрагментов много шире, чем «эфиросвязанных». В обоих случаях в составе «связанных» фрагментов идентифицированы нормальные и разветвленные алканы, алкилциклопентаны, алкилциклогексаны, стераны, терпаны, алкилбензолы, алкилтолуолы. Одни и те же представители насыщенных и ароматических УВ в структуре АКН характеризуются большим числом атомов углерода в основной цепи или в алкильных заместителях. Также особенностью молекул АКН является присутствие в составе их «серосвязанных» фрагментов непредельных алканов и полициклоалканов и более широкого спектра ароматических УВ. Среди них установлены C₁₆-C₃₄ 1-алкены с четным числом атомов углерода в молекуле, непредельные гопаны состава C₃₀, C₀-C₁ антрацены, C₀-C₄ фенантрены, C₀-C₂ флуорантены, пирены, C₀-C₂ трифенилены, хризены, C₀-C₂ перилены, бензофлуорантены, бензо[а]пирены, C₀-C₂ бензо[g,h,i]перилены, дибензохризены и C₀-C₁ дибензопирены. Среди ГОС продуктов хемолиза молекул АУН идентифицированы дибензотиофен, ряд алифатических кислот от C₁₄ до C₁₈, C₁₄-C₂₂ алкилтиофены и C₁₆-C₂₀ этиловые эфиры алифатических кислот, в составе соединений продуктов хемолиза молекул АКН – дибензотиофен, его C₁-C₃ алкилпроизводные и C₁₃, C₁₅ алифатические спирты.

Основными продуктами окисления в АКН являются монокарбоновые алифатические кислоты и моно- и дикарбоновые ароматические кислоты. Образование *n*-алкановых кислот, идентифицированных в форме их метиловых эфиров состава C₆–C₁₉, свидетельствует о наличии в структуре АКН алкильных групп, непосредственно присоединенных к ароматическому ядру, в качестве которых выступают парафиновые цепи нормального строения с числом атомов углерода от 5 до 18. В составе монокарбоновых ароматических кислот установлены бензойная и 3-метилбензойная кислоты. Их образование указывает на наличие в молекулярной структуре исследуемых асфальтенов ароматических фрагментов бифенильного типа. Дикарбоновые ароматические кислоты, представленные фталевой кислотой и ее метил- и диметилпроизводными, идентифицированы как фталевый ангидрид (1,3-изобензофурандион) и метил- и диметилзамещенные 1,3-изобензофурандионы. Фталевые кислоты считаются основным продуктом окисления нафталина [5].

В составе продуктов окисления АУН помимо метиловых эфиров монокарбоновых кислот состава C₁₁–C₂₅ установлены диметиловые эфиры α,ω- дикарбоновых кислот состава C₉–C₂₂ (рис. 1). Образование последних связано с наличием в АУН структурных фрагментов, представленных двумя ароматическими кольцами, связанными между собой полиметиленовыми мостиками [6].

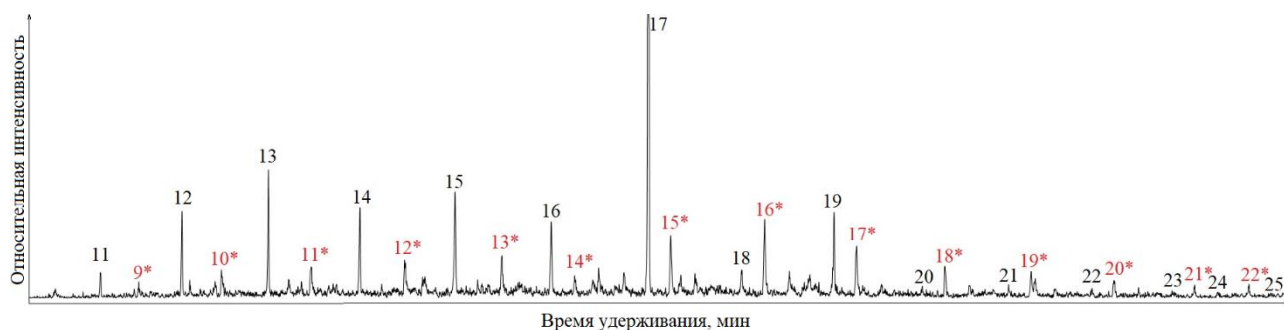


Рисунок 1 – Масс-хроматограмма по *m/z* 98 продуктов RICO АУН; 11–25 – метиловые эфиры алифатических монокарбоновых кислот, 9*–22* диметиловые эфиры α,ω-дикарбоновых кислот (цифры – количество атомов углерода в соединении)

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации» (НИОКТР 121031200185-6).

Литература

1. Ганеева Ю. М., Юсупова Т. Н., Романов Г. В. // Успехи химии. 2011. Т. 80. № 10. Р. 7971.
2. Cheshkova T. V., Sergun V. P., Kovalenko E. Y., Gerasimova N. N., Sagachenko T. A., Min R. S. // Energy Fuels. 2019. V. 33. No. 9. P. 1034.
3. Cheshkova T. V., Kovalenko E. Yu., Sagachenko T. A., Min R. S., Golushkova E. B. // Mendeleev Commun. 2022. V. 32. P. 1.
4. Teixeira M. A. G., Gonçalves M. L. A., Pereira R. C. L. // Prepr. Pap. Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem. 2002. V. 47. P. 183.
5. Mojelsky T. W., Ignasiak T. M., Frakman Z., McIntyre D. D., Lown E. M., Montgomery D. S., Strausz O. P. // Energy Fuels. 1992. V. 6. No. 1. P. 83.
6. Snowdon L. R., Volkman J. K., Zhang Z., Tao G., Peng L. // Organic Geochemistry. 2016. V. 91. P. 3.

**МЕТОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОСТАВА СТРУКТУРНЫХ ФРАГМЕНТОВ,
СВЯЗАННЫХ ЧЕРЕЗ СУЛЬФИДНЫЕ И ЭФИРНЫЕ МОСТИКИ В МАСЛАХ НЕФТЕЙ
И ПРИРОДНЫХ БИТУМОВ**

В. Р. Антипенко, О. С. Баканова
Институт химии нефти СО РАН, Россия, Томск

**METHODS AND RESULTS OF DETERMINATION OF COMPOSITION OF STRUCTURAL FRAGMENTS
BOUND BY SULFIDE AND ETHER/ESTER BRIDGES IN PETROLEUM AND NATIVE BITUMEN OILS**

V. R. Antipenko, O. S. Bakanova
IPC SB RAS, Russia, Tomsk
e-mail: avr@ipc.tsc.ru

Получена и обобщена информация о структурных фрагментах, связанных через сульфидные и эфирные мостики (далее S- и O-связанные структурные фрагменты) в маслах нефтей и природных битумов. Использовались известные реакции селективного разрыва сульфидных и эфирных мостиков в молекулах смолисто-асфальтеновых веществ [1], включающие их взаимодействие с боридом никеля и трибромидом бора, соответственно, с последующим восстановлением бромидов органических соединений, образующихся в последнем случае, алюмогидридом лития [2, 3]. Для определения структурно-группового и молекулярного состава фрагментов, связанных через эфирные мостики, также использован предложенный нами альтернативный подход [4], включающий анализ методом хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС) состава органических бромидов, образующихся при разрыве C-O связи под действием VBBr_3 . Они достаточно легко определялись в смеси других органических соединений при ГХ-МС анализе продуктов селективной реакции по наличию в их масс-спектрах характерных дублетов (монобромиды), триплетов (дибромиды) и квадруплетов (трибромиды), обусловленных наличием у атома брома стабильных изотопов ^{79}Br и ^{81}Br . Различие структурно-группового и молекулярного состава некоторых типов соединений при сравнительном ГХ-МС анализе исходных масел и масел, подвергнутых химической модификации (хемолизу), и/или наличие органических бромидов в продуктах разрыва эфирных мостиков, рассматривалось нами как свидетельство наличия в исходных маслах соответствующих S- и O-связанных структурных фрагментов.

Исследования были проведены на маслах, выделенных из нефтей Усинского (МУН), Ай-Яунского (МАЯН), Русского (МРН), Ван-Ёганского (МВЕН), Самотлорского (МСН), Нафталанского (МНН) месторождений, мальты Ашальчинского (МАБ), асфальта Оленекского (МОА) и асфальтита Ивановского (МИА) месторождений. Перечисленные месторождения нефтей и природных битумов приурочены к пяти нефтегазоносным провинциям (областям). А именно, Тимано-Печорской, Западно-Сибирской, Закавказской, Волго-Уральской и Лено-Виллюйской. Исследовались также масла, выделенные из продукта лабораторной биodeградации мальты Ашальчинского месторождения (МАБ-БИО) [3]. Исходные образцы нефтей и природных битумов существенно отличаются компонентным составом. В частности, содержание масел в них варьирует от 18,16 до 90,92 %, а содержание асфальтенов от 0,11 до 69,15 %. Особенности молекулярного состава некоторых типов соединений, выявленные в отдельных образцах: преобладание алкилтриметилбензолов среди моноароматических углеводородов (МИА, МУН, МАБ); преобладание или очень высокое относительное содержание 25-норгопанов среди тритерпанов (МОА, МРН, МНН, МВЕН); высокое относительное содержание диастеранов (МРН, МНН, МВЕН, МАЯН) позволяют утверждать о различии условий генезиса этих нефтей и природных битумов. Изученные масла существенно отличаются содержанием серы (от 0,54 до 6,23 %), азота (от 0,05 до 0,46 %). Масла также заметно отличаются атомным отношением Н/С (от 1,47 до 1,64), которое характеризует относительное содержание в них алифатических, нафтеновых и ароматических соединений. Методики разрыва эфирных и сульфидных мостиков, ГХ-МС и ЯМР ^1H -анализа исходных масел и продуктов их химической модификации представлены в [2–4].

Хроматограммы исходных масел по общему ионному току свидетельствуют, что большинство образцов относятся к объектам с очень высоким содержанием компонентов так называемого «горба», состав которых не поддается полной идентификации традиционным

вариантом ГХ-МС. Лишь в ограниченном числе образцов на хроматограммах по общему ионному току можно надежно идентифицировать пики алканов и гопанов.

Результаты определения методом ЯМР ^1H относительного содержания протонов в различных структурных фрагментах исходных масел свидетельствуют о том, что их доля в ароматических циклах молекул масел сравнительно невелика (3,87–5,94 %). С учетом явного преобладания в изученных маслах компонентов «горба» это означает, что основными соединениями среди компонентов «горба» являются насыщенные соединения.

Результаты сравнительного ГХ-МС анализа исходных масел и масел, подвергнутых химической модификации – продуктов разрушения эфирных (ПРЭМ) и сульфидных (ПРСМ) мостиков, свидетельствуют о том, что в составе некоторых типов соединений наблюдаются следующие изменения: 1) Среди алканов резко возрастает доля высокомолекулярных гомологов с максимумом молекулярно-массового распределения на C_{24} , C_{25} . Лишь в одном образце (МАБ-БИО) резко возрастает доля «низкомолекулярной» моды молекулярно-массового распределения с максимумом на C_{18} [3]; 2) Среди алкилтриметилбензолов снижается доля гомологов состава C_{13} – C_{16} . В МАБ эти гомологи появляются в ПРЭМ и ПРСМ [2]; 3) Среди нафталинов возрастает доля «высокомолекулярных» (C_3 – C_4) гомологов. При этом возрастает отношение C_4 -нафталины/дибензотиофен; 4) Среди фенантронов меняется соотношение гомологов; 5) Среди тетрациклических ароматических соединений возрастает отношение флуорантена и пирена к бензантрацену и хризену. Наиболее ярко этот эффект проявляется в МАБ-БИО-ПРСМ [3]; 6) Только в МВЕН надежно идентифицированы перилен и 1,2,3,10,11,12-гексагидроперилен. Их отношение в МВЕН-ПРСМ снижается на два порядка; 7) Среди дибензотиофенов резко снижается доля незамещенного гомолога; 8) В продуктах взаимодействия исходных масел с VBr_3 идентифицированы бромиды гомологов алканов, алкилтриметилбензолов, тетралина, нафталина, дифенила, фенантрена, дибензотиофена; 9) В продуктах взаимодействия исходных масел с VBr_3 идентифицированы монобромиды различных изомеров алкилнафталинов, алкилфенантронов и алкилдибензотиофенов. Монобромид незамещенного фенантрена представлен только одним изомером; 10) Среди О-связанных фрагментов преобладают фрагменты, связанные через один эфирный мостик. В гораздо меньшей степени представлены фрагменты, связанные через 2–3 эфирных мостика.

Таким образом, установлено, что некоторые соединения присутствуют в маслах нефтей и природных битумов не только в молекулярной форме, но, частично, в виде структурных фрагментов, связанных через сульфидный и от одного до трех эфирных мостиков с другими фрагментами более сложных компонентов масел. К числу таких соединений для всей совокупности изученных образцов относятся алканы, алкилциклогексаны, тритерпаны, алкилтриметилбензолы, би-, три-, тетра-, и пентациклические ароматические углеводороды, дибензотиофены. Отмечены различия в перечне и составе «связанных» структурных фрагментов в маслах, выделенных из различных исходных объектов, и структурных фрагментов, связанных через сульфидные и эфирные мостики. Среди О-связанных фрагментов преобладают фрагменты, связанные через один эфирный мостик. В гораздо меньшей степени представлены фрагменты, связанные через два и даже три эфирных мостика.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии нефти СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.

Литература

1. Peng P., Morales-Izquierdo A., Hogg A., Strausz O. P. // Energy & Fuels. 1997. V. 11. No. 6. P. 1171.
2. Антипенко В. Р., Чешкова Т. В. // Известия Томского политехнического университета. 2014. Т. 324. № 3. С. 16.
3. Антипенко В. Р., Баканова О. С., Филатов Д. А. // Нефтехимия. 2019. Т. 59. № 5. С. 508.
4. Баканова О. С., Антипенко В. Р. // Химия в интересах устойчивого развития. 2018. Т. 26. С. 109.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ НАФТЕНОВЫХ КИСЛОТ В ОБРАЗЦАХ ОТЛОЖЕНИЙ И НЕФТЯХ

С. В. Суховерхов, Н. В. Полякова, М. Г. Патрушев, П. А. Задорожный
Институт химии ДВО РАН, Россия, Владивосток

DETERMINATION OF HIGH-MOLECULAR WEIGHT NAPHTHENIC ACIDS IN DEPOSITS AND OIL SAMPLES

S. V. Sukhoverkhov, N. V. Polyakova, M. G. Patrushev, P. A. Zadorozhny
Institute of Chemistry FEB RAS, Russia, Vladivostok
e-mail: zadorozhny@mail.ru

Высокомолекулярные нафтенновые кислоты (ВНК, АРН-кислоты) в виде солей щелочноземельных металлов – один из основных органических компонентов отложений образующихся в оборудовании, прежде всего на заключительных этапах подготовки товарной нефти. Эти соединения встречаются на шельфовых месторождениях по всему миру [1]. Они образуют твердые липкие легко разлагающиеся при повышенных температурах осадки, при этом происходит вспенивание и значительное увеличение объема, что может приводить к дополнительным проблемам при эксплуатации оборудования. По своей структуре ВНК значительно отличаются от традиционных нафтенновых. Это четырехосновные кислоты, построенные из изопреноидных фрагментов с 4–6 циклопентановыми кольцами. Количество атомов углерода составляет обычно от 80 и выше, а молекулярная масса находится в диапазоне 1200–1300 а.е.м. Наряду с общим содержанием ВНК в сырой нефти, важным фактором, влияющим на отложение их солей, является состав попутно добываемых вод месторождения [2]. Целью настоящей работы было выделение и характеристика высокомолекулярных нафтенновых кислот из отложений нефтепромыслового оборудования и сырой нефти, добываемой на шельфе о. Сахалин.

В образцах отложений из системы возврата нефти, коалесцера, тестового сепаратора и дегазатора в масс-спектрах присутствуют сигналы высокомолекулярных нафтенновых кислот с m/z 1229–1235 (ион $[M-H]^+$) и 617 (ион $[M-2H]^2+$), что соответствует C_{80} -кислотам, преобладающая кислота имеет брутто формулу $C_{80}H_{146}O_8$. В некоторых образцах обнаружены значительно менее интенсивные сигналы нафтенновых кислот с m/z 1257–1265 и 1285–1293 и соответствующие им сигналы двухзарядных ионов (631 и 645). Они соответствуют C_{82} и C_{84} кислотам. Гравиметрическое определение показывает, что в образцах отложений содержание ВНК может составлять от 2 до 70 % от массы органической части отложений нерастворимых в толуоле. Выделение ВНК включает обработку образца кислотой и толуолом при нагревании, что может приводить к деструкции асфальтеноподобных соединений и завышению результатов. Данные масс-спектрометрии свидетельствуют о наличии значительного числа компонентов с молекулярной массой 300–800 а.е.м. (рис. 1а). Работа непосредственно с ВНК связана с рядом трудностей ввиду их высокой реакционной способности и термической неустойчивости. Метилирование ВНК значительно облегчает работу с ними. Метилловые эфиры ВНК дают масс-спектрометрический сигнал в режиме регистрации положительных ионов (область m/z 1306–1314). Для количественного определения ВНК в образцах отложений и нефтях провели очистку прометилованных экстрактов методом препаративной колоночной хроматографии на силикагеле. Это позволяет избавиться от достаточно полярных темно-окрашенных фракций; эфиры ВНК элюируются с силикагеля гексаном. Доочистка упаренного элюата методом ТСХ позволила выделить эфиры ВНК в чистом виде (рис 1б). Количество ВНК составляло 7–20 % от массы исходной фракции, которая была экстрагирована горячим толуолом.

Содержание ВНК в сырой нефти относительно невелико и обычно не превышает несколько десятков ppm [3], поэтому для их полуколичественного определения использовали метод ВЭЖХ-МС. Использование С-1 фазы позволяет отделить фракцию эфиров ВНК от мешающих компонентов (рис. 2). Анализ 32 скважин двух нефтедобывающих платформ показал значительную вариабельность концентрации ВНК – от полного отсутствия до 20–30 мкг/л сырой нефти.

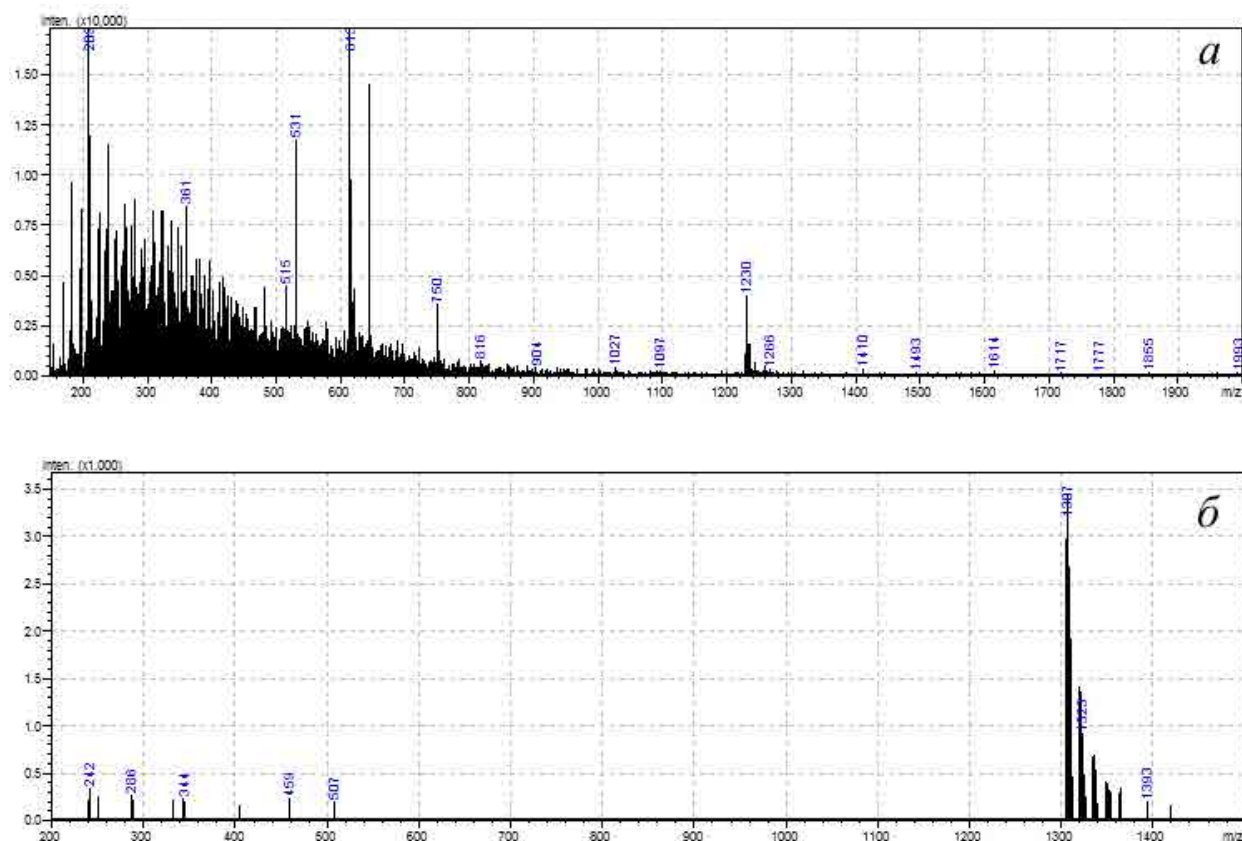


Рисунок 1 – а) масс-спектр фракции, содержащей ВНК (ESI-), б) масс-спектр очищенных эфиров ВНК (ESI+)

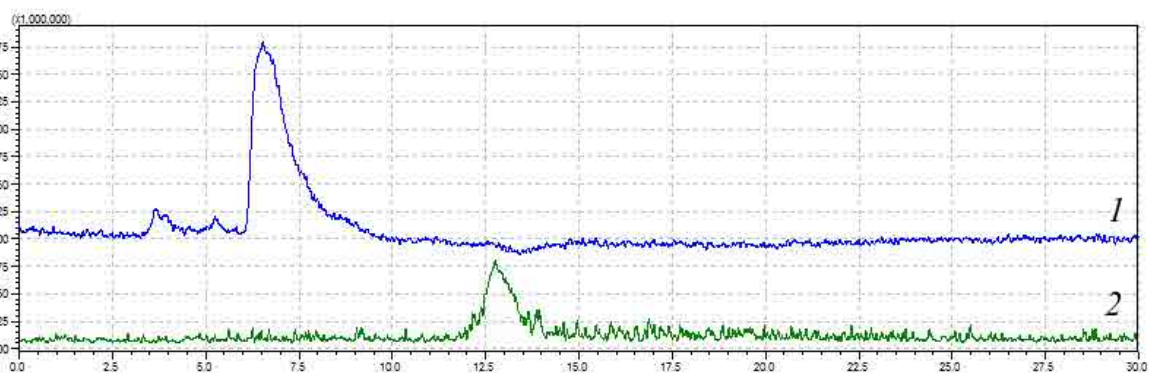


Рисунок 2 – Хроматограмма фракции эфиров ВНК, выделенных из сырой нефти
1 – общий ионный ток, 2 – m/z 1310 (увеличение в 100 раз)

Работа выполнена на оборудовании ЦКП ДВЦСИ ИХ ДВО РАН по программе фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2021–2023 годы № FWFN (0205)-2022-0002.

Литература

1. Juyal P., Mapolelo M. M., Yen A. T., Rogers R. P., Allenson S. J. // Energy & Fuels. 2015. V. 29. No. 4. P. 2342.
2. Eke W. I., Victor-Oji C., Akaranta O. // J. Pet. Explor. Prod. Technol. 2020. V. 10. No. 2. P. 805.
3. Sutton P. A., Rowland S. J. // Energy & Fuels. 2014. V. 28. No. 9. P. 5657.

БЕНЗОЛЬНЫЕ И СПИРТО-БЕНЗОЛЬНЫЕ КИСЛОТЫ СЛАБОЗРЕЛОЙ НЕФТИ

А. В. Васильева, О. А. Стоколос, М. В. Гируц, А. А. Юсупова, Д. С. Вылекжанина,
Р. И. Алдабергени, Г. Н. Гордадзе
РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина, Россия, Москва

BENZENE AND ALCOHOL-BENZENE ACIDS IN IMMATURE OIL

A. V. Vasil'eva, O. A. Stokolos, M. V. Giruts, A. A. Yusupova, D. S. Vylekzhanina, R. I. Aldabergeni, G. N. Gordadze
Gubkin University, Russia, Moscow
e-mail: gordadze@rambler.ru

Показано, что в результате термоллиза кислот, выделенных из слабовзрелой нефти Анастасиевско-Троицкого месторождения, образуются те же насыщенные углеводороды-биомаркеры, которые содержатся в исходной нефти. Найдено, что в термолизатах кислот, десорбируемых с силикагеля бензолом, образуются лишь *n*-алканы и изопренаны, а из более полярных кислот – десорбированных с силикагеля спиртобензольной смесью, генерируются как алифатические, так и алициклические углеводороды-биомаркеры (стераны и терпаны). Наблюдается некоторое отличие в распределении углеводородов-биомаркеров между нефтью и продуктами термоллиза кислот. В отличие от нефти, в термолизатах *n*-алканы преобладают над изопренанами. Вместе с тем, величины генетического показателя пристан/фитан близки в продуктах термоллиза кислот и в нефти, кроме того, как и во всех нефтях, отсутствуют регулярные изопренаны состава C₁₂ и C₁₇. Показатели зрелости по стеранам и терпанам в продуктах термоллиза спиртобензольных кислот близки с таковыми в нефти и также свидетельствуют о низкой степени зрелости органического вещества [1–5].

На рисунке 1 приведены графики распределения *n*-алканов и изопренанов в продуктах термоллиза кислот, десорбированных с силикагеля бензолом и спиртобензольной смесью и в нефти месторождения Анастасиевско-Троицкое (IV горизонт). Из обеих фракций выделенных кислот при термоллизе образуются гомологические ряды *n*-алканов и изопренанов. Относительное содержание *n*-алканов в продуктах термоллиза кислот выше, чем в нефти Анастасиевско-Троицкого месторождения. Следовательно, можно предположить, что *n*-алканы высвобождаются на более поздних стадиях при более жестких условиях. Величины отношений генетического показателя пристан/фитан в них довольно близки и свидетельствует о морском типе нефти, из которой эти кислоты были выделены. Как и во всех нефтях, в полученных термолизатах кислот среди изопренанов отсутствуют регулярные изопренаны состава C₁₂ и C₁₇.

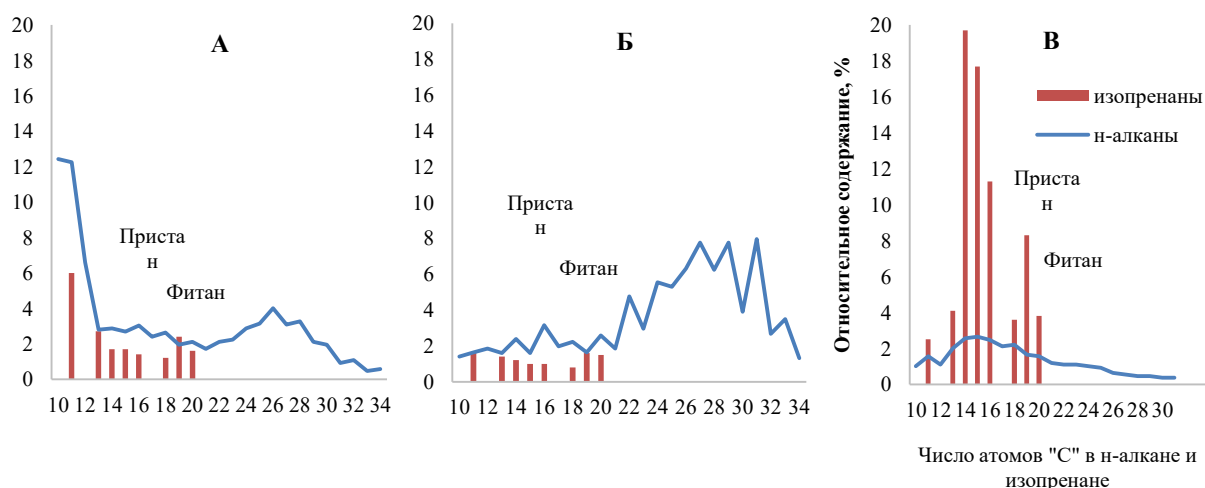


Рисунок 1 – Распределение *n*-алканов и изопренанов в термолизатах кислот, десорбированных с силикагеля бензолом (А) и спиртобензольной смесью (Б) и в нефти (В) Анастасиевско-Троицкого месторождения (IV горизонт)

При термоллизе кислот, десорбированных бензолом, ни стераны, ни терпаны не образуются. Однако, из кислот, десорбированных с силикагеля спирто-бензольной смесью, наряду с алканами образуются и алициклические УВ-биомаркеры – стераны и терпаны. На рисунке 2 представлены масс-хроматограммы стеранов и терпанов нефти Анастасиевско-

Троицкого месторождения (IV горизонт) и термолизатов кислот, десорбированных спиртобензольной смесью, выделенных из этой нефти, соответственно.

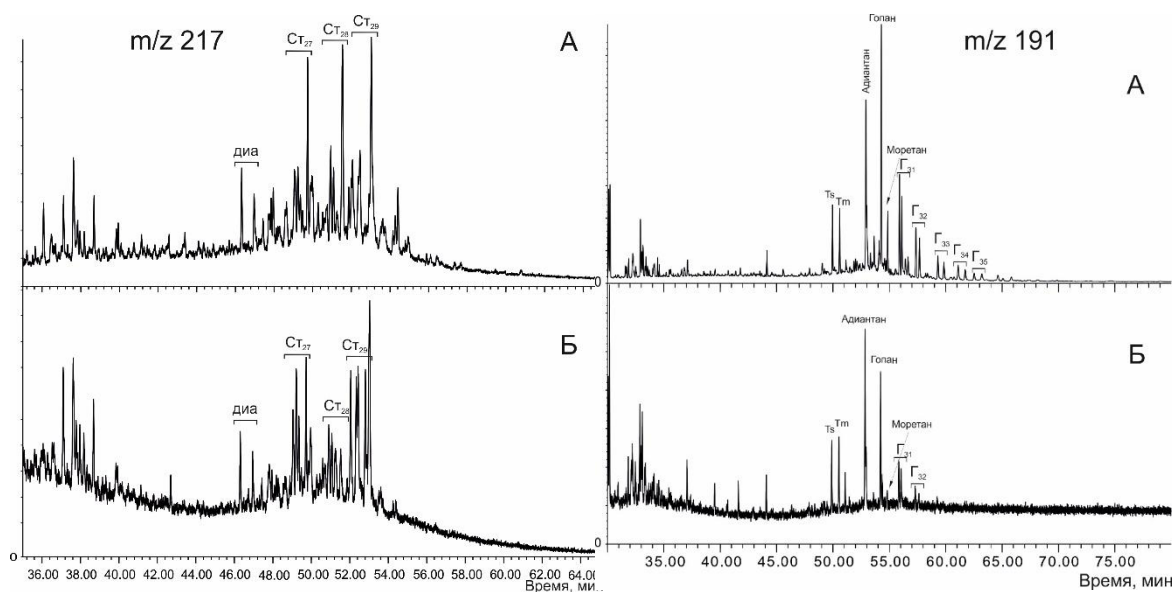


Рисунок 2 – Масс-хроматограммы стеранов и терпанов нефти Анастасиевско-Троицкого месторождения (IV горизонт) (А) и термолизата кислот, десорбированных спиртобензольной смесью (Б)

Значения коэффициентов зрелости по стеранам $C_{29} - K^1_{зр}$ и $K^2_{зр}$, отношение Ts/Tm , как и отношение M_{30}/G_{30} , в нефти и продуктах термолиза кислот, десорбированных спиртобензольной смесью, очень близки и свидетельствуют о слабой степени зрелости органического вещества (ОВ). Отношение между регулярными стеранами $C_{27}:C_{28}:C_{29}$ также очень близко и свидетельствует о морском ОВ.

Величина отношения адиантана к гопану (G_{29}/G_{30}) в термолизате кислот, значительно выше, чем в нефти (1,17 против 0,69). Обычно, такая высокая величина отношения характерна для нефтей, генерированных в карбонатных толщах. В то время как величина отношения диа- и регулярных стеранов (диа/рег – 0,36) характерна для нефтей, генерированных в глинистых толщах.

Литература

1. Гордадзе Г. Н. Углеводороды в нефтяной геохимии. Теория и практика. Москва: Российский государственный университет нефти и газа имени И.М. Губкина, 2015. 559 с.
2. Глебовская Е. А. Моделирование процессов катагенеза органического вещества и нефтегазообразование. Ленинград: Недра, 1984. 139 с.
3. Антипенко В. Р., Гринько А. А., Меленевский В. Н. // Известия Томского политехнического университета. 2011. Т. 319. № 3. С. 129.
4. Yang Ch., Zhang G., Serhan M., Koivu G., Yang Z., Hollebone B., Lambert P., Brown. C. E. // Fuel. 2019. V. 255. 115849.
5. Гордадзе Г. Н., Гируц М. В., Пошибаева А. Р., Пошибаев В. В., Гаянова А. А., Постников А. В., Постникова О. В. // Нефтехимия. 2019. Т. 59. № 6. С. 618.

ВЛИЯНИЕ ПРОЦЕССА ЭТЕРИФИКАЦИИ АСФАЛЬТЕНОВ НА ИХ СОСТАВ И АГРЕГАТИВНУЮ УСТОЙЧИВОСТЬ

Д. С. Корнеев, Д. Е. Двоглазова, А. С. Савченко, Л. С. Клименко
Югорский государственный университет, Россия, Ханты-Мансийск

INFLUENCE OF THE ESTERIFICATION PROCESS OF ASPHALTENES ON THEIR COMPOSITION AND AGGREGATIVE STABILITY

D. S. Korneev, D. E. Dvoeglazova, A. S. Savchenko, L. S. Klimenko
Yugra State University, Russia, Khanty-Mansiysk
e-mail: korneevds90@mail.ru

В настоящее время добыча, транспортировка и переработка тяжелой нефти затруднены из-за высокого содержания в ней асфальтенов, молекулы которых склонны к агрегации и образованию крупных коллоидных частиц вплоть до формирования асфальтенсодержащих отложений различной природы [1]. Для ингибирования агрегации асфальтенов в реальных нефтяных системах используются различные амфифильные реагенты [2], однако в силу разнообразия молекул асфальтенов такой подход не может считаться универсальным и селективным, а его эффективность меняется в широких пределах. В связи с этим разрабатываются альтернативные подходы к предотвращению агрегации асфальтенов, основанные на химической модификации их молекул. Сущность этого подхода заключается в изменении молекулярной структуры асфальтенов с целью снижения их склонности к агрегации и повышения растворимости в низших алканах. В частности, предпринимались попытки преобразования асфальтенов в реакции фосфопроксилирования с последующим использованием полученного продукта в качестве добавки к нефтяной дисперсной системе, что повышает ее агрегативную устойчивость и способствует увеличению конверсии сырья на 9–10 % в процессе каталитического гидрокрекинга [3]. Также изучаются различные варианты алкилирования асфальтенов [4]. Однако полученные результаты показывают, что в силу сложной химической природы и высокой реакционной способности асфальтенов при их функционализации в реакциях могут участвовать практически все компоненты реакционной смеси (катализаторы, растворители и т.д.), что часто вызывает хаотичные и нежелательные превращения асфальтенов. Таким образом, химическая трансформация нефтяных асфальтенов является перспективной областью исследований, а поиск новых методов селективной функционализации асфальтенов является весьма актуальной задачей.

Целью работы является исследование влияния процесса этерификации асфальтенов на состав и агрегативную устойчивость продуктов реакции.

В качестве объектов исследования использовались асфальтены, выделенные из тяжелой нефти Республики Татарстан по стандартной методике. Этерификация асфальтенов проводилась в избытке изопропилового спирта в течение 45, 90 и 135 часов при температуре 80 ± 5 °С и атмосферном давлении. Масса образца асфальтенов составляла 0,1 г. Продукты этерификации асфальтенов фильтровались, после чего полученный осадок очищался изопропанолом. Нерастворимые в спирте компоненты растворялись в минимальном количестве CHCl_3 и переосаждались *n*-гексаном в соотношении 1:40 с последующим выделением асфальтенов по стандартной методике. Также было оценено влияние растворителя (бензол) на этерификацию асфальтенов в течение 45 часов.

Элементный состав исходных и модифицированных асфальтенов определялся на СННС-анализаторе Vario EL Cube. Исследование агрегативной устойчивости исходных и преобразованных асфальтенов проводилось с использованием спектрофотометра ПЭ-5300ВИ. Продолжительность анализа составляла 6500 сек с шагом 0,5 сек. Длина волны 650 нм.

По данным таблицы 1 видно, что суммарное содержание продуктов этерификации по отношению к массе исходных асфальтенов составляет около 120 % мас., из которых практически 40–45 % мас. фракций, растворимых в изопропанолу и *n*-гексане. Это однозначно указывает на протекание химических реакций с образованием дополнительных количеств веществ. Установлено, что с увеличением продолжительности этерификации выход фракций растворимых в *n*-гексане и изопропанолу снижается.

Таблица 1 – Состав продуктов этерификации асфальтенов в избытке изопропанола

Продолжительность реакции, ч	Содержание различных фракций по отношению к массе исходных асфальтенов, % мас.			
	Растворимая в CHCl_3	Растворимая в $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$	Растворимая в $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	Суммарное содержание
45	73,6	33,1	11,8	118,5
90	78,1	30,6	11,1	119,8
135	86,8	28,8	10,0	125,6

Введение в систему бензола в качестве растворителя не позволяет получать дополнительные количества продуктов этерификации, а выход фракций растворимых в *n*-гексане и изопропанолe гораздо ниже.

Данные в таблице 2 указывают на то, что после этерификации в составе асфальтенов снижается содержание гетероатомов и несколько возрастает доля углерода и водорода. При этом отношение Н/С также становится несколько выше. Изменение элементного состава асфальтенов подтверждает протекание реакции этерификации и встраивание дополнительных алкоксильных фрагментов в структуру асфальтенов.

Таблица 2 – Элементный состав асфальтенов до и после этерификации (% мас.)

Состав реакционной смеси	С	Н	N	S	O + металлы
Исходные асфальтены	83,07	7,20	1,75	3,88	4,10
Этерифицированные асфальтены	83,45	7,96	1,54	3,40	3,64

По данным спектрофотометрического определения этерифицированные асфальтены обладают пониженной агрегативной устойчивостью по сравнению с исходными асфальтенами. Вероятно, в процессе этерификации происходит значительное растворение сольватной оболочки асфальтенов, а менее склонные к агрегации молекулы при изменении структуры переходят в растворенное состояние. В результате остаточные этерифицированные асфальтены представлены молекулами типа А1, которые более полярны, имеют высокий фактор ароматичности и более склонны к образованию стабильных коллоидных частиц.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда и Правительства Ханты-мансийского автономного округа-Югры № 22-23-20200.

Литература

1. Ганеева Ю. М., Юсупова Т. Н., Романов Г. В. // Успехи химии. 2011. Т. 80. № 10. С. 1034.
2. Lin Y.-J., He P., Tavakkoli M., Mathew N. T., Fatt Y. Y., Chail J. C., Goharzadeh A., Vargas F. M., Biswal S. L. // Energy & Fuels. 2017. V. 31. P. 11660.
3. Ovalles C., Rogel E., Morazan H., Moir M. E. // Fuel. 2016. V. 180. P. 20.
4. Prado G. H. C., De Klerk A. // Energy & Fuels. 2015. V. 29. P. 4947.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ХИНОЛИНА НА СОСТАВ И СВОЙСТВА НЕФТЯНОЙ ДИСПЕРСНОЙ СИСТЕМЫ И ЕЁ КОМПОНЕНТОВ

А. С. Савченко, Е. А. Кантушкина, Д. С. Корнеев
Югорский государственный университет, Россия, Ханты-Мансийск

INVESTIGATION OF THE INFLUENCE OF QUINOLINE ON THE COMPOSITION AND PROPERTIES OF THE OIL DISPERSE SYSTEM AND ITS COMPONENTS

A. S. Savchenko, E. A. Kantushkina, D. S. Korneev
Yugra State Universit, Russia, Khanty-Mansiysk
e-mail: korneevds90@mail.ru

Асфальтены являются полициклическими ароматическими конденсированными соединениями с боковыми алифатическими цепями, склонными к образованию агрегатов [1]. Наличие значительных количеств агрегатов асфальтенов в нефтяных системах обуславливает ряд проблем на стадиях добычи, транспортировки и переработки нефти. Одним из вариантов ингибирования агрегации асфальтенов является добавление природных азотистых оснований, в частности, азотсодержащих полярных оснований, выделенных из смолистых веществ нефти [2]. Однако они содержат в своей структуре прочие гетерофункциональные группы, которые также влияют на агрегацию асфальтенов. В связи с этим, особый интерес представляет оценка влияния чистых азотистых оснований на образование надмолекулярных структур асфальтенов.

Целью работы является изучение влияния хинолина на состав нефтяной дисперсной системы и ее компонентов, а также на динамику агрегации асфальтенов.

Объекты исследования: тяжелая нефть (Н₀) с содержанием азота менее 0,1 % мас. и модельные нефтяные системы, приготовленные путем смешения исходной нефти с хинолином в соотношениях, приведённых в таблице 1.

Таблица 1 – Характеристика модельных нефтяных систем

Объект	Соотношение хинолин : нефть	Массовая доля азота (расчетная), % мас.
Н ₁	1:10,8	1,0
Н ₂	1:5,4	2,0
Н ₃	1:3,6	3,0

Н₁, Н₂, Н₃ – модельные нефтяные системы с содержанием азота 1, 2, 3 % мас. соответственно

Определение вещественного состава исследуемых объектов проводилось по стандартной методике. Асфальтены осаждались 40-кратным избытком н-гексана. Далее раствор фильтровали с помощью фильтра «Синяя лента», осадок очищали от мальтенов н-гексаном. Мальтеновую фракцию наносили на силикагель АСК и последовательно элюировали масла н-гексаном, а смолы – смесью этанол:бензол (1:1).

Определение содержания N_{осн} проводилось методом неводного потенциометрического титрования с использованием потенциометра Mettler Toledo S80_K. В качестве титранта использовался уксуснокислый раствор хлорной кислоты.

Определение динамики агрегации асфальтенов в нефтяных системах проводилось с использованием спектрофотометра ПЭ-5300ВИ при длине волны 620 нм. Соотношение «нефтяная система:осадитель» составляло 1:40, продолжительность анализа 3600 сек с фиксацией оптической плотности каждые 5 сек.

Данные о вещественном составе исследуемых объектов представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Вещественный состав исследуемых объектов

Объект	Содержание компонентов, % мас.		
	асфальтенов	смол	масел
Н ₀	1,01	29,82	69,17
Н ₁	0,97	29,69	69,34
Н ₂	0,79	34,25	64,96
Н ₃	0,79	37,36	61,85

Полученные результаты свидетельствуют о том, что при содержании в нефти основного азота в количестве 2 % мас. количество асфальтенов снижается приблизительно на 0,2 % мас. При этом, судя по значительному увеличению концентрации смол от H_0 к H_3 основная часть хинолина накапливается во фракции смолистых веществ.

Концентрирование хинолина в смолистых веществах подтверждается тем, что содержание $N_{осн}$ возрастает в смолах в большей степени, чем в асфальтенах (таблица 3).

Таблица 3 – Содержание $N_{осн}$ в смолисто-асфальтеновых веществах

Объект	Содержание $N_{осн}$, % мас.	
	в смолах	в асфальтенах
H_0	3,03	1,71
H_1	4,67	1,98
H_2	6,98	2,56
H_3	9,92	3,60

Содержание $N_{осн}$ в асфальтенах меньше, чем в смолах, но при этом оно также возрастает, что свидетельствует о межмолекулярном взаимодействии хинолина и асфальтенов, а также указывает на вовлечение азотистых оснований в процессы образования надмолекулярных структур.

Динамика скорости осадкообразования в зависимости от содержания азота (хинолина) приведена на рисунке 1.

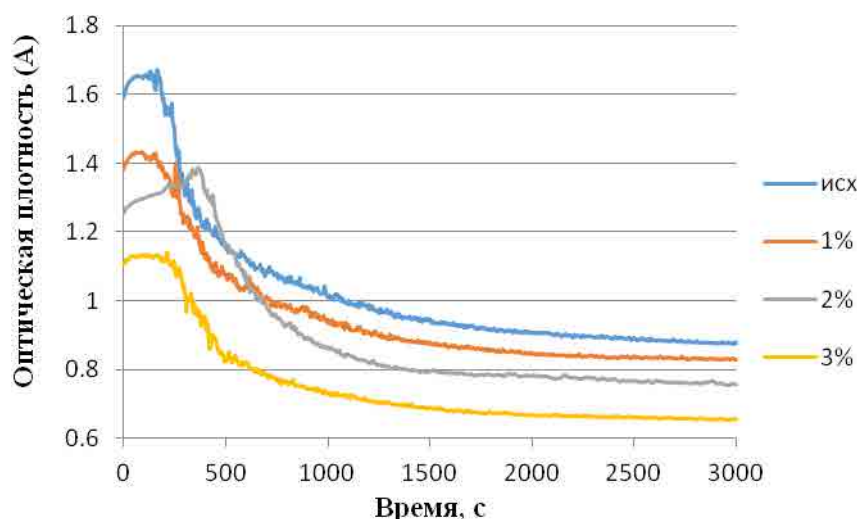


Рисунок 1 – Влияние содержания хинолина на динамику агрегации асфальтенов

Установлено, что при добавлении в нефтяную систему 2 % мас. основного азота можно эффективно ингибировать процессы агрегации и осаждения асфальтенов в течение 500 сек в условиях экстремального изменения состава дисперсионной среды.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-73-00302.

Литература

1. Gray M. R., Tykwinski R. R., Stryker J. M., Tan X. // Energy Fuels. 2011. V. 25. No. 7. P. 3125.
2. Ларичев Ю. В., Коваленко Е. Ю., Мартыянов О. Н. // Нефтехимия. 2019. Т. 59. № 6. С. 638.

СОДЕРЖАНИЕ КИСЛОТНЫХ КОМПОНЕНТОВ В ОСАДКАХ И РАФИНАТАХ НЕФТЯНЫХ СИСТЕМ ПОСЛЕ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ОБРАБОТКИ

Д. А. Зубарев^{1,2}, А. В. Морозова¹, Г. И. Волкова^{1,2}

¹Институт химии нефти СО РАН, Россия, Томск

²Томский государственный университет, Россия, Томск

CONTENT OF ACID COMPONENTS IN SEDIMENTS AND RAFINATS OF OIL SYSTEMS AFTER ULTRASONIC TREATMENT.

D. A. Zubarev^{1,2}, A. V. Morozova¹, G. I. Volkova^{1,2}

¹IPC SB RAS, Russia, Tomsk

²Tomsk State University, Russia, Tomsk

e-mail: galivvol@yandex.ru

Кислородорганические соединения (КОС) в нефтях представлены карбоновыми кислотами, нефтяными фенолами, кетонами, сложными и простыми эфирами и т. д., концентрированными в высококипящих фракциях, остатках и смолах и, в зависимости от происхождения нефти, составляют 0,05–3,6 % мас. [1]. Определение гетероатомных соединений нефтей затруднено вследствие их многообразия и сложности строения, отсутствия надежных методов выделения и идентификации [2]. КОС обладают поверхностно-активными свойствами, поэтому играют важную роль при добыче и транспорте углеводородов. Определение содержания, состава КОС представляет актуальным, так как имеет как научное, так и прикладное значение. Наиболее распространенными и полярными КОС являются нефтяные кислоты, представляющие собой ценные химические продукты.

В качестве объектов исследования использовали высокопарафинистую (ВПН) и высокосмолистую (ВСН) нефти, групповой состав и спектральные коэффициенты которых приведены в таблицах 1, 2.

Таблица 1 – Температура застывания и групповой состав нефтей

Нефть	Тз, °С	Содержание, % мас.			ПУ/САК
		Масла (ПУ)	Смолы	Асфальтены	
ВПН	+3	98,6 (6,9)	1,4	отс.	4,93
ВСН	-18	79,8 (8,9)	16,9	3,3	0,44

Примечание: ПУ – парафиновые углеводороды, САК – смолисто-асфальтеновые компоненты

Согласно данным таблицы 2, ВСН характеризуется большим содержанием кислород- и серосодержащих, ароматических, разветвленных фрагментов, но меньшим количеством СН₂-групп в полиметиленовых цепочках [2].

Таблица 2 – Нормированные оптические плотности полос поглощения в ИК-спектрах нефтей

Нефть	Полоса поглощения, см ⁻¹									
	1700	1650	1600	1380	1030	975	850	805	760	720
	Нормированные оптические плотности относительно полосы 1465 см ⁻¹ , отн. ед.									
ВПН	0,023	0,025	0,071	0,520	0,072	0,069	0,056	0,071	0,089	0,359
ВСН	0,096	0,076	0,200	0,607	0,190	0,095	0,129	0,164	0,159	0,190

Подвергали ультразвуковой обработке (частота 22 кГц, интенсивность поля 18 Вт/см²) в течение 10 мин как ВПН, смесь ВПН и ВСН, так и ВПН с последующей добавкой ВСН (10 % мас.). Далее проводили процесс осадкообразования при температуре среды 30 °С и температуре «холодного стержня» 5 °С, после чего анализировали полученные образцы. Определяли массу выделившихся осадков, содержание кислотных компонентов КОС, температуру застывания (Тз), снимали ИК-спектры образцов, их осадков и рафинатов. Как видно из табл. 3, минимальное количество осадка выделяется в образце 4. Самые низкие значения температуры застывания (Тз) имеет образец 3 и его рафинат, а его осадок застывает при максимальной температуре.

Содержание кислотных компонентов КОС определяли с использованием метода потенциометрического титрования (рис. 1, табл. 4) [3, 4]. После УЗО в ВПН оттитровывается

в 2 раза больше суммарных кислотных компонентов, чем в исходной нефти (рис. 1). Количество кислотных компонентов в образцах существенно зависит от последовательности обработки. Если добавлять ВСН в обработанную ультразвуком ВПН, то содержание кислотных компонентов в образце в 3 раза больше, чем после УЗО смеси ВПН с ВСН (рис. 1). Аналогичные тенденции наблюдаются при сравнении содержания сильных и слабых кислот в образцах 1 и 2, 3 и 5 (табл. 3).

Таблица 3 – Масса осадков и температура застывания образцов, рафинатов и осадков

Образец		Масса осадка, г/100 г нефти	Тз, °С		
			образца	рафината	осадка
1	ВПН	2,57	3,8	2,5	11,0
2	ВПН + УЗО	1,90	5,5	4,3	12,8
3	ВПН + УЗО + ВСН	2,00	2,6	0,4	15,7
4	ВПН + ВСН	1,70	3,6	1,2	15,1
5	ВПН + ВСН + УЗО	2,15	4,7	3,3	13,4

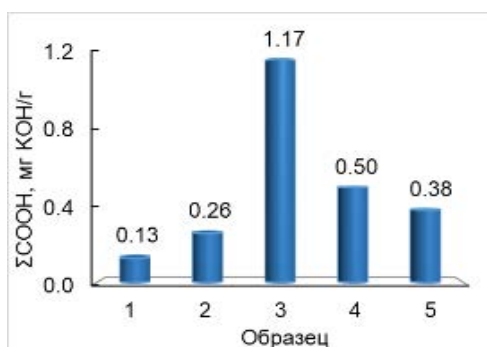


Рисунок 1 – Содержание кислотных суммарных компонентов в образцах

Таблица 3 – Содержание кислотных компонентов в осадках и рафинатах образцов

Образец		Содержание COOH-групп, мг КОН/г					
		осадок			рафинат		
		ΣCOOH	сил	сл	ΣCOOH	сил	сл
1	ВПН	0,10	0,06	0,04	0,03	0,01	0,02
2	ВПН+УЗО	0,24	0,14	0,10	0,02	0,01	0,02
3	ВПН+УЗО+ВСН	0,95	0,49	0,45	0,22	0,11	0,10
4	ВПН+ВСН	0,45	0,19	0,26	0,05	0,02	0,02
5	ВПН+ВСН+УЗО	0,34	0,10	0,24	0,04	0,00	0,04

Примечание: сил – сильные кислоты, сл – слабые кислоты

Таким образом, показано влияние УЗО на содержание кислотных компонентов в исходной ВПН и ее смеси с ВСН.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.

Литература

1. Савиных Ю. В. Кислородсодержащие соединения в нефтях и битумах. Москва; Вологда: Инфра-Инженерия, 2021. 160 с.
2. Petrova L. M., Abbakumova N. A., Foss T. R., Romanov G. V. // Petrol. Chem. 2011. V. 51. No. 4. P. 252.
3. Алов Н. В., Барбалат Ю. А., Гармаш А. В. Основы аналитической химии. Методы химического анализа. Москва: Высшая школа, 2004. 503 с.
4. Шелковников В. В., Баталова В. Н., Зарубин А. Г. Электрохимические методы анализа: методическое пособие. Томск: Томский государственный университет, 2011. 111 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ АСФАЛЬТЕНОВ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ИХ РАЗЛИЧНОГО АГРЕГАТНОГО СОСТОЯНИЯ

Ю. В. Ларичев^{1,2}, А. С. Шалыгин¹, О. Н. Мартыанов¹

¹Институт катализа СО РАН, Россия, Новосибирск

²Новосибирский государственный университет, Россия, Новосибирск

STUDY OF ASPHALTENES STRUCTURE DEPENDS ON THEIR PHYSICAL STATE

Yu. V. Larichev^{1,2}, A. S. Shalygin¹, O. N. Martyanov¹

¹Boreskov Institute of Catalysis, Russia, Novosibirsk

²Novosibirsk State University, Russia, Novosibirsk

e-mail: ylarichev@gmail.com

В настоящее время в нефтедобыче возрастает доля тяжелых нефтей, содержащих в своем составе большое количество смол и асфальтенов. Из-за повышенной вязкости и гетероатомов, присутствующих в основном в асфальтенах эти нефти трудно как добывать и транспортировать, так и перерабатывать в более легкие нефтепродукты. Асфальтены в такой нефтяной системе в зависимости от температуры, давления или просто изменения состава при смешении разных нефтей, могут образовывать крупные агрегаты и существенно ухудшать ее транспортировку. Для понимания природы этого явления необходимо определять структурно-дисперсный состав асфальтенов. Но этому препятствует сложная и лабильная форма частиц асфальтеновых агрегатов, которая приводит к неоднозначности получаемых результатов и кроме того, также может меняться в зависимости от разного состава нефтяных растворов [1–3]. Это сильно затрудняет их структурную характеристику и требует развития новых подходов для их анализа. С другой стороны, также известно, что при контакте с различными горными породами асфальтены могут на них осаждаться и снижать их проницаемость. В общем случае, это нежелательное явление, снижающее производительность, но асфальтены путем такой адсорбции могут быть частично удалены из нефтей, что улучшает их качество. В ряде работ изучались процессы адсорбции асфальтенов на различные оксиды металлов для понимания их влияния на стабильность и свойства асфальтен-содержащих смесей [4, 5]. Исходя из этого в нашей работе, адсорбция асфальтенов на оксидные поверхности рассматривается как новая возможность для структурной характеристики стабилизированных наночастиц асфальтенов. В этом случае исчезает лабильность асфальтеновых наноструктур и получают частицы со стабильной формой. С помощью дифракционных и спектроскопических методов исследования в нашей работе были изучены адсорбированные асфальтены на разных пористых носителях и сопоставлены с данными для исходного раствора асфальтенов. Было показано, что нанесенные асфальтены обладают компактной формой частиц и сходными размерами с таковыми для исходных растворов асфальтенов. Таким образом, переход асфальтенов из нефтяных растворов в нанесенные частицы на пористых носителях можно использовать для их структурной характеристики.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект № АААА-А21-121011390053-4). Также автор выражает благодарность ЦКП "ВТАН" НГУ за предоставление измерительного оборудования.

Литература

1. Sheu E. Y. *Asphaltenes, Heavy Oils, and Petroleomics* (Eds Mullins O. C., Sheu E. Y., Hammami A., Marshall A. G.). New York: Springer, 2007. P. 353.
2. Eyssautier J., Levitz P., Espinat D., Jestin J., Gummel J., Grillo I., Barre L. // *J. Phys. Chem. B*. 2011. V. 115. P. 6827.
3. Larichev Yu. V., Martyanov O. N. // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 2018. V. 165. P. 575.
4. Adams J. J. // *Energy Fuels*. 2014. V. 28. P. 2831.
5. Girard H. L., Bourriane P., Chen D., Jaishankar A., Vreeland J. L., Cohen R. E., Varanasi K. K., McKinley G. H. // *Langmuir*. 2020. V. 36. P. 3894.

**СРАВНЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ДЕПРЕССОРНЫХ ПРИСАДОК ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ
НИЗКОЗАСТЫВАЮЩИХ ДИЗЕЛЬНЫХ ТОПЛИВ**

Т. А. Лакизо, И. А. Богданов

Томский политехнический университет, Россия, Томск

**COMPARISON OF THE DEPRESSOR ADDITIVES EFFECTIVENESS FOR THE PRODUCTION
OF LOW-FREEZING DIESEL FUEL**

T. A. Lakizo, I. A. Bogdanov

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk

e-mail: tal6@tpu.ru

Арктический регион является одной из наиболее перспективных территорий для развития нефтедобывающей промышленности в нашей стране. Еще в конце 1970-х – начале 1980-х годов было принято стратегически важное решение о необходимости изучения и освоения нефтегазовых ресурсов арктического шельфа.

По данным [1] в недрах Арктики располагаются следующие запасы полезных ископаемых: порядка 83 млрд баррелей нефти, 1550 трлн м³ природного газа, 780 млрд тонн угля, включая 599 млрд тонн энергетических и более 81 млрд тонн коксующихся углей. Общая стоимость минерального сырья составляет более 30 трлн \$.

В данный момент освоение данной территории является затруднительным ввиду климатических условий. В зимний период в Арктике температура может опускаться ниже -50 °С. При таких температурах дизельные двигатели внутреннего сгорания могут работать только на арктическом топливе. Получить такие топлива можно с помощью использования депрессорных присадок.

Целью данной работы является сравнение эффективности пяти различных депрессорных присадок.

В ходе работы были приготовлены смеси из прямогонного дизельного топлива (не удовлетворяющего требованиям ни для одной марки) и присадок в концентрации, рекомендованной производителем. Использовались доступные на рынке присадки. Низкотемпературные свойства в работе определялись согласно методикам, представленным в [2, 3].

Результаты определения низкотемпературных свойств смесей представлены в Таблице 1.

Таблица 1 – Низкотемпературные свойства исследуемых смесей

Образец дизельного топлива	Температура помутнения, °С	Температура застывания, °С	Предельная температура фильтруемости, °С
Без добавления присадки	-1	-15	-2
Q	-4	-43	-5
R	-3	-54	-8
S	-3	-42	-3
O	-3	-33	-9
P	-3	-42	-8

Требованиями [4] для дизельного топлива регламентируется только предельная температура фильтруемости. Использование присадок Q, R, S, O, P позволяет из некондиционного дизельного топлива получить топливо летней марки.

Анализируя результаты, полученные при использовании депрессорных присадок по трем низкотемпературным свойствам, можно сделать следующий вывод: по температуре помутнения самой эффективной присадкой является присадка Q, по температуре застывания – присадка R, по предельной температуре фильтруемости – присадка O. По совокупному влиянию на все три низкотемпературных свойства, наиболее эффективной является присадка R. Ни одна из исследуемых присадок не позволила получить ни арктическое, ни зимнее топливо.

Литература

1. Арктика: как разбудить «спящий» регион: Исследование консалтинговой компании WMT Consult // Нефтегазовая вертикаль. 2019. С. 69. URL: <http://www.ngv.ru/upload/iblock/8bd/8bd3c5e6338529d05a0ca03367ee81c9.pdf>
2. ГОСТ 5066-2018 Методы определения температур помутнения, начала кристаллизации и замерзания. Москва: Стандартинформ, 2019. 68 с.
3. ГОСТ Р 54269-2010 Метод определения предельной температуры фильтруемости на холодном фильтре. Москва: Стандартинформ, 2012. 20 с.
4. ГОСТ 305-2013 Топливо дизельное. Технические условия. Москва: Стандартинформ, 2014. 11 с.

ВОЗМОЖНОСТИ АНАЛИЗА СОСТАВА ПРИРОДНОГО ГАЗА С ПОМОЩЬЮ СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

Д. В. Петров, И. И. Матросов, А. С. Таничев, М. А. Костенко

Институт мониторинга климатических и экологических систем СО РАН, Россия, Томск

POSSIBILITIES OF NATURAL GAS ANALYSIS USING RAMAN SPECTROSCOPY

D. V. Petrov, I. I. Matrosov, A. S. Tanichev, M. A. Kostenko

IMCES SB RAS, Russia, Tomsk

e-mail: dpetrov@imces.ru

На настоящий момент базовым методом измерения состава природного газа (ПГ) является газовая хроматография. Однако данный метод обладает рядом недостатков таких как необходимость в расходных материалах (газ-носитель), частые проверки градуировки, а также сравнительно невысокая скорость измерений. В свою очередь перспективной технологией анализа многокомпонентных сред сегодня является спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) света. Данный метод позволяет с помощью одного лазера с фиксированной длиной волны контролировать содержание всех молекулярных соединений (включая серосодержащие компоненты и пары воды), концентрация которых превышает порог чувствительности аппаратуры. Скорость одного измерения может составлять меньше 1 с [1]. Помимо этого, ввиду предельно малой деградации метрологических характеристик, такие устройства не требуют частой калибровки, что качественно выделяет их на фоне аналогов. До недавнего времени основным недостатком КР-газоанализа была низкая чувствительность. Однако на сегодняшний день предельно детектируемая концентрация составляет менее 1 ppm.

Разработка КР-газоанализаторов ведется как в мире [2–4], так и в ИМКЭС СО РАН (г. Томск) [5]. Принцип их работы заключается в следующем. Проба ПГ подается в газовую кювету (см. рис. 1), сквозь которую проходит лазерное излучение мощностью 1,5 Вт с длиной волны 532 нм. Внутри кюветы в области взаимодействия лазерного луча и газа возникает КР, которое собирается системой линз и направляется на вход спектрометра. Зарегистрированные спектры передаются в блок управления для их обработки и извлечения концентраций.

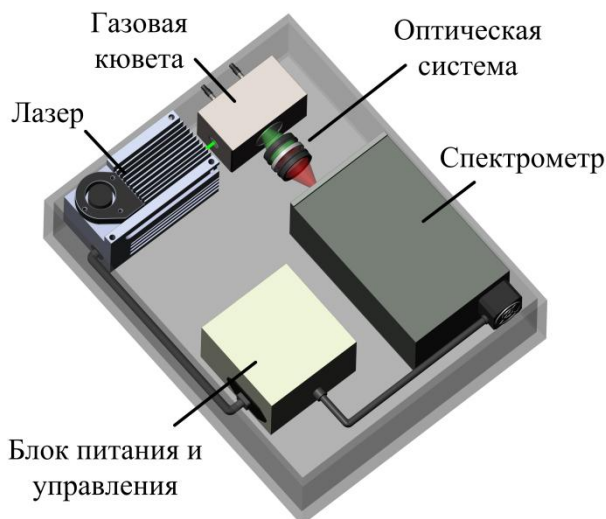


Рисунок 1 – Модель КР-газоанализатора

Для оценки метрологических возможностей разрабатываемого устройства была проведена серия измерений трех образцов природного газа концентрации компонентов в которых изменялись в диапазонах, указанных в ГОСТ 31371.7-2008. Испытания проводились в течение нескольких дней при различных последовательностях напуска образцов. Время одного измерения составляло 30 с.

Анализ полученных данных показал, что чем выше концентрация анализируемого компонента, тем выше точность его определения. Это связано с линейной зависимостью

сигналов КР от концентрации. В таблице 1 приведены результаты измерений одной из смесей, полученные в течение одного дня испытаний. Можно видеть, что относительная неопределенность измерений для большинства компонентов более чем на порядок меньше неопределенности паспортных значений. Исключение составили только данные н-гексану и кислороду, что обусловлено значительным перекрытием их спектров спектрами других компонентов [6].

Таблица 1 – Результаты измерений

Наименование	Значение молярной доли, %		ε , %	σ , %	σ_A , %
	Паспорт	КР-газоанализатор			
Метан	95,9980	95,9556	0,037	0,09	0,0052
Этан	0,997	1,0180	2,11	2,0	0,110
Пропан	0,509	0,5167	1,52	2,9	0,125
Н-бутан	0,105	0,1036	1,34	2,9	0,387
Изобутан	0,102	0,1019	0,15	2,9	0,161
Диоксид углерода	1,00	1,0243	2,43	3,0	0,152
Азот	1,039	1,0447	0,55	2,0	0,176
Н-пентан	0,0474	0,0451	4,85	3,0	0,660
Изопентан	0,0472	0,0479	1,57	3,0	0,368
Кислород	0,0198	0,0207	4,92	5,0	7,281
Водород	0,102	0,0987	3,23	3,0	0,189
Н-гексан	0,0236	0,0134	43,16	3,0	5,263
Неопентан	0,0100	0,0096	4	4,0	0,585

Примечание:
 ε – относительное отклонение измеренного значения молярной доли от паспортного,
 σ – относительная неопределенность паспортного значения молярной доли,
 σ_A – относительная неопределенность измерений по типу А.

В результате было установлено, что разрабатываемый КР-газоанализатор не уступает по точности хроматографам. Помимо этого стоит отметить, что, при оснащении таких устройств оптоволоконными зондами, они могут работать без кюветы и проводить в режиме реального времени удаленный *in situ* анализ в различных точках технологического процесса, а также непосредственно внутри газоносного пласта [4].

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 19-77-10046.

Литература

- Schlüter S., Krischke F., Popovska-Leipertz N., Seeger T., Breuer G., Jeleazcov C., Schüttler J., Leipertz A. // J. Raman Spectrosc. 2015. V. 46. No. 8. P. 708.
- Sieburg A., Knebl A., Jacob J. M., Frosch T. // Anal. Bioanal. Chem. 2019. V. 411. No. 28. P. 7399.
- Gao Y., Dai L. K., Zhu H. D., Chen Y.-L., Zhou L. // Chinese J. Anal. Chem. 2019. V. 47. No. 1. P. 67.
- Dąbrowski K. M., Kuczyński S., Barbacki J., Włodek T., Smulski R., Nagy S. // J. Nat. Gas Sci. Eng. 2019. V. 65. P. 25.
- Петров Д.В., Матросов И.И., Таничев А.С., Костенко М. А., Зарипов А. Р. // Оптика атмосферы и океана. 2022. Т. 35. № 2. С. 116.
- Petrov D. V., Matrosov I. I., Zaripov A. R., Tanichev A. S. // Sensors. 2022. V. 22. No. 9. P. 349.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ГЕОХИМИЯ ЮРСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ БАССЕЙНА РЕКИ ОЛЕНЕК (АНАБАР-ЛЕНСКИЙ РЕГИОНАЛЬНЫЙ ПРОГИБ)

Е. А. Фурсенко¹, А. В. Злобина², Б. Л. Никитенко¹

¹Институт нефтегазовой геологии и геофизики СО РАН им. ак. А. А. Трофимука, Россия, Новосибирск

²Новосибирский государственный университет, Россия, Новосибирск

ORGANIC GEOCHEMISTRY OF THE JURASSIC SEDIMENTS OF THE OLENEK RIVER BASIN (ANABAR-LENA REGIONAL TROUGH)

E. A. Fursenko¹, A. V. Zlobina², B. L. Nikitenko¹

¹IPGG SB RAS, Russia, Novosibirsk

²Novosibirsk State University, Russia, Novosibirsk

e-mail: fursenkoa@ipgg.sbras.ru

Район исследования локализован на востоке Лено-Анабарского регионального прогиба, который на сегодняшний день рассматривают в качестве нефтегазоперспективного объекта. Поскольку геохимические исследования являются неотъемлемой частью изучения нефтегазоносности осадочных бассейнов, выявление закономерностей концентрационного распределения и нефтегазогенерационных характеристик органического вещества (ОВ) нижнесреднеюрских пород бассейна реки Оленек является актуальной научно-практической задачей. Следует отметить, что опубликованные материалы по органической геохимии этого региона ограничиваются информацией о содержании $C_{орг}$ и битумов [1–3]. Итак, объекты исследования – нижнесреднеюрские породы (107 проб), отобранные из естественных выходов р. Оленек (обнажения 18Б, О11-12) и р. Келимяр (обнажения 5, 7, 7а, 7б и 16) (рис. 1). Для исследованных пород определены значения $C_{орг}$ и пиролитические характеристики, а для ОВ нижней части исследованного разреза (обнажение 16) – изотопный состав углерода (ИСУ, $\delta^{13}C$, 37 проб).

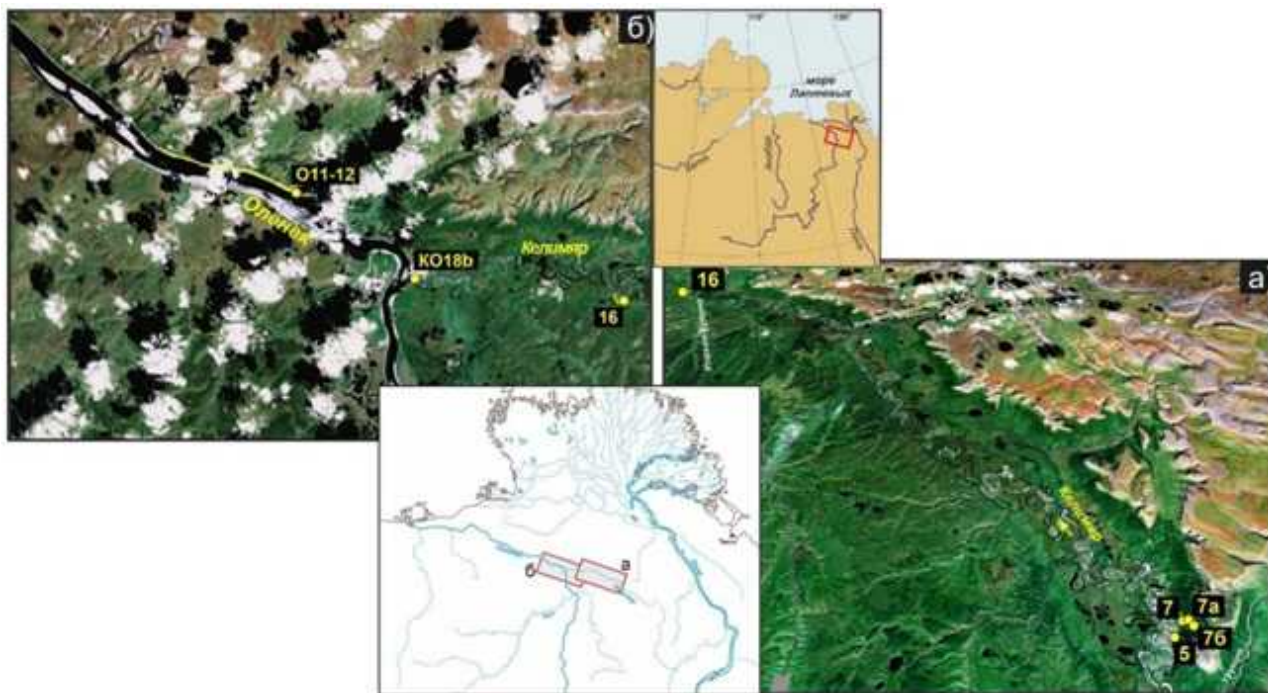


Рисунок 1 – Локализация района исследования и изученных обнажений в бассейнах рек Келимяр (а) и Оленек (б)

Исследованный разрез начинается с нижнеюрских преимущественно алевритистых глин кыринской свиты (верхний плинсбах) (обнажения 5 р. Келимяр и 16 р. Оленек). Выше залегают сланцеватые глины с редкими сапропелитовыми прослоями курунгской подсвиты келимярской свиты (низы нижнего тоара), которые сменяются мунгурдахской подсвитой келимярской свиты. Причем в разрезах 16 и 5, а также в разрезах 18Б (р. Оленек), 7 и 7а (р. Келимяр) обнажаются обогащенные глинами низы подсвиты (верхи нижнего – верхний тоар), а в разрезах 7б (р. Келимяр) и 18Б (р. Оленек) – более алевритистая среднеюрская верхняя часть мунгурдахской подсвиты (аален). В разрезе 18Б представлена также

вышезалегающая нижняя часть алевролито-песчаной булунгской подсвиты келимярской свиты (верхи верхнего аалена). Не исследована существенная часть разреза, соответствующая нижнему байосу. Среднеюрские отложения представлены в обнажении О11-12 (р. Оленек) глинисто-алевролитовой менеляхской подсвитой келимярской свиты (верхний байос – низы нижнего бата) и песчанистой чекуровской свитой (верхи нижнего – низы верхнего бата).

Анализ распределения $C_{орг}$ показал, что наиболее обогащены ОВ (в среднем $C_{орг} = 2,18\%$) нижнетоарские сапропелитовые глины курунгской подсвиты келимярской свиты. В выше- и нижележащих толщах $C_{орг}$ не превышает кларковых значений ($\ll 1\%$). Это кыринская свита, мунгурдахская и булунгская подсвиты келимярской свиты, а также среднеюрские менеляхская подсвита келимярской свиты и чекуровская свита. Курунгские глины помимо высоких концентраций $C_{орг}$ характеризуются значениями водородного индекса (HI) выше $150 \text{ мг}\cdot\text{УВ}/\text{г}\cdot\text{C}_{орг}$ (до $397 \text{ мг}\cdot\text{УВ}/\text{г}\cdot\text{C}_{орг}$), что позволяет характеризовать их обладающими нефтегазогенерационным потенциалом от умеренного до высокого [4–6]. Повышенные значения HI и легкий изотопный состав ($\delta^{13}\text{C} < -28\%$) указывают на преимущественно аквагенный генотип ОВ этого интервала [5]. Такие геохимические характеристики ОВ соответствуют зафиксированной для этого региона в тоаре обширной трансгрессии, т.е. увеличению площади и глубины морского осадочного бассейна [7]. Кроме того, в нижней части курунгского разреза для прослоев с наиболее высокими содержаниями $C_{орг}$ фиксируется резкий отрицательный сдвиг значений $\delta^{13}\text{C}$, достигающий $-5 - -6\%$, что свидетельствует о проявлении Т-ОАЕ (тоарское океаническое аноксидное событие). В тоарской части мунгурдахской подсвиты келимярской свиты встречаются пробы с легким ИСУ ОВ, что соответствует аквагенному генотипу ОВ. Однако в общем случае значения $\delta^{13}\text{C} > -27\%$, что свидетельствует о повышении вклада террагенного ОВ и согласуется с регрессивным этапом развития бассейна осадконакопления. Согласно пиролитическим характеристикам кыринская, мунгурдахская и булунгская подсвиты келимярской свиты, а также чекуровская свита содержат преимущественно террагенное и инертное ОВ.

Низкие значения пиролитического показателя T_{max} ($< 435\text{ }^\circ\text{C}$) тоарских глин, обогащенных ОВ, указывают на низкий уровень его зрелости. Т.е. эти толщи в исследованном районе не могли продуцировать УВ флюиды. Вместе с тем, севернее (например, на шельфе моря Лаптевых) одновозрастные толщи погружены на глубины с благоприятными для нефтегазообразования термобарическими условиями, при которых аквагенное ОВ могло реализовать свой генерационный потенциал и быть источником углеводородных флюидов.

Исследования выполнены при финансовой поддержке проекта РНФ № 22-17-00054.

Литература

1. Емельянцева Т. М., Кавцова А. И., Пук П. С. Геология и перспективы нефтегазоносности низовьев р. Лена. Ленинград: Гостоптехиздат, 1960. 143 с.
2. Красильщиков А. А. Геологическая карта СССР масштаба 1:200 000. Нижне-Ленская серия. Лист R-51-XI, XII. Объяснительная записка. Москва: Недра, 1967. 67 с.
3. Князев В. Г., Девятков В. П., Шурыгин Б. Н. Стратиграфия и палеогеография ранней юры востока Сибирской платформы. Якутск: ЯНЦ СО АН СССР, 1991. 100 с.
4. Лопатин Н. В., Емец Т. П. Пиролиз в нефтегазовой геохимии. Москва: Наука, 1987. 143 с.
5. Тиссо Б., Вельте Д. Образование и распространение нефти. Москва: Мир, 1981. 499 с.
6. Peters K. E. Guidelines for Evaluating Petroleum Source Rock Using Programmed Pyrolysis // AAPG Bulletin. 1986. V. 70. P. 318.
7. Nikitenko V. L., Reolid M., Glinskikh L. // Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology. 2013. V. 376. P. 200.

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ КРИТЕРИИ ВЫЯВЛЕНИЯ НАФТИДОПРОЯВЛЕНИЙ В МЕЗОЗОЙСКИХ ОТЛОЖЕНИЯХ ВОСТОКА ЕНИСЕЙ-ХАТАНГСКОГО ПРОГИБА

Н. С. Ким^{1,2}, А. А. Иванников^{1,2}

¹*Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН, Россия, Новосибирск*

²*Новосибирский государственный университет, Россия, Новосибирск*

GEOCHEMICAL CRITERIA FOR REVEALING OIL SHOWS IN MESOZOIC DEPOSITS OF THE EASTERN YENISEI-KHATANG TROUGH

N. S. Kim^{1,2}, A. A. Ivannikov^{1,2}

¹*IPGG SB RAS, Russia, Novosibirsk*

²*Novosibirsk State University, Russia, Novosibirsk*

e-mail: kimns@ipgg.sbras.ru

Енисей-Хатангский региональный прогиб (ЕХРП) расположен в северных арктических районах Западной Сибири и представляет интерес с точки зрения поисков углеводородов главным образом в мезозойских отложениях. На сегодняшний день в пределах восточной части прогиба открыты газовые залежи на Балахнинском месторождении (вымский резервуар), а также отдельные газопроявления (зимний, вымский и мальшевский резервуар). Промышленных скоплений нефти на востоке прогиба не обнаружено до сих пор.

Исследование методами органической геохимии, проведенное в лаборатории геохимии нефти и газа ИНГГ СО РАН, коллекции кернового материала из скважин восточной части ЕХРП (Новая-2, Логатская-361, Кубалахская-1, Массоновская-363, Балахнинская-1,6, Волочанская-1, Восточно-Кубалахская-357, Западно-Кубалахская-359) позволило выявить аллохтонные битумоиды (нафтидопроявления) по всему нижнеюрско-нижнемеловому разрезу. Коллекция из 414 образцов, представленная аргиллитами и алевроитистыми аргиллитами, была отобрана Н. С. Ким в 2008–2011 гг. в центре геологических коллекций ИНГГ СО РАН.

Для пород данной коллекции свойственно отсутствие внешних признаков проявления нафтидопроявлений из-за их низкой концентрации. На наличие в изученных аргиллитах, наряду с автохтонными битумоидами, миграционных компонентов указывают отдельные геохимические параметры, значения которых искажает присутствие аллохтонных битумоидов. К сожалению, при малых содержаниях аналитически невозможно исследовать нафтидопроявления целиком, в работе рассматриваются состав только извлеченных из дробленных пород битумоидных компонентов.

В отличие от пород, содержащих автохтонные битумоиды, для которых существует прямая зависимость между содержанием органического углерода $C_{орг}$ в породах и выходами хлороформенных битумоидов $V_{хл}$, для образцов с миграционными (вторичными) битумоидами отмечаются повышенные концентрации хлороформенных экстрактов из пород. На графике закономерности Успенского-Вассоевича (зависимость битумоидного коэффициента β от $C_{орг}$) были определены фоновые значения β [1, 2]. Повышенные значения по сравнению с фоновыми показали присутствие миграционных битумоидов в 35 образцах из исследованных битуминологическими методами 184 проб. Для подавляющей части образцов с миграционными битумоидами значения коэффициента β изменяются от 5 до 20 % на ОВ. Присутствие привнесенных компонентов сказывается не только на общем количестве битумоида, извлекаемого из породы, но и на его групповом и элементном составе, которые становятся близки к составу нефти [3]. Содержание углеводородов, главным образом насыщенных, повышено – 50–84 % на битумоид. Концентрации асфальтенов не превышают 8 %, в среднем составляя 2 % на битумоид. По выполненному для 50 проб определению элементного состава битумоидов 19 исследованных миграционных битумоидов отличаются от автохтонных большими содержаниями углерода, водорода и серы. Они имеют следующий элементный состав, %: С 80,1–86,6; Н 9,3–14,2; N 0–0,6; S 0,3–1,9.

Наличие вторичных битумоидов в изученных породах подтверждается и методом пиролиза Rock Eval. Для пирограмм образцов с миграционными компонентами характерны повышенные выхода УВ в пике S_1 и, как следствие, высокий продуктивный индекс PI, раздвоенный пик S_2 из-за выхода асфальтово-смолистых фракций привнесенного битумоида,

понижение значений T_{\max} – температуры максимального выхода УВ при деструкции керогена [4–6].

Распределение углеводородов-биомаркеров указывает, что исходное для миграционных битумоидов органическое вещество связано с липидами фито- и зоопланктона (аквагенный тип). Зрелость органического вещества этих битумоидов соответствует главной зоне нефтеобразования, даже в случаях, когда автохтонное органическое вещество пород с тех же глубин незрелое. Отличие молекулярных составов автохтонных и миграционных битумоидов указывают именно на аллохтонный характер выявленных вторичных битумоидов. Дополнительным доказательством аллохтонной природы служит биodeградация насыщенных углеводородов хлороформенных экстрактов. Так битумоид из скважины Западно-Кубалахская-359 с глубины 2341 м по распределению нормальных и изопреноидных алканов демонстрирует признаки слабой биodeградации.

Таким образом, выявленные микропроявления аллохтонных битумоидов в изученных аргиллитах можно рассматривать как улики, оставленные жидкими углеводородами при миграции. Ранее в работах [7, 8] было выказано предположение, что строение юрско-меловых отложений на востоке ЕХРП неблагоприятно для накопления и сохранения залежей углеводородов из-за глинизации разреза, невысоких коллекторских свойств пород, широкого развития глубинных разломов, предваланжинского размыва отложений. Однако проведенные геохимические исследования показали широкое распространение процессов миграции нафтидов в изучаемой толще. Дальнейшие исследования распространения вещественных следов миграции помогут выявить пути миграции и выяснить условия формирования залежей жидких углеводородов.

Работа выполнена в рамках проекта ФНИ FWZZ-2022-0011.

Литература

1. Вассоевич Н. Б., Абрамсон Б. Я. // Геологические исследования на нефть и газ в Волго-Уральской области. Москва: ЦНИИТЭнефтегаз, 1964. С. 22.
2. Успенский В. А., Радченко О. А., Горская А. И., Шишкова А. П. Методы битуминологических исследований. Задачи исследований и пути их разработки. Ленинград: Недра, 1975. 319 с.
3. Неручев С. Г. Нефтепроизводящие свиты и миграция нефти. Ленинград: Недра, 1969. 240 с.
4. Лопатин Н. В., Емец Т. П. Пиролиз в нефтегазовой геохимии. Москва: Наука, 1987. 144 с.
5. Меленевский В. Н. Методические рекомендации по применению пиролитических методов моделирования в органической геохимии. Новосибирск: СНИИГГиМС, 1991. 49 с.
6. Peters K. E. // The American Association of Petroleum Geologists Bulletin. 1986. V. 70. No. 3. P. 318.
7. Данилкин С. М. // Советская геология. 1984. № 4. С. 15.
8. Гребенюк В. В., Гурари Ф. Г., Луговцов А. Д., Москвин В. И. // Геология и нефтегазоносность мезозойских седиментационных бассейнов Сибири. Новосибирск: Наука, 1983. С. 132.

**ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ВОДНЫХ
ОБЪЕКТОВ ПОСТРАДАВШИХ ОТ РАЗЛИВА НЕФТЕПРОДУКТОВ**

Н. А. Волкова^{1,2}, О. В. Серебренникова², Н. А. Красноярова², И. В. Русских²

¹Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН Томский филиал, Россия, Томск

²Институт химии нефти СО РАН, Россия, Томск

**FEATURES OF THE COMPOSITION OF ORGANIC SUBSTANCES IN BOTTOM SEDIMENTS
OF WATER BODIES AFFECTED BY OIL SPILLS**

N. A. Volkova^{1,2}, O. V. Serebrennikova², N. A. Krasnoyarova², I. V. Russkikh²

¹TD of IPGG SB RAS, Russia, Tomsk

²IPC SB RAS, Russia, Tomsk

e-mail: natalyav95@mail.ru

Одним из источников поступления загрязняющих веществ является нефтяная промышленность. Нефть и нефтепродукты (НП) поступают в природные объекты в результате не только аварийных ситуаций, но и при ежедневной работе предприятий [1]. Водные объекты в наибольшей степени подвержены воздействию предприятий нефтяной промышленности. Как правило, накопление веществ происходит в донных отложениях (ДО), которые способны аккумулировать различные поллютанты. Изучение накопления загрязняющих веществ различной природы в донных отложениях становится актуальной проблемой в настоящее время, в связи с интенсивной деятельностью человека. Поэтому мониторинговые исследования лежат в основе рационального использования природных объектов [2].

Целью данной работы являлось изучение состава органических веществ (ОВ) в донных отложениях водных объектов с территории, пострадавшей от разлива нефтепродуктов и выявление зоны их распространения.

Для определения состава ОВ были сконцентрированы углеводороды (УВ), полученные из хлороформных экстрактов, методом колоночной хроматографии на оксиде алюминия IV степени активности с использованием в качестве элюента гексан. В дальнейшем состав выделенных углеводородов и разлившегося дизельного топлива (ДТ) был изучен методом газовой хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС) на приборе DFS фирмы "Thermo Scientific" (Германия).

Состав разлившегося дизельного топлива представлен: n-алканами состава C12–C29 (n-Алк), изопреноидными алканами (и-Алк) состава C14–C20, сесквитерпанами C15, C16 (СТ), циклогексанами C11–C25 (ЦГ), n-алкалбензолами C12–C25 и C13–C16, и C18–C21 триметилалкилбензолами (ТМАБ), би-, три- (нафталины, фенантрены, их гомологи) и полициклическими (ПАУ) ароматическими углеводородами, хейлантанами C23–C25, стеранами C27–C29 и гопанами C27, C29–C33. По особенностям состава разлитых нефтепродуктов возможно определить продукты разлива в природных водных объектах и определить область их распространения [3].

В донных отложениях содержание хлороформных битумоидов (ХБ) варьирует от 0,012 % до 0,91 %, углеводородов (УВ) 0,003–0,37 %. Концентрация веществ изменяется по маршруту исследования неравномерно. Содержание отдельных групп УВ приведено в табл. 1.

Высокое содержание всех идентифицированных соединений выявлено в районе временного водотока в 20 км от разлива нефтепродуктов (точка 4ДО). Основными компонентами являются n-алканы, молекулярно-массовое распределение показано на рис. 1.

Схожий характер распределения n-алканов с максимумом области C15–C17 и последующим снижением до C21 имеют отобранные вблизи разлива образцы ДО (1ДО, 2ДО, 3ДО), что говорит о наличии в них ДТ. Молекулярно-массовое распределение n-алканов для образца 4ДО соответствует их распределению в ДТ. В образце из более удаленного района (5ДО – 40 км) преобладают высокомолекулярные гомологи, которые показывают вклад в ДО других более высококипящих видов нефтепродуктов.

Во всех исследованных образцах ДО присутствуют маркерные для разлитого ДТ соединения такие как арилизопреноиды – триметилалкилбензолы (ТМАБ). Наибольшая их концентрация обнаружена в районе временного водотока в пойме реки (точка 4ДО), что

подтверждает аккумуляцию здесь продуктов ДТ, а в точках, расположенных на расстоянии более 50 км от разлива (5ДО и 6ДО), зафиксированы лишь следовые количества ТМАБ.

Преобладание стеранов над гопанами, является еще одной особенностью разлившегося дизельного топлива, которая была выявлена у всех исследуемых образцов. Их содержание варьируется от 0,04–0,01 мкг/г для стеранов и 0,006–0,04 мкг/г для гопанов, в образце 3ДО данные соединения не были обнаружены.

Таблица 1 – Содержание групп нефтяных УВ в донных отложениях (мкг/г) по пути распространения нефтяного загрязнения

УВ	Расстояние от источника загрязнения по течению реки, км					
	0,5 км	1–2 км	4–7 км	16–19 км	40–50 км	80–90 км
	1ДО	2ДО	3ДО	4ДО	5ДО	6ДО
<i>n</i> -Алканы	1,07	0,39	0,2	90,05	1,68	0,08
<i>i</i> -Алканы	0,56	0,17	0,06	25,3	0,05	0,01
<i>n</i> -АБ	0,01	0,01	0,002	2,49	0,002	0,0001
ТМАБ	0,04	0,01	0,003	3,83	0,001	0,0003
ЦГ	0,05	0,01	0,002	19,87	0,07	0,0003
Ns	0,12	0,04	0,004	6,32	0,04	0,007
Phs	0,1	0,03	0,01	2,13	0,07	0,018
ПАУ	0,32	0,11	0,024	8,48	0,13	0,028
Хейлантаны	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,001
Гопаны	0,03	0,02	0	0,03	0,04	0,006
Стераны	0,04	0,04	0	0,1	0,03	0,01
СТ	0,01	0,01	0,003	3,51	0,03	0,005
Сумма	2,17	0,79	0,32	153,68	2,05	0,14

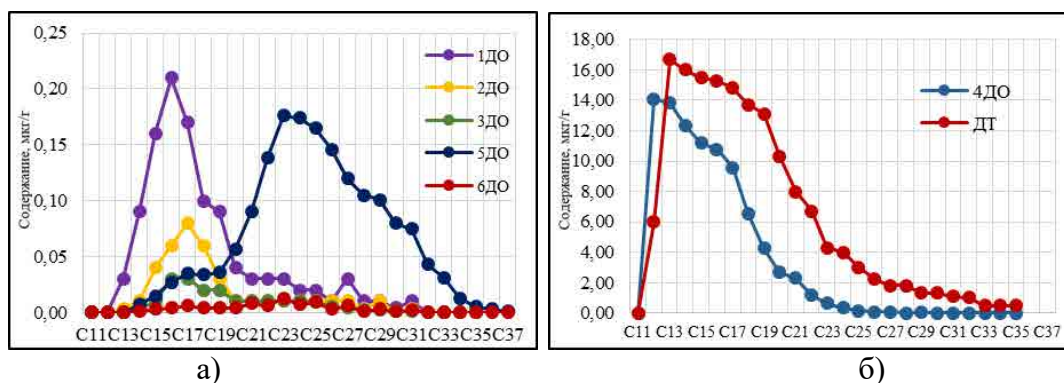


Рисунок 1 – Молекулярно-массовое распределение *n*-алканов в ДТ и ДО (мкг/г)

В результате проведенного анализа образцов донных отложений загрязненной реки, в большинстве были обнаружены характерные признаки разлившегося дизельного топлива. Наибольшая концентрация всех идентифицированных соединений зафиксирована в районе временного водотока у края поймы основного русла реки (около 20 км от источника загрязнения). В более отдаленных районах свыше 40 км значительного загрязнения не выявлено.

Литература

1. Оборин А. А., Хмурчик В. Т., Иларионов С. А., Макарова М. Ю., Назаров А. В. Нефтезагрязненные биоценозы. Пермь, 2008. 511 с.
2. Никаноров А. М., Страдомская А. Г. // Водные ресурсы. 2007. Т. 34. № 3. С. 337.
3. Русских И. В., Серебренникова О. В., Стрельникова Е. Б., Кадычагов П. Б., Иванов А. А. // Журнал Сибирского федерального университета. Химия. 2020. Т. 13. № 2. С. 157.

**ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА НИЖНЕМЕЛОВЫХ
ОТЛОЖЕНИЙ В СКВАЖИНЕ ПАЙЯХСКАЯ-4**

А. П. Родченко^{1,2}

¹ИНГГ СО РАН, Россия, Новосибирск

²НГУ, Россия, Новосибирск

**GEOCHEMICAL CHARACTERISTICS OF ORGANIC MATTER OF THE LOWER CRETACEOUS
DEPOSITS IN THE PAYSAN-4 WELL**

A. P. Rodchenko^{1,2}

¹IPGG SB RAS, Russia, Novosibirsk

²Novosibirsk State University, Russia, Novosibirsk

e-mail: rodchenkoap@ipgg.sbras.ru

В работе приводятся результаты геохимических исследований органического вещества (ОВ) гольчихинской (верхи бата – низы бореального берриаса) и шуратовской (верхняя часть бореального берриас – низы готерива) свит в скважине Пайяхская-4. Проанализированы данные содержания в породах ОВ, пиролиза и распределений углеводов-биомаркеров в насыщенных фракциях проэкстрагированных битумоидов.

Как было показано ранее основной нефтегазопроизводящей толщей на территории Пайяхского месторождения является гольчихинская свита [1, 2]. Особый интерес с точки зрения нефтегенерационных свойств представляет ее верхняя часть, являющаяся возрастным аналогом баженовской свиты (верхи нижнего титона-низы бореального берриаса) в осадочном чехле Западно-Сибирского бассейна и яновстанской свиты (верхи оксфорда-низы бореального берриаса) нефтематеринской для Ванкорской группы месторождений. Свита согласно залегает на малышевской и перекрывается на территории исследования шуратовской свитой. Вопрос о возможности участия ОВ нижнемеловых отложений в формировании нефтяных залежей этого региона до сих пор остается дискуссионным. Целью настоящего исследования было определение нефтегазогенерационных свойств шуратовской свиты. В качестве объекта исследования в настоящей работе выбран хорошо охарактеризованный керновым материалом разрез гольчихинской и шуратовской свит со средним выносом 85,5 %. Изученная коллекция состоит из 64 образцов гольчихинской свиты и 40 образцов шуратовской свиты.

Разрез гольчихинской свиты представлен в основном аргиллитами темно-серыми, участками чёрными, часто алевритистыми, иногда алевритовыми до алевролитов. Нижняя граница гольчихинской свиты, которая однозначно проводится по смене песчаников малышевской свиты аргиллитами, в керне скважины не фиксируется т.к. забой находится внутри свиты на глубине 3910 м. Верхняя граница гольчихинской свиты по исследованиям керна сложно определима и выделяется по данным комплексного анализа каротажа в подошве первого высокоомного пласта шуратовской свиты на глубине 3435 м [2]. Изученный разрез шуратовской свиты в нижней части (инт. 3372,8–3432,7 м) представлен аргиллитами темно-серыми слюдястыми с подчиненными прослоями алевролитов глинистых темно-серых слюдястых. Выше по разрезу (3298,4–3380,5 м) залегают алевролиты серые мелкозернистые глинистые слюдястые с тонкой и мелкой горизонтальной слоистостью, обусловленной более светлым крупнозернистым материалом.

Концентрации органического углерода в изученной коллекции образцов изменяются от 0,5 до 5,0 % на породу (рис. 1), и в среднем содержания $C_{орг}$ в гольчихинской свите выше, чем в шуратовской и равны 1,7 и 1,1 % на породу соответственно. Содержание $C_{орг}$ лишь в образцах в основании шуратовской свиты (инт. 3407,3–3432,7) достигает 2,0–3,5 % на породу. Для остальных образцов шуратовской свиты $C_{орг}$ ниже или близки к 1,0 % на породу.

По результатам пиролиза также в основании шуратовской свиты удалось выделить интервал мощностью примерно 30 м (инт. 3407,3–3432,7) с повышенными значениями водородного индекса (HI) – 174 до 416 мг УВ/г $C_{орг}$ (II тип керогена), тогда как для остальных вышележающих образцов в разрезе шуратовской свиты значения HI находится в интервале от 53 до 189 мг УВ/г $C_{орг}$. Это указывает на то, что в разрезе шуратовской свиты присутствуют породы с ОВ, характеризующимся хорошим и отличным генерационным

потенциалом (S_2 от 2,2 до 14,5 мг УВ/г породы). Значения $T_{max} = 438-444$ (МК₁¹-МК₁²) свидетельствуют о нахождении толщ в главной зоне нефтеобразования.

Для определения генетического типа ОБ этих толщ были проанализированы распределения углеводородов-биомаркеров в насыщенных фракциях битумоидов. Концентрации стеранов C_{27} и C_{29} в битумоидах нижней части шуратовской свиты примерно равны и соответствуют распределению в гольчихинской свите ($C_{29}/C_{27}=0,93-1,17$). Для образцов этой группы также отмечается преобладание хейлантанов состава C_{23} . Значения трициклового индекса $I_{tc}=2(C_{19}+C_{20})/(C_{23}+C_{24}+C_{25}+C_{26})$ меньше единицы (0,53–0,87), что характерно для ОБ планктонно-бактериальной природы. Для остальных образцов шуратовской свиты геохимические параметры указывают на связь исходного ОБ с липидами высшей наземной растительности. По концентрациям в ряду стеранов $C_{27}-C_{30}$ преобладают этилхолестаны ($C_{29}/C_{27}=1,14-3,38$). Среди хейлантанов в максимальных концентрациях присутствуют углеводороды с длиной цепи $C_{19}-C_{20}$ ($I_{tc}>1$) (см. рис. 1).

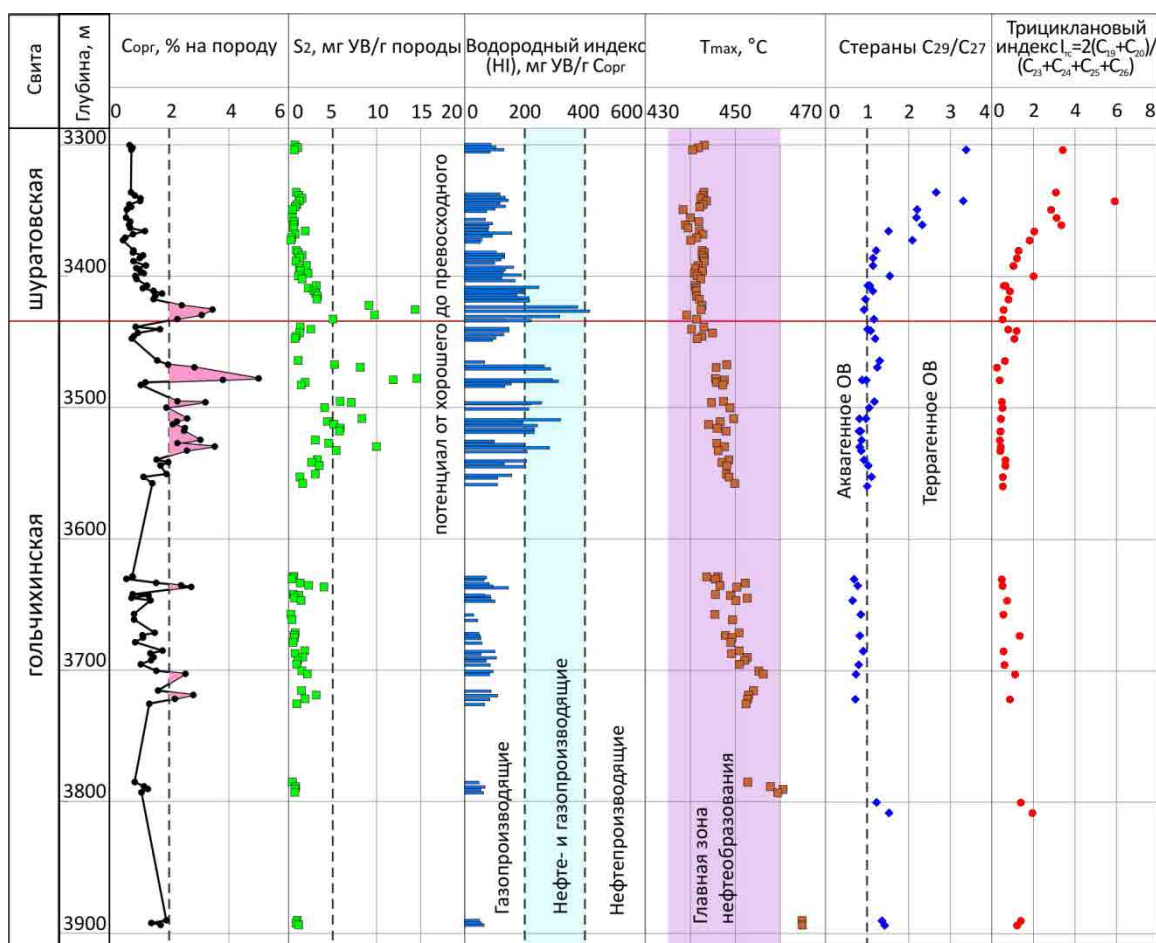


Рисунок 1 – Геохимический профиль по скважине Пайяхская-4

Таким образом, формирование аргилитов в нижней части разреза шуратовской свиты и аргиллитов верхней части гольчихинской свиты (верхневолжский подъярус и основание бореального берриаса) вероятно происходило в схожих относительно глубоководных морских обстановках, что обусловило хорошую сохранность ОБ. Интервал в подошве шуратовской свиты, содержащий породы, обогащенные аквагенным ОБ с высоким генерационным потенциалом, также мог быть нефтематеринским для меловых нефтей.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ (№ 22-17-00054).

Литература

1. Родченко А. П. // Геология нефти и газа. 2016. № 6. С. 107.
2. Никитенко Б. Л., Девятов В. П., Родченко А. П., Левчук Л. К., Пещевецкая Е. Б., Фурсенко Е. А. // Геология и геофизика. 2020. Т. 61. № 4. С. 508.

ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ПРИГРАНИЧНЫХ ИНТЕРВАЛОВ БАЖЕНОВСКОЙ СВИТЫ

И. С. Сотнич, Е. А. Костырева

Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН, Россия, Новосибирск

ORGANIC MATTER CHARACTERIZATION IN THE BOUNDARY INTERVALS OF THE BAZHENOV FORMATION

I. S. Sotnich, E. A. Kostyreva

IPGG SB RAS, Russia, Novosibirsk

e-mail: SotnichIS@ipgg.sbras.ru

Объектом исследования является органическое вещество (ОВ) приграничных интервалов разреза баженовской свиты Северо-Сургутского района (север Хантейской гемиянтеклизы, ХМАО) Западной Сибири. На территории исследования баженовскую свиту перекрывают без видимого несогласия глинистые породы подачимовской толщи, подстилают – аргиллиты георгиевской свиты [1, 2]. Детальный отбор образцов в кровле и подошве баженовской свиты, исследованной по методике, разработанной в ИНГГ СО РАН для высокообогащенных органическим веществом пород, позволил более достоверно выделить верхнюю и нижнюю границы свиты [3].

Баженовская свита на территории исследования характеризуется высоким содержанием ОВ ($C_{\text{орг}}$ до 24 % на породу, $b_{\text{хл}}$ до 2,5 % на породу), которое накапливалось в аквагенных обстановках в высоко-восстановительных условиях ($P_{\text{г}}/P_{\text{h}} \leq 1$, $C_{29}/C_{27} = 0,6-0,8$, $I_{\text{тс}} = 0,2-0,6$, $C_{35}/C_{34} = 0,7-1$, содержание дибензотиофенов до 45 % от Σ аром. соед., фенантрены/дибензотиофены $\leq 2,0$). В настоящее время оно находится в главной фазе нефтеобразования ($T_{\text{max}} = 430-450$ °С) и обладает высоким нефтегенерационным потенциалом (S_1 до 10–12 мг УВ/г породы, S_2 до 75–100 мг УВ/г породы, $HI = 400-600$ мг УВ/г $C_{\text{орг}}$) (рис. 1).

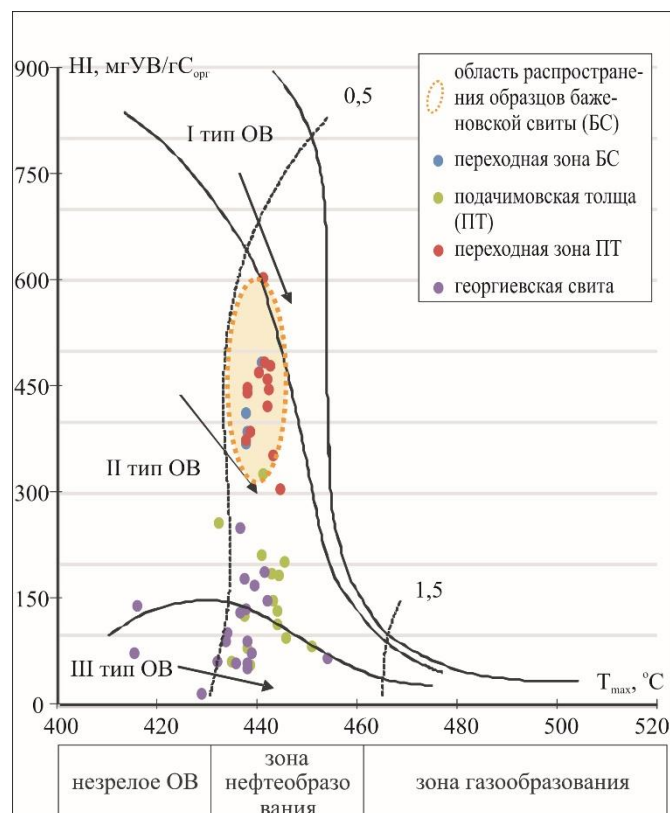


Рисунок 1 – Диаграмма $HI-T_{\text{max}}$ подачимовской толщи, баженовской и георгиевской свит Северо-Сургутского района Западной Сибири

При переходе от баженовской свиты к подачимовской толще по комплексу методов (данные ГИС, результаты литологических и геохимических исследований) выделяется так называемая «переходная зона» [4], характеризующая постепенным изменением литолого-геохимических и геофизических параметров. В *переходной зоне баженовской свиты*,

сложной преимущественно глинистыми микститами, значения $C_{орг}$ варьируют от 5 до 7 % на породу (в среднем – 6,3 %), содержание хлороформных битумоидов ($b_{хл}$) – 0,7÷1,8 % на породу (в среднем, 1,0 %). Значения пиролитических показателей изменяются: S_1 – от 2,5 до 7 мг УВ/г породы (в среднем, 3,7), S_2 – от 20 до 30 мг УВ/г породы (в среднем 25,7). Нефтегенерационный потенциал пород переходной зоны баженовской свиты – высокий ($S_1+S_2 = 25÷35$ мг УВ/г породы). Водородный индекс варьирует от 370 до 485 мг УВ/г $C_{орг}$ и характеризует органическое вещество II типа (рис. 1). В *переходной зоне подачимовской толщи*, представленной глинистыми микститами и аргиллитами, значения $C_{орг}$ изменяются от 1 до 5 % на породу (в среднем 2,8 %), $b_{хл}$ – 0,1÷0,7 % на породу. Пиролитические характеристики ОВ также значительно снижаются: значения показателя S_1 варьируют в пределах 0,7÷3,6 мг УВ/г породы (в среднем, 1,9), S_2 – 3÷24 мг УВ/г породы (в среднем, 11,2). Качество ОВ переходной зоны подачимовской толщи соответствует II типу керогена ($HI = 306 ÷ 405$ мг УВ/г $C_{орг}$). По молекулярным показателям в переходной зоне от баженовской свиты к подачимовской толще отмечается постепенная смена высоко-восстановительных условий осадконакопления на умеренно-восстановительные ($n-C_{27}/n-C_{17}$ возрастают с 0,2÷0,3 до 0,6; Pr/Ph – до 1,3; $C_{29}/C_{27} = 0,6÷1,3$; гопаны/трицикланы изменяются от 1÷2 до 4, I_{tc} увеличивается с 0,2÷0,6 до 1,25, содержание дибензотиофенов варьирует от 10 до 40 % от Σ аром. соед., фенантрены/дибензотиофены = 1,0÷4,5).

В подачимовской толще содержание $C_{орг}$ еще более низкое и не превышает 3,7% на породу (в среднем 0,9 %), $b_{хл}$ до 0,2 % на породу. Породы (микститы глинистые, аргиллиты алевритистые) обладают умеренным нефтегенерационным потенциалом ($S_1 = 0,1 ÷ 1,4$ мг УВ/г породы (в среднем, 0,4), $S_2 = 0,3÷9,6$ мг УВ/г породы (в среднем, 1,7)). Органическое вещество подачимовской толщи – смешанное ($HI = 60÷330$ мг УВ/г $C_{орг}$) (рис. 1), накапливалось в умеренно-восстановительных обстановках ($n-C_{27}/n-C_{17} = 0,3÷1,6$, $Pr/Ph = 0,8÷1,7$, $C_{29}/C_{27} = 0,8÷2,2$, гопаны/трицикланы = 1÷5, $I_{tc} \leq 2,5$, содержание дибензотиофенов ≤ 25 % от Σ аром. соед., фенантрены/дибензотиофены = 2,5÷7,0).

Георгиевская свита характеризуется низким содержанием ОВ ($C_{орг} \leq 4,3$ % (в среднем 1,2 %), $b_{хл}$ до 0,4 % на породу), умеренным нефтегенерационным потенциалом (S_1 до 2,8 мг УВ/г породы (в среднем, 0,7), S_2 до 4,6 мг УВ/г породы (в среднем, 1,6)). Водородный индекс изменяется от 20 до 255 мг УВ/г $C_{орг}$ (рис. 1). Органическое вещество георгиевской свиты имеет аквагенный генезис, однако накапливалось в менее восстановительной по сравнению с баженовской свитой обстановке и при большем поступлении в бассейн террагенного материала. Это находит свое отражения в геохимических параметрах: $n-C_{27}/n-C_{17} = 0,1÷0,8$, $Pr/Ph = 0,4÷1,5$, $C_{29}/C_{27} = 0,7÷1$, $I_{tc} = 0,2÷2,7$, содержание дибензотиофенов = 10÷35 % от Σ аром. соед., фенантрены/дибензотиофены = 1,8÷3,8).

Работа выполнена по программе фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2022–2025 годы. № 0266-2022-0011 (FWZZ-2022-0011) и 0266-2022-0012 (FWZZ-2022-0012).

Литература

1. Решение 6-го Межведомственного стратиграфического совещания по рассмотрению и принятию уточненных стратиграфических схем мезозойских отложений Западной Сибири, Новосибирск, 2003 г. Новосибирск, 2004. 114 с., прил. на 31 листе.
2. Постановления Межведомственного стратиграфического комитета и его постоянных комиссий. Вып. 36. Санкт-Петербург: ВСЕГЕИ, 2006. 64 с.
3. Конторович А. Э., Костырева Е. А., Родякин С. В., Сотнич И. С., Ян П. А. // Геология нефти и газа. 2018. № 2. С. 79.
4. Эдер В. Г., Рыжкова С. В., Костырева Е. А., Павлова М. А., Сотнич И. С., Замирайлова А. Г., Пономарева Е. В. // Геология и геофизика. 2020. Т. 61. № 7. С. 943.

ТЯЖЕЛЫЕ НЕФТИ АБШЕРОНСКОГО НЕФТЕГАЗОВОГО РАЙОНА

Ю. А. Абдуллаева, Г. С. Мухтарова, Н. Г. Алекперова, С. А. Алиева
 Институт нефтехимических процессов им. Акад. Ю.Г. Мамедалиева НАНА, Азербайджан, Баку

HEAVY OILS OF THE ABSHERON OIL AND GAS REGION

Yu. A. Abdullayeva, G. S. Muxtarova, N. G. Alekperova, S. A. Aliyeva
 IPCP NASA, Azerbaijan, Baku
 e-mail: huseynovaga@mail.ru

Абшеронский нефтегазоносный район по-прежнему остается наиболее перспективным с точки зрения развития добычи нефти и газа Азербайджана. В этом районе располагаются месторождения легких, а также тяжелых нефтей.

В настоящее время тяжелые высоковязкие нефти (ТВВН) рассматриваются не только как резерв добычи нефти, но и в качестве основной базы развития нефтедобывающей отрасли на ближайшие годы, так как остаточные запасы легких нефтей уменьшаются с каждым годом интенсивной добычи. Поэтому исследования как фракционного, так и углеводородного составов, а также физико-химических свойств ТВВН – одна из приоритетных задач нефтепереработки и нефтехимии.

Нефти Абшеронского нефтегазоносного района месторождений Западный Абшерон, Дарвин кюпясси, Палчыг Пилпиляси, Пираллахи и Абшерон кюпясси, располагаются в море на глубине перфорации 1200–100 м.

Целью настоящей работы является сравнительное изучение качественных характеристик тяжелых нефтей и выдача рекомендаций по их рациональному использованию.

Согласно результатам исследований, данные нефти тяжелые (плотность 912,5–924,7 кг/м³), малосернистые (содержание серы 0,2–0,4 % мас.), малопарафинистые (содержание парафиновых углеводородов 0,64–2,0 % мас.), смолистые (содержание смолистых веществ 11–16 % мас.), вязкие (кинематическая вязкость при 20 °С 91–270 мм²/с), содержат незначительные количества светлых фракций (до 180 °С – 2,6–7,0 % мас., до 350 °С – 38–40 % мас.). Сравнительная характеристика нефтей различных месторождений Абшеронского нефтегазоносного района представлена в нижеследующей таблице.

Таблица 1

Показатели	Местонахождение				
	Западный Абшерон	Дарвин кюпясси	Палчыг Пилпиляси	Абшерон кюпясси	Пираллахи
Глубина перфорации, м	808–625	1200–100	1100–500	1200–1000	1000–450
Плотность при 20 °С, кг/м ³	912,5	924,7	917,0	919,4	924,4
Кинематическая вязкость при 20 °С, мм ² /с	91	270	154	При 30 °С 77,5	При 30 °С 105
Коксуемость, %	3,90	3,56	2,80	3,60	2,02
Содержание (% мас.):					
смола	11,94	16,00	11,00	16,00	14,90
асфальтенов	1,10	0,80	1,00	0,80	0,93
парафинов	1,16	0,70	0,64	2,00	0,70
серы	0,38	0,40	0,20	0,40	0,32
Температура застывания, °С	Минус 47	Минус 35	Минус 45	Минус 35	Минус 38
Температура вспышки в закрытом тигле, °С	22	25	-	25	-
Выход фракций, % мас.					до 160 °С
до 180 °С	6,42	7,00	4,00	6,68	2,64
до 350 °С	39,40	37,80	40,20	39,70	37,78

Как показали исследования, физико-химические характеристики нефтей разных месторождений близки между собой.

С ростом добычи и переработки тяжелых нефтей возникла проблема комплексного исследования их группового углеводородного состава. Для его изучения был применен адсорбционный метод разделения на силикагеле КСМ нативных нефтей месторождения Западный Абшерон и Абшерон кюпясси. Выделены метано-нафтеновые и отдельные группы ароматических углеводородов, асфальто-смолистые соединения. Установлено, что данные нефти состоят из метано-нафтеновых (42,40 и 35,58 %) и ароматических углеводородов (44,46 и 49,09 %), асфальто-смолистых соединений (13,14 и 15,33 % соответственно).

С помощью спектральных (ИК- и УФ-) методов изучен структурно-групповой состав полученных фракций. В связи с тем, что по своим физико-химическим свойствам, товарным качествам и компонентному составу эти нефти близки к другим тяжелым нефтям Азербайджана, рекомендована их совместная транспортировка и переработка.

При разгонке на аппарате «Разгонка сырой нефти» производства США проводили отбор фракций до 350 °С по ASTM D 2892 и до 500 °С по ASTM D 5236.

Выход фракций составил (% мас. на нефть):

бензиновых	н.к. – 200 °С	8,25÷10,0
светлых	н.к. – 350 °С	36,46÷41,0
	н.к. – 500 °С	64,80÷72,0
гудрон	> 500 °С	28,00÷35,86.

Исследованы физико-химические свойства узких фракций, полученных при перегонке нефтей. На основе этих фракций приготовлены товарные фракции нефтей.

Бензиновые фракции имеют низкие октановые числа, однако они могут быть использованы в качестве компонентов автомобильных бензинов. Бензиновая фракция, выкипающая в пределах 85–180 °С, содержит 25–78,36 % мас. нафтеновых углеводородов и незначительные количества серы (0,03–0,08 % мас.), не содержит азот. Она может служить сырьем для процесса каталитического риформинга.

Легкие керосиновые дистилляты, выкипающие в пределах 120–230 и 120–240 °С, отобранные из нефтей месторождений Западный Абшерон, Дарвин кюпясси и Абшерон кюпясси, отвечают требованиям к сырью для получения реактивного топлива марки ТС-1 и Jet A по комплексу показателей (плотности, фракционному составу, кинематической вязкости при 20 °С, температуре вспышки в закрытом тигле, температуре начала кристаллизации, содержанию серы и ароматических углеводородов).

Фракция, выкипающая в пределах 150–280 °С, может быть использована как компонент дизельного топлива. Дизельные топлива, отобранные в заданных температурных пределах, содержат до 17 % мас. парафиновых углеводородов, что обуславливает их низкие цетановые числа – в пределах 35–45. Выделенные дизельные дистилляты по основным показателям удовлетворяют требованиям ГОСТ 305-82 на зимнее дизельное топливо.

Малопарафинистые нефти ввиду невысокого содержания твердых парафинов издавна применяются для производства масел.

По формуле БашНИИ НП оценивали возможность получения битумов из остатков перегонки нефтей >500 °С.

Данные исследования определили возможность переработки данных нефтей по топливному и масляному вариантам.

Таким образом, оценка физико-химических характеристик и химического состава тяжелых нефтей Абшеронского нефтегазоносного района имеет большое значение при выборе эффективных технологических схем их переработки, особенно для углубленной переработки данного вида сырья, а также способов транспортировки и подготовки нефтей к переработке.

АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ОСНОВАНИЯ ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЕЙ

Н. Н. Герасимова

Институт химии нефти СО РАН, Россия, Томск

NITROGEN-CONTAINING BASES OF HEAVY OILS

N. N. Gerasimova

IPC SB RAS, Russia, Tomsk

e-mail: dm@ipc.tsc.ru

Неослабевающий интерес к изучению химической природы азотсодержащих оснований (АО) нефтяных дисперсных систем обусловлен, главным образом, их негативным влиянием на процессы нефтепереработки и качество получаемых горюче-смазочных материалов. Особое значение исследования в этой области имеют в настоящее время. Это связано с неуклонным ростом в балансе добываемого и перерабатываемого углеводородного сырья доли тяжелых нефтей, обогащенных гетероатомами, в том числе азотом основного характера.

В докладе обсуждаются результаты исследования состава и структуры АО тяжелых нефтей Усинского (I), Ашальчинского (II) и Нурлатского (III), месторождений. Исходные нефти относятся к классу битуминозных ($\rho=971,5, 978,0$ и $964,0$ кг/м³) и характеризуются высоким содержанием основного азота ($N_{\text{осн.}}=0,19, 0,12$ и $0,07$ %).

АО выделяли из деасфальтизированных нефтей по схеме, позволяющей дифференцировать основные соединения по молекулярной массе (ММ) и структурным особенностям в процессе их концентрирования [1]. Получены концентраты высокомолекулярных (К-1) и (К-2) и низкомолекулярных (К-3) АО. Согласно используемой методики, высокомолекулярные АО К-2 отличаются от высокомолекулярных АО К-1 меньшей молекулярной массой и пониженной ароматичностью молекул за счет более развитого нафтенового и/или алкильного замещения ароматических ядер.

Общее количество выделенных АО симбатно концентрации в нефтях основного азота. При переходе от нефти I к нефти III суммарное содержание концентратов снижается и составляет 10,10, 6,89 и 3,23 % мас. Во всех нефтях основную долю выделенных соединений составляют высокомолекулярные основания К-1 (табл. 1). Количество высокомолекулярных соединений К-2 в нефти I сопоставимо с количеством низкомолекулярных оснований К-3. В нефтях II и III количество высокомолекулярных оснований К-2 существенно ниже количества АО К-3. С учетом абсолютного содержания $N_{\text{осн}}$ в концентратах с высокомолекулярными АО К-1 связано 45,8–45,4–29,4 % отн. основного азота нефтей I–II–III соответственно, с высокомолекулярными АО К-2 – 7,3–3,2–0,5 % отн., с низкомолекулярными АО К-3 – 9,3–15,3–2,5 % отн.

Таблица 1 – Выделение азотсодержащих оснований из тяжелых нефтей

Образец	Нефть I			Нефть II			Нефть III		
	Доля, % мас.	ММ, а.е.м.	Содержание $N_{\text{осн.}}$, % мас.	Доля, % мас.	ММ, а.е.м.	Содержание $N_{\text{осн.}}$, % мас.	Доля, % мас.	ММ, а.е.м.	Содержание $N_{\text{осн.}}$, % мас.
К-1:	7,37	1240	1,18	5,67	840	0,96	2,98	763	0,86
К-2	1,41	494	0,99	0,39	605	0,98	0,04	550	0,92
К-3	1,32	366	1,34	0,83	358	2,21	0,21	325	0,87

Результаты определения ММ свидетельствуют, что концентраты К-1 содержат наиболее высокомолекулярные соединения, концентраты К-2 – соединения с меньшей молекулярной массой, а концентраты К-3 – наиболее низкомолекулярные основания (табл. 1). Применение СГА [2] для изучения химической природы АО различной ММ показало, что скелеты средних молекул высокомолекулярных и низкомолекулярных оснований всех нефтей по своему строению идентичны. Их основу составляют полициклические структуры (K_0), обрамленные различными по величине алкильными заместителями (C_n) (табл. 2). Наибольшими размерами полициклических фрагментов характеризуются средние молекулы оснований К-1, наименьшими – средние молекулы оснований К-3. Соединения К-2 занимают промежуточное положение по общей цикличности средних молекул. Аналогично изменяется

и число ароматических (K_a) и насыщенных (K_n) циклов в нафтено-ароматической системе средних молекул АО в ряду концентратов К-1–К-2–К-3.

Средние молекулы наиболее высокомолекулярных АО преимущественно двублочные (m_a), В составе высокомолекулярных оснований К-2 доля двублочных молекул ниже, а в составе низкомолекулярных оснований К-3 преобладают моноблочные молекулы. В основе структурных блоков молекул всех АО лежат полициклические ядра, содержащие в сопоставимых количествах ароматические и нафтеновые кольца. Исключение составляют структурные блоки средней молекулы АО К-2 нефти III, в которых доминируют ароматические циклы. В структурных блоках молекул оснований К-1 всех нефтей число атомов углерода, непосредственно связанных с ароматическим ядром, C_{α}^* , больше четырех. Это указывает на то, что содержащиеся в структурных блоках ароматические и нафтеновые кольца сконденсированы между собой и ядра расположены внутри нафтено-ароматических структур. Более низкомолекулярные соединения К-2 и К-3 отличаются крайним расположением ароматических ядер в нафтено-ароматических структурах ($C_{\alpha}^* < 4$).

Среднее число атомов углерода в парафиновых фрагментах молекул высоко- и низкомолекулярных АО всех нефтей (C_{π}^*) намного превышает количество терминальных метильных групп в насыщенных фрагментах молекул (C_{γ}^*). Следовательно, многие из алкильных фрагментов представляют собой линейные или слабоветвленные цепочки. Следует отметить, что исследованные высоко- и низкомолекулярные основания тяжелых нефтей представлены мультигетероатомными структурами. Так, часть структурных блоков средних молекул всех АО содержат наряду с атомом азота атомы серы. Практически каждый структурный блок включает один или более одного атома кислорода.

Таблица 2 – Расчетные параметры средних молекул азотсодержащих оснований

Параметры	Нефть I			Нефть II			Нефть III		
	К-1	К-2	К-3	К-1	К-2	К-3	К-1	К-2	К-3
C_{π}	20,85	8,48	7,95	12,19	8,89	5,42	8,66	15,89	6,28
K_o	15,76	5,83	3,94	10,80	7,52	4,47	10,35	4,97	3,38
K_a	8,04	2,77	1,92	5,62	3,04	1,89	4,66	3,05	1,28
K_n	7,72	3,06	2,02	5,18	4,48	2,58	5,69	1,92	2,10
m_a	2,61	1,44	1,24	2,08	1,51	1,24	1,88	1,51	1,08
K_o^*	6,04	4,06	3,17	5,18	4,98	3,61	5,51	3,29	3,14
K_a^*	3,08	1,93	1,54	2,69	2,01	1,53	2,48	2,02	1,19
K_n^*	2,96	2,13	1,63	2,49	2,96	2,08	3,03	1,27	1,95
C^*	32,35	22,76	19,74	26,64	26,29	19,39	26,60	23,75	18,43
C_{π}^*	7,99	5,90	6,40	5,85	5,88	4,38	4,61	10,52	5,83
C_{α}^*	4,71	3,33	3,60	4,62	4,12	3,90	4,46	3,94	3,38
C_{γ}^*	2,15	1,67	2,05	1,37	1,84	1,91	1,83	1,79	2,03
N^*	0,53	0,37	0,46	0,47	0,36	0,48	0,50	0,52	0,39
S^*	0,48	0,32	0,31	0,62	0,44	0,58	0,81	0,46	0,78
O^*	1,44	1,58	0,85	1,53	1,94	0,24	1,31	1,48	1,44

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (НИОКТР 1210312000185-6).

Литература

1. Чешкова Т. В., Герасимова Н. Н., Сагаченко Т. А., Мин Р. С. // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2017. Т. 328. № 8. С. 6.
2. Головки А. К., Камьянов В. Ф., Огородников В. Д. // Геология и геофизика. 2012. Т. 53. № 12. С. 1786.

**ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО ДОМАНИКОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ВОЛГО-УРАЛЬСКОЙ
НЕФТЕГАЗОНОСНОЙ ПРОВИНЦИИ**

*Е. В. Морозова, Г. А. Баталин, А. Н. Мухамедьярова, В. П. Морозов
Институт геологии и нефтегазовых технологий КФУ, Россия, Казань*

ORGANIC MATTER OF DOMANIK DEPOSITS OF THE VOLGA-URAL OIL AND GAS PROVINCE

*E. V. Morozova, G. A. Batalin, A. N. Mukhamed'yarova, V. P. Morozov
Institute of Geology and Petroleum Technology KFU, Russia, Kazan
e-mail: evgeniya_morozova97@mail.ru*

Кремнисто-карбонатные породы, обогащенные органическим веществом, и выступающие в роли как нефтематеринских пород, так и коллекторов образующихся углеводородов, относят к доманиковым отложениям. Именно данный тип осадочных пород широко распространен на территории Волго-Уральской нефтегазоносной провинции и приурочен к семилукскому горизонту франского яруса верхнего девона.

Большой практический интерес к доманиковым толщам обусловлен высоким содержанием вмещаемого органического вещества, весьма высокими геологическими ресурсами. Для прогноза рентабельности исследуемых толщ, а также для прогноза качества добываемого сырья необходима комплексная геохимическая характеристика органического вещества доманиковых отложений с позиции его генерационного потенциала, зрелости, состава образующихся углеводородов.

В данной работе проведено исследование органического вещества (ОВ) доманиковых отложений Южно-Татарского свода (ЮТС), Мелекесской впадины и Бузулукской впадины.

По результатам пиролитических исследований доманиковые отложения Бузулукской впадины имеют от бедного до очень хорошего генерационный потенциал, согласно значениям S_2 (0,2–9,7 мг УВ/г породы). Содержание органического углерода в образцах (Сорг, %) варьируется от 0,2 до 6,0 %. Большая часть органического вещества находится на стадии окна нефтегенерации и частично является перезрелой с точки зрения генерации нефтяных углеводородов, согласно полученным значениям T_{max} (429–453 °С). В то время как доманиковые толщи Южно-Татарского свода и Мелекесской впадины обладают хорошим-отличным генерационным потенциалом (9,7–98 и 14,8–28,2 мг УВ/ г породы, соответственно) и максимум генерации углеводородов из керогена приходится на значения T_{max} , отвечающие градации катагенеза ПК₃-МК₁ (422–435 °С). Нефтематеринские толщи Бузулукской впадины имеют низкое значение генерационного потенциала, что обусловлено его частичной реализацией ввиду достаточной зрелости органического вещества. Согласно значениям водородного HI (мг УВ/ г ТОС) и кислородного индексов (мг CO₂/ г ТОС), кероген изучаемых толщ относится к III/II-III, II, I-II типу, соответственно для Бузулукской впадины, ЮТС и Мелекесской впадины (рис. 1) [1].

Выход хлороформенного битумоида из доманикитов составляет 1–4,6 %, 0,2–5,1 %, 0,1–0,8 % для образцов ЮТС, Мелекесской впадины и Бузулукской впадины, соответственно. По данным SARA-анализа среднее содержание масел в битумоидах ЮТС оценивается 15,7 %, смолисто-асфальтеновых компонентов – 84 %, в образцах Мелекесской впадины – 18 % и 82 %. Полученные данные позволяют сделать предположение о том, что добываемое сырье будет иметь высокую вязкость и плотность. Тогда как содержание масляной фракции хлороформенного битумоида Бузулукской впадины варьируется в диапазоне 40–60 %, доля смолисто-асфальтеновых компонентов не превышает 58 %. Подобное соотношение указанных компонентов обусловлено катагенетической зрелостью доманикитов Бузулукской впадины и отражается на качестве добываемых углеводородов.

Хроматографическое разделение масляной фракций битумоидов позволило идентифицировать ряд алканов, стеранов, гопанов, нафталин и его гомологи, фенантрен и его гомологи, метилдибензотиофены. Среди n-алканов наибольшая интенсивность зафиксирована для соединений состава C₁₇-C₂₂; соотношение Pr/Ph < 1, что характеризует восстановительную морскую обстановку формирования осадка [2, 3]. Соответственно, исходное органическое вещество имело сапропелевую природу во всех изучаемых объектах.

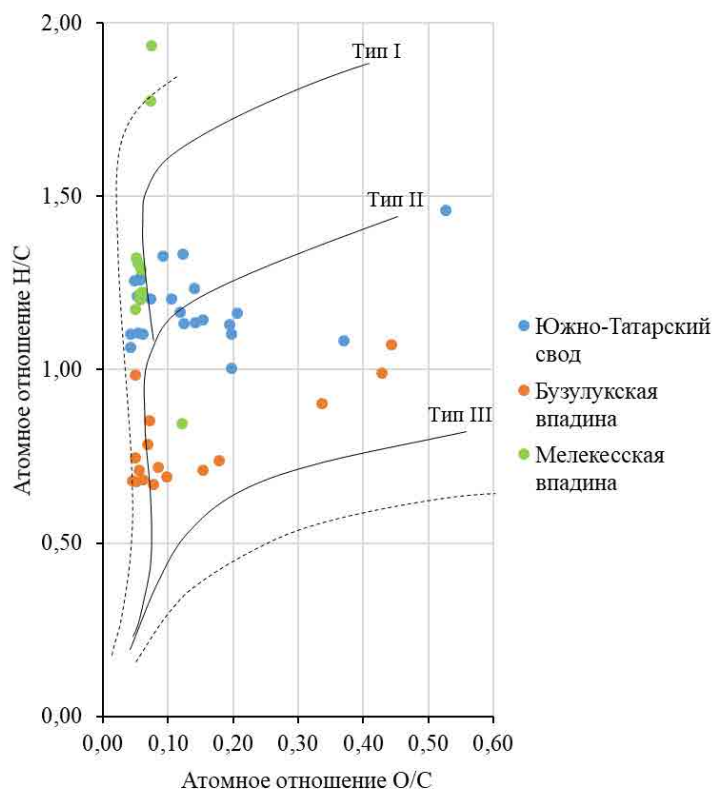


Рисунок 2 – Диаграмма Ван-Кревелена

Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что органическое вещество доманиковых отложений из различных тектонических элементов, таких как ЮТС и Мелекесская впадина имеет схожие генерационные характеристики, находится в стадии протокатагенеза, является незрелым. Одинаковая зрелость может быть обусловлена подобными температурами преобразования осадка в семилукское время, несмотря на разницу в уровне тектонических структур, которые слагали доманиковые отложения. Качественный состав битумоидов не имеет значимых отличий, и преобладание в составе битумоидов смол и асфальтенов дает возможность сделать предположение об образовании высоковязких нефтей, требующих применения методов увеличения нефтеотдачи пластов. Однако доманиковые отложения Бузулукской впадины достигли окна нефтегенерации и продуцируют относительно легкие углеводороды, что сказывается на типе керогена, а также на генерационном потенциале данных толщ.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации по соглашению № 075-15-2020-931 в рамках программы развития НЦМУ «Рациональное освоение запасов жидких углеводородов планеты».

Литература

1. Баженова О. К., Бурлин Ю. К., Соколов Б. А., Хаин В. Е. Геология и геохимия нефти и газа : учебник. Москва: Издательство Московского университета : Академия, 2004. 415 с.
2. Peters K. E., Walters C. C., Moldovan J. M. The Biomarker Guide: II. Biomarkers and isotopes in petroleum systems and earth history. Cambridge University Press, 2004. 680 p.
3. Петров А. А. Углеводороды нефти. Москва: Наука, 1984. 264 с.

**ИЗМЕНЕНИЕ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА СМОЛ И АСФАЛЬТЕНОВ
В ПОЗДНЕМ МЕЗО- И АПОКАТАГЕНЕЗЕ**

К. В. Долженко

Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука, Россия, Новосибирск

**RESINS AND ASPHALTENES ELEMENTAL COMPOSITION CHANGES
DURING THE LATE MESO- AND APOCATAGENESIS**

K. V. Dolzhenko

IPGG SB RAS, Russia, Novosibirsk

e-mail: DolzhenkoKV@ipgg.sbras.ru

В последние годы в ИНГГ СО РАН проводится изучение террагенного органического вещества (ОВ) по материалам сверхглубокой скв. Средневилюйская-27 (Вилюйская гемисинеклиза, Восточная Сибирь). Ранее уже были установлены: границы градаций катагенеза, распределение органического углерода ($C_{орг}$) и НI по разрезу, биомаркерные показатели, характер изменения группового состава и др. [1–3], в работах [2, 4] отмечено снижение количества асфальтенов вплоть до неопределимых количеств при достижении конца мезо- начала апокатагенеза (явление наблюдалось и в сверхглубокой скважине Тюменская СГ-6 [5]). Сродство керогена и асфальтенов, а также эволюция последних вплоть до выпадения в нерастворимый остаток подробно описаны в работах [5, 6].

Материалом для исследования послужило террагенное ОВ [1–4] пород верхнепалеозойского комплекса Вилюйской гемисинеклизы из скв. Средневилюйская-27 (3–6,5 км): 4 образца керогена, по 5 образцов бензольных, спиртобензольных смол и асфальтенов из зоны мезокатагенеза, 6 образцов неразделимой суммы смол из области апокатагенеза. Изучение битумоида проведено по разработанной под руководством А. Э. Конторовича схеме, применяемой в лаборатории геохимии нефти и газа ИНГГ СО РАН [7]. Элементный состав был получен на анализаторе модели EA 1110.

Для асфальтенов установлены средние содержания элементов: С – 76,63 %, Н – 4,80 %, О – 17,19 %, S – 0,46 %, N – 0,92 %. Соотношение $(H/C)_{ат}$ варьирует от 0,84 до 0,71 (ср. – 0,75) и показывает прогрессирующую карбонизацию. Полученные данные согласуются с установленным ранее закономерностями [5, 6], наблюдается аналогичное повышение содержания кислорода [5] (рис. 1). В работе [8] отмечается, что в интервале 2,9–4 км в составе керогена происходит резкая карбонизация, потеря кислорода и в меньшей степени водорода. Авторы связывают это с разрывом энергетически малоемких кислородных мостиковых связей. Как можно видеть на рисунке 1, происходит нарастание кислородсодержащих фрагментов в этом интервале во фракции асфальтенов, соответственно, органически связанный кислород (без учета потерь CO_2) селективно накапливается в них. В дальнейшем, при конденсировании асфальтенов до нерастворимого ОВ [1], когда основные структурные элементы соединяются посредством углерод-углеродных связей (по аналогии наблюдений О. И. Гавриловой [9]), мостиковый и гетероциклический кислород наследуется смолистой фракцией. Это отчетливо видно в продолжении тренда $(O/C)_{ат}$ асфальтенов суммой смол в апокатагенезе (рис. 1). На повышение содержания групп С=О в смолах изученных битумоидов указывали и ранее [4].

Установлены средние содержания элементов: С – 82,90 %, Н – 6,37 %, О – 9,13 %, S – 1,21 %, N – 0,39 % для бензольных; С – 78,65 %, Н – 7,68 %, О – 11,65 %, S – 1,03 %, N – 0,99 % для спиртобензольных смол. Соотношение $(H/C)_{ат}$ варьирует от 1,09 до 0,86 (ср. – 0,92) для бензольных, и от 1,21 до 1,06 (ср. – 1,17) для спиртобензольных. Для суммы смол из области апокатагенеза: С – 74,41 %, Н – 8,33 %, О – 15,66 %, S – 0,78 %, N – 0,83 %. Соотношение $(H/C)_{ат}$ варьирует от 0,95 до 1,63 (ср. – 1,36). Прогрессирующую карбонизацию бензольные и спиртобензольные смолы не показывают (рис. 1). Снижение водородосодержания – результат деструкции крупных блоков до УВ и генерации метана (процессы описаны в работах [1, 2, 4]). Большой интерес вызывает резкое обогащение водородом суммы смол в апокатагенезе. Источником, как уже отмечалось выше, могут быть остаточные фрагменты после конденсации крупных структурных блоков асфальтенов, помимо этого, с ростом содержания водорода в смолах хорошо коррелирует его падение в составе керогена в результате новообразования. И, наконец, в качестве еще одного источника

можно предположить конденсацию ароматических соединений во фракции УВ битумоида: отношения насыщенных соединений к ароматическим составляет в мезокатагенезе от 1 до 2–3 раз и апокатагенезе до 4–5 и даже 5–10 раз [1].

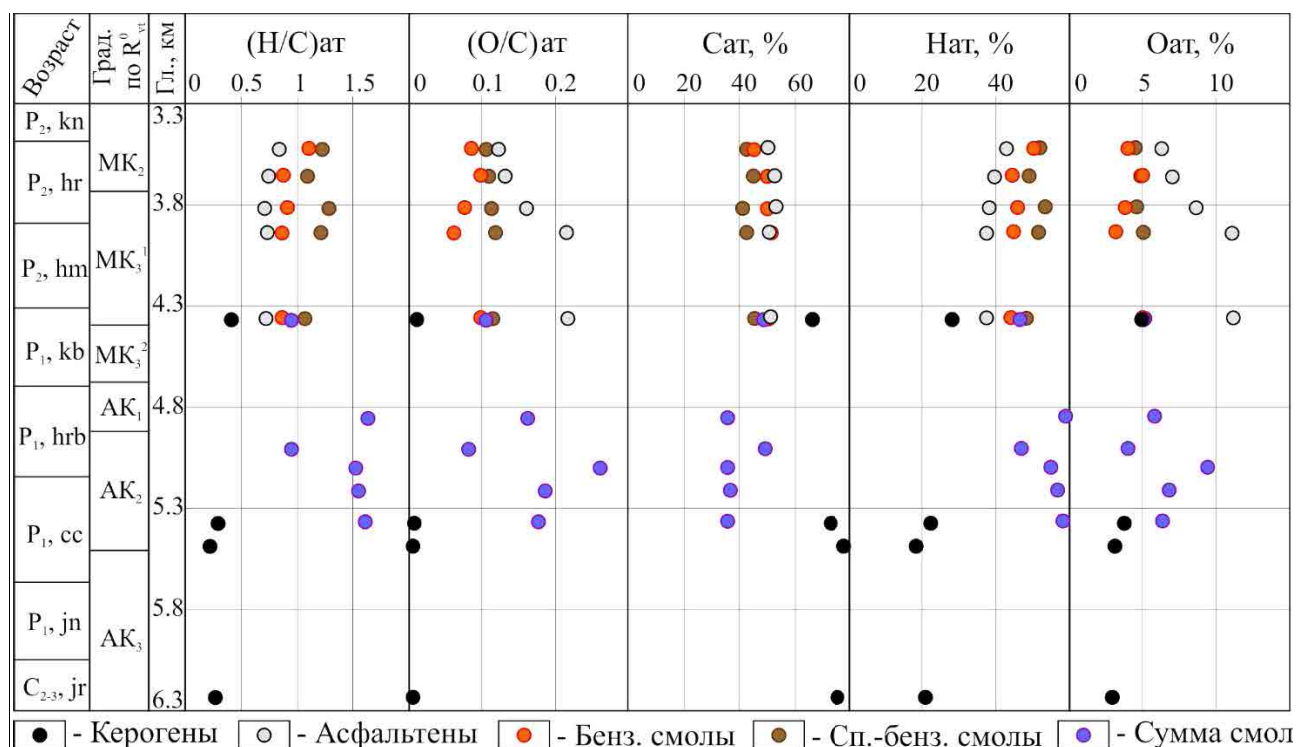


Рисунок 1 – Изменение элементного состава гетероатомных компонент битумоида и керогена с ростом катагенеза (замеры отражательной способности витринита А. Н. Фомина)

Вторичный крекинг нафтидов может иметь важную роль в проявлении главной фазы газообразования на поздних стадиях катагенеза [10], поэтому исследования специфики изменения остаточного битумоида могут помочь в подсчетах объемов генерации, что является важной частью прогноза новых зон нефтегазоаккумуляции и переоценке уже разрабатываемых.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта ФНИ № FWZZ-2022-0011.

Литература

1. Конторович А. Э., Долженко К. В., Фомин А. Н. // Геология и геофизика. 2020. Т. 61. № 8. С. 1093.
2. Долженко К. В., Фомин А. Н., Меленевский В. Н. // Георесурсы. 2019. Т. 21. № 4. С. 77.
3. Каширцев В. А., Долженко К. В., Фомин А. Н., Конторович А. Э., Шевченко Н. П. // Геология и геофизика. 2017. Т. 58. № 6. С. 869.
4. Конторович А. Э., Полякова И. Д., Колганова М. М., Соболева Е. И. // Советская геология. 1988. № 7. С. 26.
5. Borisova L. S., Fomin A. N. // Petroleum Chemistry. 2020. Т. 60. № 6. Р. 648.
6. Borisova L. S. // Petroleum Chemistry. 2019. Т. 59. № 10. Р. 1118.
7. Борисова Л. С., Фурсенко Е. А., Костырева Е. А., Тимошина И. Д. Комплекс химических и физических методов получения и исследования компонентов органического вещества пород и нафтидов: учебно-методическое пособие. Новосибирск: ИПЦ НГУ, 2019. 84с.
8. Полякова И. Д., Богородская Л. И., Соболева Е. И. // Геохимия нефтегазоносных отложений Сибири, СНИИГГиМС. 1991. С. 48.
9. Вальц И. Э., Волкова И. Б., Гаврилова О. И. Петрография углей СССР. Л.: Недра, 1982. 191 с.
10. Конторович А. Э., Бурштейн Л. М., Лившиц В. Р. // Геология и геофизика. 2021. Т. 62. № 8. С. 1026.

**ПРОИСХОЖДЕНИЕ НЕКОТОРЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ НЕФТИ ПО ДАННЫМ
ИЗОТОПНОГО СОСТАВА ИХ УГЛЕРОДА**

Д. А. Бушнев

Институт геологии им. Н.П. Юшкина ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Россия, Сыктывкар

**ORIGIN OF SOME AROMATIC HYDROCARBONS IN OIL ACCORDING TO THEIR CARBON ISOTOPE
COMPOSITION**

D. A. Bushnev

IC Komi SC UB RAS, Russia, Syktyvkar

e-mail: boushnev@geo.komisc.ru

Изотопия углерода является широко используемым методом изучения органического вещества нефтей и нефтематеринских пород. Фракционирование изотопов углерода на стадии фотосинтеза и последующих биохимических и геохимических превращений приводит к формированию наблюдаемого изотопного соотношения $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ископаемых молекул. Ряд углеводородов прямо наследуется ископаемым органическим веществом из биосферы. Другие претерпевают значительные изменения, включая образование новых алифатических и ароматических циклов.

Имеется ярко выраженная совокупность результатов, свидетельствующих о сохранении изотопного состава углерода в полициклических углеводородах при ароматизации их структуры в случаях сохранения общего плана строения исходной неароматической биомолекулы. Это характерно для ряда соединений типа абиетиновая кислота–дегидроабиетан–симонеллит–ретен. Например, Schaeffer et al. (2019) исследовали ароматические углеводороды и их кислородсодержащие аналоги, образующиеся из готовой полициклической системы в диагенезе, и не обнаружили значимой разницы в их изотопном составе углерода [1]. Данные Marynowski et al. (2013) также указывают на отсутствие изотопной разницы углерода в ряду дегидроабиетан–симонеллит–ретен [2].

Внутримолекулярная изотопная неоднородность молекул углеводородов, как и других органических соединений, является хорошо доказанным фактом. Métyayer et al., (2014) доказали, что углерод метильной группы алкилнафталинов изотопно легче углерода ароматической системы [3]. Прямые измерения внутримолекулярного распределения изотопов углерода по отношению к *n*-алканам, выполненные методом ЯМР [4], показали, что углерод концевой метильной группы изотопно отличается от остального углерода молекулы. Концевой метил обеднён изотопом ^{13}C на 13 ‰ по сравнению с соседним метиленом. Следствием этой неоднородности является необходимое различие углеводородов, содержащих разное количество ароматических колец, в изотопном составе углерода.

Имеются экспериментальные подтверждения различия изотопов углерода между C_{21} *n*-алкилбензолом и 1-*n*-алкилнафталином, полученным из общего биохимического прекурсора и обнаруженного Бушнев и др. (2020) в нефтях Тимано-Печорского бассейна (рис. 1) [5]. Углерод C_{21} *n*-алкилнафталина содержит на 2,7 ‰ ^{13}C больше, чем C_{21} *n*-алкилбензол в ряде нефтей из верхнедевонских коллекторов Тимано-Печорского бассейна. Разница между $\delta^{13}\text{C}$ *n*-алкилбензола C_{21} и *n*-алкилнафталина близка к термодинамически обусловленной и рассчитанной по методу [6].

Основная идея, объясняющая наблюдаемый набор данных состоит в том, что образование и ароматизация углеродных циклов приводит к изотопному фракционированию, а ароматизация раннего сформированного цикла не изменяет соотношение $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$. Изучение изотопного состава углерода двух и более соединений со структурной общностью позволяет установить механизм образования циклов, что требует дальнейших экспериментальных и теоретических исследований.

Поляков и Хорита (2021) представили в качестве приложения к статье таблицу коэффициентов аппроксимирующих полиномов пятого порядка для расчёта β -факторов $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ по температуре в форме $1000 \cdot \ln(\beta)$ [7]. Эти полиномы аппроксимируют выполненные полуэмпирическим методом расчёты коэффициентов β с шагом 10 К. К сожалению, в данной работе отсутствуют производные алкилнафталина, поэтому расчёты β -факторов для C_{21}AB и C_{21}AN по таблице Полякова и Хориты (2021) выполнены с некоторой долей условности. Так, для расчёта мостиковых атомов углерода алкилнафталина использовали изотопологический

коэффициент для замещённого атома *o*-дивинилбензола. Результаты расчётов изотопных коэффициентов β для *n*-алкилбензола и 1-*n*-алкилнафталина при температурах раннего диагенеза (290 К) и главной фазы нефтеобразования (423 К) показали, что фракционирование изотопов углерода рассматриваемой пары соединений происходило в начале диагенеза, а не на стадии пика нефтяного окна.

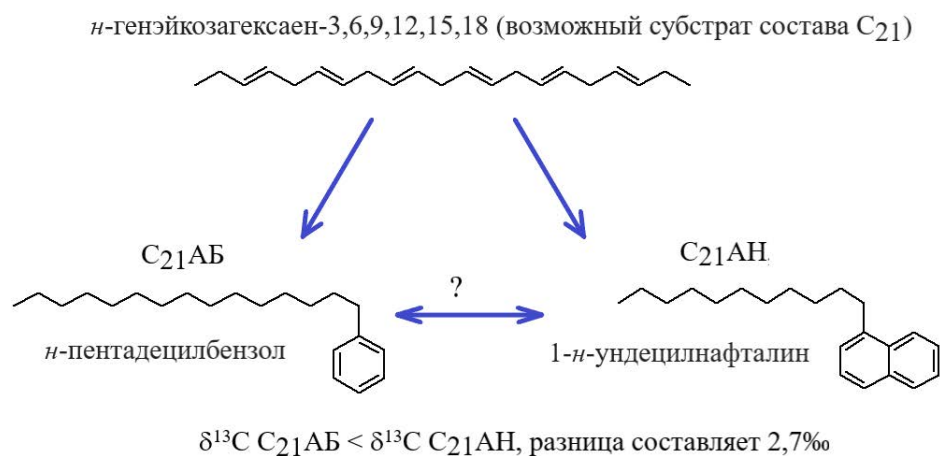


Рисунок 1 – Возможный предшественник и образованные из него ароматические структуры.
Разница значений $\delta^{13}\text{C}$ соответствует расчётной термодинамически обоснованной

Литература

1. Schaeffer P., Bailly L., Motsch E., Adam P. // *Organic Geochemistry*. 2019. V. 136. 103889.
2. Marynowski L., Smolarek J., Bechtel A., Philippe M., Kurkiewicz S., Simoneit B. R. T. // *Organic Geochemistry*. 2013. V. 59. P. 143.
3. Le Métayer P., Grice K., Chow C. N., Caccetta L., Maslen E., Dawson D., Fusetti L. // *Organic Geochemistry*. 2014. V. 72. P. 23.
4. Gilbert A., Yamada K., Yoshida N. // *Organic Geochemistry*. 2013. V. 62. P. 56.
5. Бушнев Д. А., Валяева О. В. // *Вестник Института геологии Коми научного центра Уральского отделения РАН*. 2015. № 10 (250). С. 17.
6. Галимов Э. М. *Изотопы углерода в нефтегазовой геологии*. Москва: Недра, 1973. 384 с.
7. Polyakov V. V., Horita J. // *Chemical Geology*. 2021. V. 559. 119948.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИЗОТОПНЫХ ДАННЫХ ПРИ ПРОВЕДЕНИИ ПРИПОВЕРХНОСТНОЙ ЛИТОГАЗОГЕОХИМИЧЕСКОЙ СЪЕМКИ

Н. Л. Падалко, П. Н. Соболев, А. И. Сурнин, С. И. Гольшев, С. В. Дыхан,
Е. В. Черников, П. Ф. Яворов
АО «СНИИГГиМС», Томский филиал, Россия, Томск

APPLICATION OF ISOTOPIC DATA FOR NEAR-SURFACE GAS GEOCHEMICAL LITHO SURVEY

N. L. Padalko, P. N. Sobolev, A. I. Surnin, S. I. Golyshev, S. V. Dychan,
E. V. Chernikov, P. F. Yavorov
TB AO SNIIGGIMS, Russia, Tomsk
e-mail: padalko@tf-sniiggims.ru

Данная работа является составной частью комплекса региональных работ по выявлению и оценке нефтегазового ресурсного потенциала слабоизученных территорий республики Саха (Якутия).

Технология проведения комплексной приповерхностной литогазогеохимической съемки была отработана и использована ранее сотрудниками СНИИГГиМС на территории Западной и Восточной Сибири (Гольшев С. И., Падалко Н. Л. и др. [1], Соболев П. Н., Дыхан С. В. и др. [2]). В основу её были положены теоретические и практические работы (Галимов Э. М. [3], Старобинец И. В. и др. [4], Гольшев С. И. и др. [5, 6]). Цель геохимического опробования – уточнение геологического строения, выявление и картирование геохимических аномалий, которые связаны с восходящей разгрузкой глубинных флюидов и несут информацию о наличии нефтегазовых УВ скоплений в осадочном чехле.

На территории Синской площади, расположенной в зоне сочленения Вилюйской синеклизы и Алданской антеклизы, выполнялась приповерхностная литогазогеохимическая съемка, с гидро-газогеохимическим контролем поверхностных водотоков, которая комплексировалась с геолого-геофизическими исследованиями. Было отобрано всего 1852 пробы шлама из неглубоких скважин ручного бурения вдоль 18 региональных сейсмических профилей всего 1850 пог. км с шагом 1000 м. После дегазация проб с извлечением газовой смеси (ГВС) были выполнены следующие анализы: 1) хроматографический анализ газов на содержание десорбированных УВ ряда: C₁-C₇ и неуглеводородных газов: N₂, O₂, CO₂, CO, H₂, He; 2) изотопный анализ углерода CO₂, десорбированной из шлама; 3) изотопный анализ углерода и кислорода карбонатной составляющей шлама для проб зон газовых аномалий. При интерпретации результатов предварительно для каждого сейсмического профиля был построен геолого-геофизический разрез, на который нанесены графики: изменения содержания различных компонентов ГВС, изотопного составов CO₂ ($\delta^{13}\text{C}$), изотопного коэффициента для карбонатной составляющей ($K_i = |\delta^{13}\text{C} / \delta^{18}\text{O}|$). Это позволило сопоставить вариации геохимических и изотопных показателей с особенностями строения разреза осадочного чехла.

Для идентификации генезиса компонента ГВС CO₂, десорбируемого из проб шлама, были выбраны следующие изотопные критерии [1, 5, 6]. 1) Значения $\delta^{13}\text{C} \geq -6,0\%$ – магматогенный глубинный источник; 2) интервал вариаций $\delta^{13}\text{C}$ от $-6,0\%$ до $-10,0\%$ – метаморфогенный глубинный источник; 3) диапазон значений $\delta^{13}\text{C}$: от $-10,9\%$ до -16% – значительная доля глубинных газов; 4) интервал $\delta^{13}\text{C}$: от -17% до -21% – углекислота, возможно связанная с залежью УВ; 4) изотопно легкая углекислота $\delta^{13}\text{C} < -24\%$ – преимущественно биохимическое (биогенного) происхождения, (фоновые значения для площади). Корреляция с содержанием компонентов ГВС позволяет на конкретных разрезах уточнить критерии.

Приповерхностное геохимическое поле на территории Синской площади характеризуется повышенной контрастностью вариаций как различных компонентов ГВС, в том числе CO₂, так и широким диапазоном его изотопного состава. Эти контрастные изменения согласуются с особенностями геологического строения района работ, соответственно присутствием CO₂, различного генезиса. На исследованных профилях зафиксирован CO₂ с широким диапазоном значений $\delta^{13}\text{C}$: от $-28,3\%$ до $-4,6\%$.

На различных участках исследованных профилей зафиксированы пробы CO₂ изотопно легкой состава ($\delta^{13}\text{C} < -24\%$), газы (фоновые) преимущественно биохимического происхождения, что подтверждается и химическим составом: высокая доля CH₄, низкое ($\leq 0,00n\%$) содержание ТУ, преобладание непредельных гомологов над предельными.

На других участках профилей около 50 проб CO_2 , обогащены тяжелыми изотопами углерода ($\delta^{13}\text{C}$: от -4,6 до -13,8 ‰), что свидетельствует о его преимущественно глубинном источнике (магматогенном и/или метаморфогенном) и связано с особенностями геологического строения района исследований. Пространственно они приурочены к участкам развития интрузивных образований, даек долеритов среднепалеозойского возраста, оказавших контактное воздействие на карбонатные образования кембрия. Интрузии основного состава имеют глубокие корни, достигающие нижних слоев земной коры и мантии. Все это может обуславливать присутствие в составе мигрирующих к поверхности флюидов и магматогенного CO_2 с очень тяжелым изотопным составом углерода ($\delta^{13}\text{C}$ от -4,6 до -6,0 ‰). В этих пробах наблюдается связь изотопно тяжелого углерода CO_2 с повышенными концентрациями водорода, в т.ч. аномально высоких (до 3,0–5,0 об. %), характерных для районов развития магматических пород основного состава, кимберлитового магматизма.

На отдельных участках разных профилей разрезов зарегистрированы зоны (примерно по 4–6 проб) CO_2 со значениями $\delta^{13}\text{C}$: от -17 ‰ до -21 ‰, которые вероятно связаны с залежью УВ. Эти зоны близки или практически совпадают с зонами УВ-газовых аномалий.

Наличие литохимических аномалий (распространения зон изотопно легких вторичных карбонатов) рассматривается как косвенные показатели залежей нефти и газа [1]. С целью их выявления в этих зонах (или вблизи их) были дополнительно отобраны пробы шлама (всего 102 образца), в которых измерен изотопный состав углерода и кислорода карбонатной составляющей. Для оценки степени вторичных изменений карбонатов ранее нами [1] был введен изотопный критерий: $K_i = |\delta^{13}\text{C} / \delta^{18}\text{O}|$, на практике граничные и фоновые значения K_i зависят от конкретных геологических условий и уточняются для изучаемой территории. Для оценки степени изменения карбонатной составляющей на Синской площади выбраны следующие значения этого критерия: $K_i < 0,34$ – фоновые, без значительных изменений; $0,35 < K_i < 0,45$ – значительные изменения, $K_i \geq 0,45$ – весьма значительные изменения. По значениям K_i была дана оценка перспектив нефтегазонасности участков профилей. Так на границах зафиксированных ранее зон CO_2 с изотопным составом, вероятно связанных с УВ, выделяются зоны распространения вторичных карбонатных составляющих (изотопный критерий $0,35 < K_i \leq 0,45$), что позволяет оценить на профилях границы возможных залежей.

По комплексу геолого-геофизических данных и результатов приповерхностной литогазогеохимической съемки составлена карта прогноза геологических объектов Синской площади, на основании которой выявлены перспективные зоны и объекты потенциального нефтегазонакопления Синской площади (республики Саха).

Работа выполнялась в рамках Государственного Контракта № 0105/16.

Литература

1. Гольшев С. И., Падалко Н. Л., Соболев П. Н., Дыхан С. В., Праздничных М. И., Черников Е. В., Яворов П. Ф., Гачегов В. Г., Семина М. В., Сысолятина Г. А. // Геология и минерально-сырьевые ресурсы Сибири. 2012. № 1с. С. 94.
2. Дыхан С. В., Золотарев А. Л., Соболев П. Н., Хилько А. П., Шиганова О. В. / Тезисы докл. научно-практ., Новосибирск, 2009. С. 129.
3. Галимов Э. М. Изотопы углерода в нефтегазовой геологии. Москва: Недра, 1973. 384 с.
4. Старобинец И. С., Петухов А. В., Зубайраев С. Л., Акимова А. А., Багиров В. И., Барташевич О. В., Барышева С. В., Губин В. А., Дорогокупец Т. И., Зверева О. В., Зорькин Л. М., Исаев В. П., Калина И. С., Комогорова Л. Г., Крылова Т. А., Никуленко Е. Ф., Обжиров А. И., Оборин А. А., Обухова М. В., Пастухов Н. П., Стадник Е. В., Старобинец И. С., Тимофеев Г. И., Щербакова Т. И., Юрин Г. А. Основы теории геохимических полей углеводородных скоплений. Москва: Недра. 1993. 332 с.
5. Гольшев С. И. Избранные труды. Новосибирск, 2010. С. 61.
6. Шакиров Р. Б. Газогеохимические поля окраинных морей Восточной Азии. Москва: ГЕОС, 2018. 341 с.

ТРИАРОМАТИЧЕСКИЕ СТЕРОИДЫ В БИТУМОИДЕ ДОМАНИКОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ РЕКИ ПЫМВАШОР

А. А. Ильченко, Д. А. Бушнев, И. С. Котик

Институт геологии им. Н.П. Юшкина ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

TRIAROMATIC STEROIDS IN BITUMEN FROM THE DOMANIC DEPOSITS OF THE PYMVASHOR RIVER

A. A. Ilchenko, D. A. Bushnev, I. S. Kotik

IC Komi SC UB RAS, Russia, Syktyvkar

e-mail: aaderevesnikova@geo.komisc.ru

Сложность интерпретации органо-геохимических процессов требует комплексных исследований, включающих полный спектр биомаркерных отношений. Ароматические соединения чувствительны к термическим изменениям, почему часто применяются в качестве геохимических параметров. Объектами исследования являлись фракции ароматических углеводородов, выделенные из хлороформных экстрактов пород доманиковых отложений, расположенных в северной части гряды Чернышева (р. Пымвашор) Тимано-Печорского нефтегазоносного бассейна. Геологические характеристики разреза и геохимическая характеристика насыщенных и ароматических углеводородов представлены в работах [1, 2]. В данной работе выполнен разбор триароматических стероидов (ТАС) с целью выявления геохимических корреляций в распределении ТАС и стерановых углеводородов.

Неоднократно сообщалось о генетическом родстве полициклических стеранов, моноароматических стероидов (МАС) и ТАС [3–5]. Хотя точный механизм до конца не изучен, по своей природе предшественник этих углеводородов должен относиться к классу стеролов. Появление ТАС связано с ароматизацией МАС, в ходе которой структура теряет одну метильную группу, а количество атомов углерода метильных заместителей в полициклической части молекулы сокращается на один [5]. Информативность стеранов даёт основания полагать, что распределения МАС и ТАС могут содержать геохимическую информацию о возможных условиях осадконакопления [5]. При анализе масс-хроматограмм по m/z 231 выявлено присутствие гомологической серии ТАС, с короткой (C_{20} , C_{21}) и длинной боковой цепью (C_{26} , C_{27} , C_{28}). Ограничения рутинной ХМС не позволяют разделить эимеры C_{26} 20R и C_{27} 20S, они соэлюируются. В работе [6] авторы предложили методику, с помощью которой можно рассчитать индивидуальный вклад соэлюирующихся эимеров ТАС. Для этого в качестве опорной точки используют соотношения C_{28} 20R и C_{28} 20S, чьи концентрации известны. Рассчитанные, согласно этой методике, соотношения ТАС $C_{26}:C_{27}:C_{28}$ приведены в табл. 1. Ниже представлены две треугольные диаграммы распределения насыщенных и ароматических стерановых углеводородов (рис. 1).

Таблица 1 – Геохимические показатели битумоидов доманиковых отложений (р. Пымвашор), данные ХМС

Параметр	ПШ/4	ПШ/7	ПШ/9	ПШ/12
<i>Триароматические стероиды</i>				
C_{26} , %	10	12	13	12
C_{27} , %	18	16	21	18
C_{28} , %	72	72	66	69
ТА(I)/ТА(I+II)	0,41	0,44	0,57	0,51
Примечание: ТА(I)= $C_{20}+C_{21}$, ТА(II)= $C_{26}+C_{27}+C_{28}$				

Распределение стеранов $C_{27}:C_{28}:C_{29}$ в алифатической фракции не соответствует распределению ТАС $C_{26}:C_{27}:C_{28}$ в ароматической фракции. Совпадение выявлено в доминировании «старших» гомологов – этилхолестана ($\alpha\beta$ C_{29}) и ТАС C_{28} . Содержание двух других гомологов различается – в ароматической фракции ТАС $C_{26} < \text{ТАС } C_{27}$ (что соответствует стеранам C_{27} и C_{28} за вычетом метильной группы), в алифатической $\alpha\beta$ $C_{27} > \alpha\beta$ C_{28} [1]. Предположительно, причина этого расхождения может заключаться в тонкостях механизма ароматизации и/или природе и соотношении исходных стеролов, являющихся биологическими предшественниками ТАС C_{26} и ТАС C_{27} . Другое объяснение может быть скрыто в специфике химических реакций, протекающих в зрелом органическом

веществе (ОВ). Подразумевается, что разрушение алифатического «хвоста» ТАС (за счёт которого происходит накопление ТАС с короткой цепью) сначала протекает у ТАС C_{26} , а позднее у ТАС C_{27} и ТАС C_{28} . Тем не менее, близкое расположение образцов на полях диаграмм подтверждает их родство и принадлежность к единому источнику нефтематеринского вещества.

Исследуемые образцы характеризуются высокой концентрацией ТАС с короткой цепью. Сообщается, что изменения в составе ТАС, связанные с ростом доли ТАС с короткой цепью, наблюдаются в пределах нефтяного окна [5]. Причиной этого является термическая деградация длинной алифатической цепи молекулы стероида. Для исследуемых образцов доля ТАС с короткой цепью составляет 0,41–0,57 (табл. 1). МАС полностью отсутствуют. Эти значения согласуются с полученными ранее результатами оценки катагенетической преобразованности ОВ пород [1].

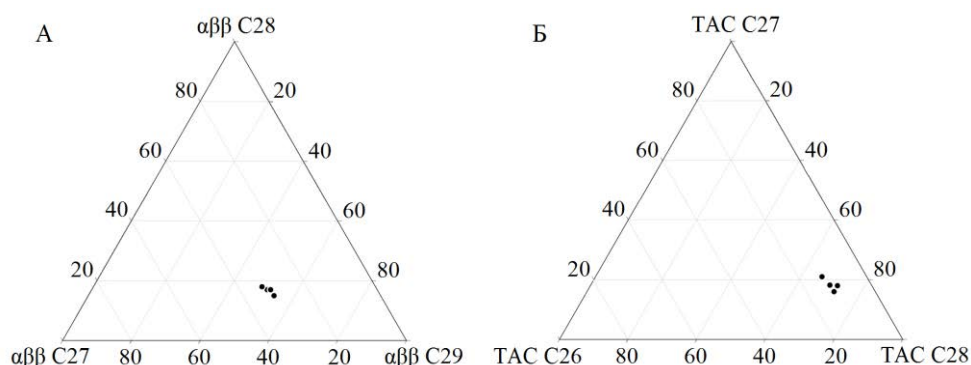


Рисунок 1 – Треугольные диаграммы стерановых углеводородов (m/z 217) – А, ТАС (m/z 231) – Б.

Показано, что распределение ТАС $C_{26}:C_{27}:C_{28}$ можно использовать для построения треугольных диаграмм. Положение полей, отвечающих за принадлежность к тому или иному виду биопродуцентов, для ТАС будет отличаться от полей на диаграмме $\alpha\beta$ стеранов. В битумоидах доманиковых отложений р. Пымвашор выявлено резкое доминирование ТАС C_{28} , что вызывает смещение точек в область характерную для гумусового ОВ. В данном случае вклад гумусового ОВ исключается, поскольку это противоречит условиям осадконакопления в изучаемом районе [1]. Плотное расположение точек на диаграмме показывает их принадлежность к единому источнику ОВ. Значения геохимического параметра зрелости $TA(I)/TA(I+II)$ соответствуют ОВ главной зоны нефтеобразования.

Литература

1. Котик И. С., Валяева О. В., Бушнев Д. А., Журавлев А. В. // Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН. 2019. № 9. С. 10.
2. Kotic I. S., Zhuravlev A. V., Maydl T. V., Bushnev D. A., Smoleva I. V. // *Geologica Acta*. 2021. V. 19.3. P. 1.
3. Riolo J., Hussler G., Albrecht P., Connan J. // *Org. Geochem.* 1986. V. 10. P. 981.
4. Колесников А. Ю., Матвеева И. А., Петров Ал. А. // *Нефтехимия*. 1988. Т. 28. № 3. С. 303.
5. Peters K. E., Walters C. C., Moldowan J. M. *The Biomarker Guide*, second ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2005. 1155 p.
6. Yang F., Wang T., Li M. // *Petroleum Science and Technology*. 2005. V. 33. P. 1794.

УГЛЕВОДОРОДНЫЙ СОСТАВ ЭКСТРАКТА ТОРФА НА СРЕДНЕЙ ВЫЧЕГДЕ

Д. А. Бушнев, Ю. В. Голубева, Н. С. Бурдельная
ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Россия, Сыктывкар

HYDROCARBON COMPOSITION OF THE MIDDLE VYCHEGDA PEAT EXTRACT

D. A. Bushnev, Yu. V. Golubeva, N. S. Burdelnaya
IC Komi SC UB RA, Russia, Syktyvkar
e-mail: boushnev@geo.komisc.ru

Анализ углеводородного состава битумоида торфов создаёт предпосылки для определения основных видов торфообразующей растительности и как следствие установления условий, при которых происходило его формирование. Исследования, связанные с изучением углеводородов-биомаркеров, кислородсодержащих соединений в торфах, активно проводятся томскими коллегами [1, 2]. Использование специфических ароматических углеводородов-биомаркеров в геохимических исследованиях показало, что они могут являться надёжным инструментом в реконструкции палеоэкологических обстановок [3].

Целью исследования являлось изучение изменения углеводородного состава с глубиной торфообразования. Торф был отобран из разреза номер 209, расположенного в среднем течении р. Вычегды, на правом берегу, у д. Черный Яр, в пределах современной подзоны средней тайги. Мощность торфяного слоя составила 1,9 м: в подошве слоя торф темно-коричневого, черного цветов хорошо разложившийся, переходящий вверх по разрезу в среднеразложившийся с растительными остатками и плохоразложившийся, сфагновый, с большим количеством растительных остатков. Для анализа были апробированы слои из верхней и нижней частей торфяной толщи. Битумоид был получен путём экстрагирования высушенного торфа хлороформом в аппарате Сокслета. Битумоид был пропущен через колонку, заполненную силикагелем (Fluka). Для получения алифатической фракции в качестве элюента был использован *n*-гексан, для ароматической фракции – бензол. Полученные фракции анализировались методом хромато-масс-спектрометрии (ХМС). Хромато-масс-спектральный анализ выполнялся на приборе фирмы "Shimadzu QP2010 Ultra".

Анализ алифатической фракции обоих слоёв показал, что в их составе доминируют высокомолекулярные C_{23} – C_{33} *n*-алканы, при этом при переходе от верхнего к нижнему слою максимум смещается от *n*- C_{29} к *n*- C_{27} . Кроме *n*-алканов в составе данной фракции четко идентифицируется пик 18-норабиетана (рис. 1, структура 1), в верхнем слое его концентрация сопоставима с содержанием *n*-алкана C_{29} , то есть максимальна на хроматограмме, построенной по ТИС. С глубиной его содержание резко падает и становится незначительным.

Сопоставление состава ароматических фракций исследуемых слоёв торфов показало незначительные вариации ароматических компонентов в их составе. И в том и другом случае в незначительных концентрациях присутствуют 18-норабиета-8,11,13-триен и ретен (рис. 1, структуры 2 и 3 соответственно). Как известно, данные соединения, а также 18-норабиетан, представляют собой продукты диагенетического преобразования абиетиновой кислоты, присутствующей в составе смол хвойных растений [4], поэтому их наличие в органическом веществе исследуемых торфов может свидетельствовать о вкладе в исходный состав хвойной растительности. Учитывая тот факт, что концентрация 18-норабиетана в верхнем слое существенно выше, можно говорить о большем вкладе голосеменных (хвойных) растений в процесс накопления верхнего слоя торфа, при этом стоит отметить, что органическое вещество обоих слоёв было подвергнуто бактериальной переработкой в равной мере (о чем свидетельствует одинаковый качественный состав всех фракций).

Среди доминирующих компонентов ароматической фракции отмечаются ароматические тритерпеноиды – производные тритерпеноидов высших растений с олеанановым, урсановым и лупановым типом углеродного скелета (рисунок), входящие в состав восков покрытосеменных растений. Идентификация данных соединений производилась по масс-спектрам и сопоставлению с уже имеющимися литературными данными [3]. Максимальная концентрация для обоих слоёв характерна для соединения под

номером 7 на рисунке 1 или пентанор-олеана-1,3,5(10),6,8,11,13,15,17(18)-нонаена состава $C_{25}H_{24}$. В составе верхней части торфяного слоя присутствует соединение 9 со всеми ароматическими циклами, в нижней части слоя данное соединение отсутствует.

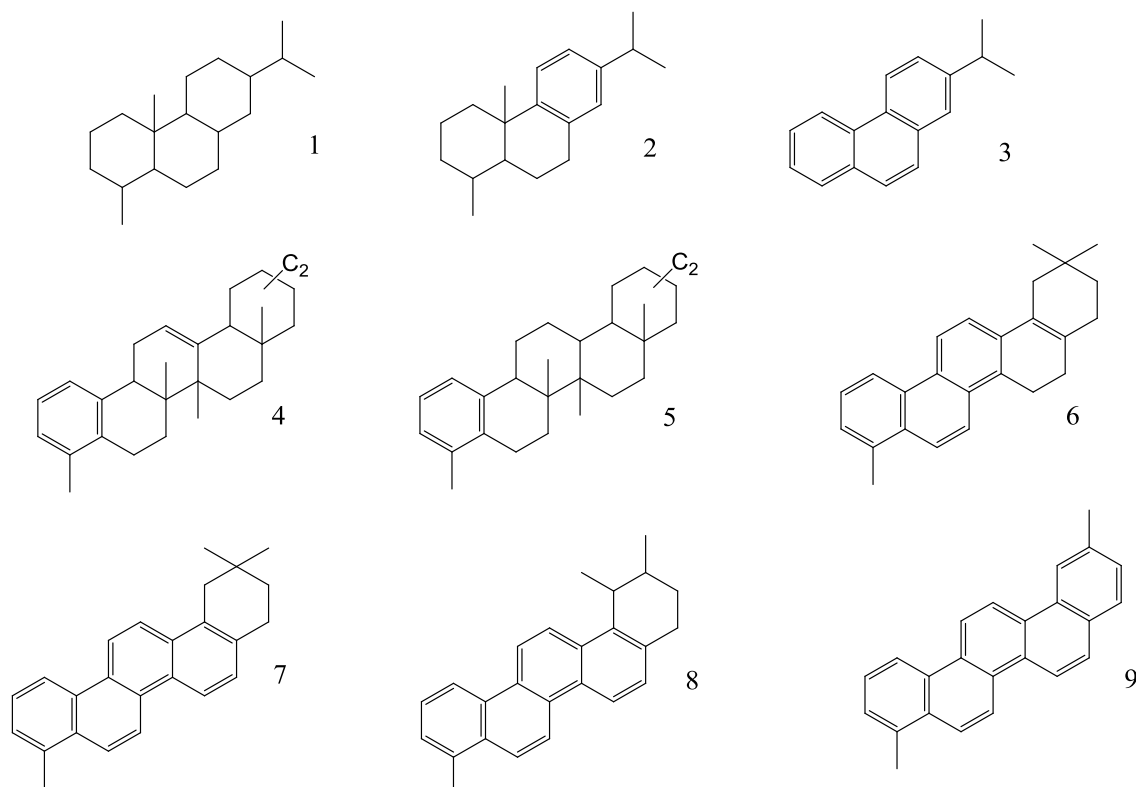


Рисунок 1 – Основные типы структур, идентифицируемые в составе органического вещества исследуемого торфа: 1 – 18-норабиетан, 2 – 18-норабиекта-8,11,13-триен, 3 – ретен, 4 – динор-олеана(урса)-1,3,5(10),13(18)-тетраен, 5 – динор-олеана(урса)-1,3,5(10)-триен, 6 – пентанор-олеана-1,3,5(10),6,8,11,13,17(18)-октаен, 7 – пентанор-олеана-1,3,5(10),6,8,11,13,15,17(18)-нонаен, 8 – пентанор-урса-1,3,5(10),6,8,11,13,15,17(18)-нонаен, 9 – гексанор-олеана-ундекаен

Таким образом, учитывая совокупность полученных данных, можно сделать выводы, что в исследуемом районе процесс торфонакопления протекал в условиях умеренной бактериальной активности, о чём свидетельствует низкая ароматизация 18-норабиетана, и смене видовой растительности, связанной с существенным вкладом хвойных во время накопления верхнего слоя при сохранении определённых видов покрытосеменных растений.

Литература

1. Серебренникова О. В., Прейс Ю. И., Кадычагов П. Б., Гулая Е. В. // Химия твердого топлива. 2010. № 5. С. 40.
2. Дучко М. А. Геохимия биомаркеров в торфах юго-восточной части Западной Сибири : дис. ... канд. геолого-минер. наук. Томск, 2017.
3. Huang X., Xue J., Wang X., Meyers P. A., Huang J., Xie S. // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2013. V. 123. P. 106.
4. Otto A., Simoneit B. R. T. // *Org. Geochem.* 2002. V. 33. No. 11. P. 1241.

**ГЕОХИМИЯ НЕФТЕЙ И КОНДЕНСАТОВ НОВОПОРТОВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ
(ПОЛУОСТРОВ ЯМАЛ, ЗАПАДНАЯ СИБИРЬ)**

А. И. Бурухина, Е. А. Фурсенко

Институт нефтегазовой геологии и геофизики СО РАН, Россия, Новосибирск

**GEOCHEMISTRY OF OILS AND CONDENSATES OF NOVOPORTOVSKOYE FIELD
(YAMAL PENINSULA, WEST SIBERIA)**

A. I. Burukhina, E. A. Fursenko

IPGG SB RAS, Russia, Novosibirsk

e-mail: BurukhinaAI@ipgg.sbras.ru

В рамках данной работы изучены физико-химические свойства, групповой и индивидуальный углеводородный состав низкомолекулярных и высокомолекулярных фракций нефтей и конденсатов, отобранных из залежей Новопортовского месторождения, приуроченных к яронгской и новопортовской (K_1 , 12 проб), малышевской свите (J_2 , 5 проб), а также к отложениям Pz возраста (2 пробы). Информация о распределении УВ-биомаркеров получена методами ГЖХ и ХМС насыщенных фракций нефтей и конденсатов. Распределение легкокипящих УВ (C_3 - C_8) изучено по архивным материалам ИНГГ СО РАН. Целью исследования является проведение геохимической типизации проб коллекции.

В первую очередь, по данным ГЖХ (неразделяемый “нафтовый горб”, расположение на диаграмме Кеннона-Кессоу, завышенные значения показателей Кизо, TAR, n - C_{27} / n - C_{17}) есть основания предполагать воздействие биодеградациии на состав нефтей из залежей яронгской (1 проба), новопортовской (2 пробы) и малышевской свит (1 проба) [1–3]. Влияние процессов микробиальной переработки на состав нефти из залежи малышевской свиты подтверждается низкой пластовой температурой (62 °С) и заниженными значениями показателей по распределению низкомолекулярных УВ: алканы/ цикланы (0,44), n -алканы/ изо-алканы (0,21), n - C_7 / мЦГ (0,04) [4–7].

Кроме того, в соответствии с особенностями УВ состава изученных нефтей и конденсатов, можно предполагать их образование за счет ОВ разного генотипа (рис. 1). Нефти из залежей новопортовской толщи и одна нефть из залежи малышевской свиты, отобранные в южной части месторождения, характеризуются значениями показателей стераны C_{29} /стераны C_{27} (0,68–0,83), I_{TC} (0,39–0,62), пристан/ фитан (1,73–1,85), $\delta^{13}C$ (от -28,4 до -29,0 ‰), характерными для УВ флюидов, образованных за счет ОВ с существенной аквагенной составляющей, накапливавшегося в слабо восстановительных условиях. В соответствии со значениями вышеперечисленных показателей (0,92/ 0,91, 0,82/ 0,83, 2,04/ 2,01, -28,1/ -28,6 ‰, соответственно) аквагенное, более окисленное ОВ внесло существенный вклад в генерацию, в том числе, двух нефтей из залежей новопортовской толщи, отобранных в северной части месторождения [2, 3, 8]. О преимущественно террагенном генотипе ОВ, исходного для остальных проб коллекции свидетельствуют особенности распределения УВ C_7 , а именно, преобладание гексациклических УВ (мЦГ, толуол) над ациклическими (n - C_7 , 2м C_6 , 3м C_6) и пентациклическими (дмЦП), (рис. 1 А, Б), значения генетических параметров алканы/ цикланы (0,44–0,95), \sum ЦП/ \sum ЦГ (0,21–0,46), n - C_7 / мЦГ (0,04–0,42), м-ксилол/ о-ксилол (3,31–4,57), этилбензол/ \sum ксилолов (0,01–0,10) [2–5], а также, для части проб, распределение стеранов разного молекулярного веса (рис. 1 В), значения показателей стераны C_{29} /стераны C_{27} (0,68–0,83), I_{TC} (0,39–0,62), $\delta^{13}C$ (от -26,6 до -28,5 ‰).

В соответствии с катагенетическими показателями по распределению УВ C_3 - C_8 (индексы Томпсона, Юнга) для конденсатов из отложений палеозойского возраста закономерно определяется бо́льшая степень преобразованности исходного ОВ, по сравнению с нефтями из залежей новопортовской и малышевской свит [13, 14]. Для другой части коллекции на основании значений отражательной способности витринита, рассчитанной по распределению ароматических УВ (ФИ, ТАСИ, МФИ-1) можно предполагать для нефтей и конденсатов из залежей новопортовской малышевской свит образование за счет зрелого ОВ со степенью катагенеза на уровне МК₂ (ср. знач. 0,80), для нефти яронгской свиты (ср. знач. 0,76) – на уровне МК₁² [3, 12].

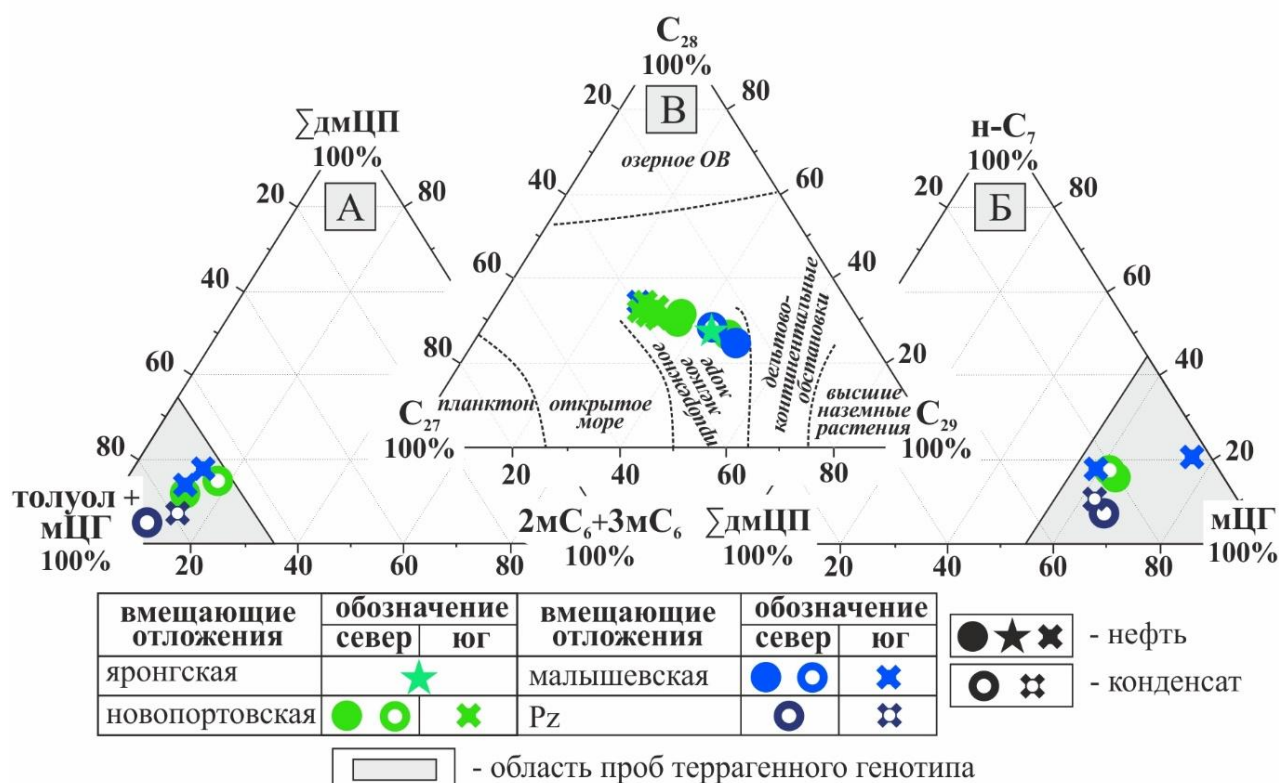


Рисунок 1 – Тригонограммы распределения: УВ состава C_7 (А, Б) по [9–10]; стеранов разного молекулярного веса (В) по [3].

Исследования выполнены при финансовой поддержке проекта РФФ № 22-17-00054.

Литература

1. Connan J., Cassou A. // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1980. V. 44. No. 1. P. 1.
2. Петров, А. А. Углеводороды нефти. Москва: Наука, 1984. 264 с.
3. Peters K. E., Walters C. C., Moldowan J. M. *The biomarker guide*. Second Edition. Cambridge: Cambridge University Press, 2005. 1155 p.
4. Гончаров И. В. Геохимия нефтей Западной Сибири. Москва: Недра, 1987. 181 с.
5. Фурсенко Е. А. Геохимия низкомолекулярных углеводородов нефтей и конденсатов Надым-Тазовского междуречья и северных районов Широкого Приобья (Западная Сибирь). Новосибирск: ИНГГ СО РАН, 2014. 146 с.
6. Фурсенко Е. А., Борисова Л. С. // *Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений*. 2006. № 5-6. С. 44.
7. Изосимова А. Н., Чалая О. Н., Андреев И. Н. // *Геология и геофизика*. 1989. № 1(348). С. 71.
8. Конторович А. Э., Бахтуров С. Ф., Башарин А. К., Беляев С. Ю., Бурштейн Л. М., Конторович А. А., Кринин В. А., Ларичев А. И., Ли Г., Меленевский В. Н., Тимошина И. Д., Фрадкин Г. С., Хоменко А. В. // *Геология и геофизика*. 1999. Т. 40. № 11. С. 1676.
9. Haven ten H. L. Applications and limitations of Mango's light hydrocarbon parameters in petroleum correlation studies // *Org. Geochem*. 1996. V. 24. No. 10/11. P 957
10. Odden W., Patience R. L., Van Graas G. W. // *Org. Geochem*. 1998. V. 28. No. 12. P. 823.
11. Dai J. // *Science in China*. 1992. V. 35. P. 1246.
12. Radke M., Willsch H., Leythaeuser D., Teichmüller M. // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1982. V. 46. No. 10. P. 1831.
13. Tompson K. // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1979. V. 43. No. 5. P. 657
14. Young A., Monadharn P., Schweisberge R. T. // *AAPG Bull*. 1977. V. 61. No. 4. P. 573.

ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА НЕФТЕЗАГРЯЗНЕННЫХ ПОЧВ ХМАО

Д. В. Федоров, И. В. Русских, О. В. Серебренникова

Институт химии нефти СО РАН, Россия, Томск

FEATURES OF THE COMPOSITION OF ORGANIC MATTER OF OIL-CONTAMINATED SOILS OF KMAO

D. V. Fedorov, I. V. Russkikh, O. V. Serebrennikova

IPC SB RAS, Russia, Tomsk

e-mail: denilletti@gmail.com

Рост нефтедобывающей и нефтеперерабатывающей промышленности неизбежно сопровождается разливами нефтепродуктов при добыче и транспортировке нефти, что негативно влияет на окружающую среду. По данным [1] суммарная площадь нарушенных земель в стране в 2020 г. составила 459312,6 га.

Цель работы – оценка состава органического вещества нефтезагрязненных и фоновых почв на территориях Мамонтовского и Петелинского месторождений ХМАО, на которых произошли аварийные разливы нефти в разные годы.

На месторождениях ХМАО в 2020 г. были отобраны по три нефтезагрязненных пробы почвы с глубин 0–10, 10–30, 30–50 см (Мамонтовское – ММ(0–10), ММ(10–30), ММ(30–50) и Петелинское – ПМ(0–10), ПМ(10–30), ПМ(30–50), соответственно) и по 2 фоновых пробы почвы на разных расстояниях от границ разлива нефти: 130 и 210 м (Мамонтовское – ММ(Фон130), ММ(Фон210)), 100 и 200 м (Петелинское – ПМ(Фон100), ПМ(Фон200)). Разлив на Мамонтовском месторождении произошел в июле 2014 г., на Петелинском – в ноябре 2019 г.

Органическое вещество (ОВ) выделено из высушенной почвы (2–5 г) экстракцией 7 %-ным раствором метанола в хлороформе при 65 °С в течение 2 часов. Из ОВ выделяли насыщенные и ароматические углеводороды на хроматографической колонке длиной 400 мм, внутренним диаметром 20 мм. Колонку предварительно заполняли окисью алюминия четвертой степени активности (по Брокману) в весовом соотношении ОВ: Al₂O₃, равном 1:20. Элюирование проводили гексаном [2]. Анализ состава насыщенных и ароматических углеводородов выполняли на хромато-масс-спектрометре DFS фирмы Thermo Scientific (Германия).

Хромато-масс-спектрометрический анализ показал (рис. 1), что состав и содержание насыщенных и ароматических углеводородов нефтезагрязненных почв значительно отличаются от фоновых.

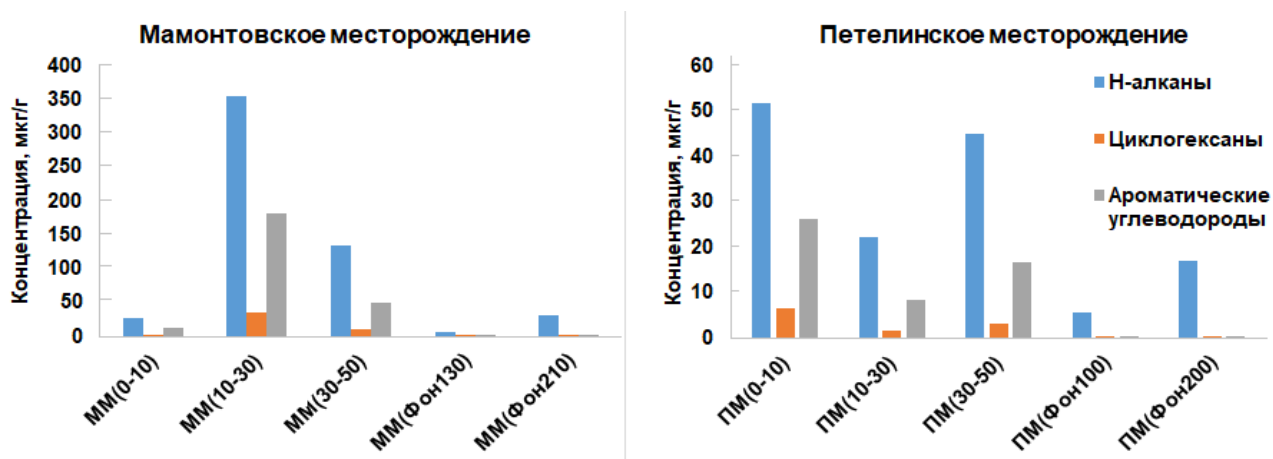


Рисунок 1 – Концентрация насыщенных и ароматических углеводородов в почвах Мамонтовского и Петелинского месторождений

В составе нефтезагрязненных почв преобладают алифатические углеводороды, их содержание варьирует от 61 % до 70 % от всех идентифицированных соединений, с доминированием низкомолекулярных гомологов (C₁₃-C₂₃). Относительное содержание ароматических углеводородов составляет от 25 % до 32 %. Содержание циклогексанов варьирует от 5 % до 8 %. В фоновых образцах основными соединениями являются

алифатические углеводороды, содержание которых составляет 97–98 %, с преобладанием высокомолекулярных гомологов (C_{27} – C_{31}).

Молекулярно-массовое распределение (ММР) *n*-алканов образцов почв показало (рис. 2) значительное преобладание низкомолекулярных гомологов C_{13} – C_{23} на Мамонтовском месторождении. Максимальное содержание *n*-алканов было обнаружено в нефтезагрязненном образце ММ(10–30) с максимумом на C_{16} (39,77 мкг/г). В нефтезагрязненных образцах характер ММР *n*-алканов меняется: кривая распределения становится более сглаженной от пробы ММ(10–30), где визуально было определено, что слой почвы является сильно загрязненным, к пробе ММ(0–10), где уже наблюдаются процессы самовосстановления. В ММР *n*-алканов нефтезагрязненных проб Петелинского месторождения наблюдается значительное преобладание низкомолекулярных гомологов C_{13} – C_{23} . Максимальное содержание низкомолекулярных *n*-алканов было обнаружено в образце ПМ(0-10) с максимумом на C_{16} (5,58 мкг/г). Это, вероятно, связано с тем, что разлившаяся в 2019 году нефть не успела просочиться в более глубокие слои. В образце ПМ(10–30) наибольшая концентрация приходится на C_{19} (2,58 мкг/г), в ПМ (30–50) – C_{18} (4,93 мкг/г). В ММР *n*-алканов фоновых проб двух месторождений максимальное содержание приходится на C_{25} , C_{27} , C_{29} , C_{31} , которые входят в состав высших растений.

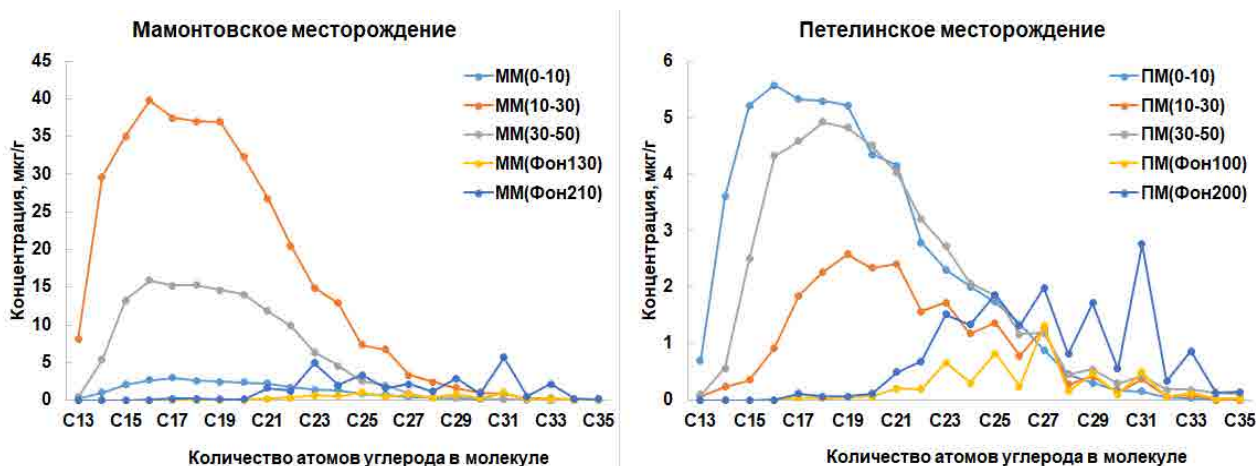


Рисунок 2 – Распределение *n*-алканов

Таким образом, совокупность данных о составе углеводородов нефтезагрязненных почв указывает на значительные различия в их концентрации, что вызвано несколькими причинами: 1) разный состав нефти на нарушенных участках; 2) разная степень загрязнения; 3) даты аварийных разливов нефти на пробных площадках отличаются. Так, после аварийных разливов нефти и нефтепродуктов, суммарное содержание *n*-алканов в образцах, отобранных на Мамонтовском месторождении, увеличивается в 4–49 раз, а на Петелинском месторождении – в 1,5–9 раз, характер их молекулярно-массового распределения меняется. В составе нефтезагрязненных почв месторождений значительную долю составляют ароматические углеводороды, в отличие от фоновых образцов.

Полученные данные представляют научный интерес при изучении геохимических процессов на территории месторождений горючих полезных ископаемых.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (НИОКТР 121031500046-7).

Литература

1. Государственный доклад «О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2020 году. Москва, 2021. 864 с.
2. Серебrenникова О. В., Гулая Е. В., Стрельникова Е. Б., Кадычагов П. Б., Прейс Ю. И., Дучко М. А. // Химия растительного сырья. 2014. № 1. С. 257.

**ГЕОХИМИЯ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ C₅-C₈ НЕФТЕЙ И КОНДЕНСАТОВ
БАЖЕНОВСКОЙ СВИТЫ ЗАПАДНОЙ СИБИРИ**

Е. А. Фурсенко, А. И. Бурухина

Институт нефтегазовой геологии и геофизики СО РАН им. ак. А. А. Трофимука, Россия, Новосибирск

**GEOCHEMISTRY OF LOW-MOLECULAR HYDROCARBONS C₅-C₈ OF THE OILS AND CONDENSATES
FROM BAZHEN FORMATION OF WESTERN SIBERIA**

E. A. Fursenko, A. I. Burukhina

IPGG SB RAS, Russia, Novosibirsk

e-mail: fursenkoea@ipgg.sbras.ru

Баженовская свита остается уникальным объектом геолого-геохимических исследований. Научно-практический интерес к ней не ослабевает, поскольку эта толща считается основной нефтематеринской формацией Западно-Сибирской нефтегазоносной провинции и одновременно содержит значительные ресурсы трудноизвлекаемого углеводородного сырья. Многочисленными исследованиями геохимии органического вещества (ОВ) и нафтидов баженовской свиты показано их генетическое родство, и, как следствие, сингенетичность углеводородных флюидов с вмещающими их залежами. Вместе с тем, в открытых публикациях мало освещены геохимические особенности распределения низкомолекулярных углеводородов (УВ), которые, наряду с традиционными для современной органической геохимии высокомолекулярными УВ-биомаркерами, весьма информативны при реконструкции генезиса и вторичных преобразований нафтидов. Поэтому в представленной работе для выявления геохимических особенностей обобщены архивные материалы ИНГГ СО РАН по составу УВ C₅-C₈ нефтей (39 проб) и конденсатов (2 пробы) из залежей баженовской и тутлеймской свит Западной Сибири. Информация об индивидуальном составе УВ C₅-C₈ (н-алканы, изоалканы, циклопентаны, циклогексаны и легкие арены) получена методом газожидкостной хроматографии нефракционированных проб. Большинство исследованных нефтей отобрано на месторождениях Среднего Приобья (юг Надым-Пурской, север Каймысовской, Фроловская и Среднеобская НГО). Единичные пробы представляют западный (тутлеймская свита; 4 нефти – Красноленинское, Рогожниковское и Среднеазымское месторождения; 1 конденсат – Назымское месторождение) и северный (2 нефти – Уренгойское и Заполярное месторождения; 1 конденсат – Харасавейское месторождение) районы Западной Сибири.

По особенностям в распределении УВ C₅-C₈ исследованные нефти и конденсаты разделились на несколько групп (табл. 1).

Таблица 1 – Геохимические показатели по составу углеводородов C₅-C₈ исследованных нефтей и конденсатов

Генотип нефти/конденсата	Геохимические показатели			
	циклопентаны/циклогексаны	этилбензол/сумма ксилолов	<i>n</i> -гептан/метилциклогексан	<i>m</i> -ксилол/ <i>o</i> -ксилол
Аквагенный (26 проб)	1,41 /(0,71 – 2,89)	0,53 /(0,29 – 0,76)	2,00 /(1,03 – 5,11)	1,37 /(1,03 – 2,07)
Террагенный (8 проб)	0,38 /(0,14 – 0,64)	0,10 /(0,07 – 0,16)	0,52 /(0,24 – 0,83)	3,22 /(2,74 – 3,73)
Смешанный (7 проб)	0,62 /(0,18 – 1,03)	0,26 /(0,14 – 0,35)	1,04 /(0,50 – 1,63)	1,62 /(1,29 – 1,95)
<i>Примечание:</i> среднее значение /(минимум – максимум)				

Показатели фациально-генетического типа, рассчитанные по составу УВ C₅-C₈, подтверждают аквагенный генотип большинства исследованных нефтей (циклопентаны/циклогексаны (> 0,9), *m*-ксилол/*o*-ксилол (< 2,00), *n*-гептан/метилциклогексан (> 1,2), этилбензол/сумма ксилолов (> 0,3)) [1–3], что согласуется с их генетическим родством с аквагенным ОВ баженовской свиты [4]. Нефти аквагенного генотипа Приразломного, Салымского и Северо-Салымского месторождений характеризуются наиболее низкими для этой группы проб соотношениями циклопентаны/циклогексаны (0,73, 0,71, 0,75,

соответственно), что может быть обусловлено их образованием при более жестком термическом воздействии на нефтематеринское ОВ [2, 5]. Нефти преимущественно террагенного генотипа (циклопентаны/ циклогексаны $< 0,7$, м-ксилол/ о-ксилол $> 3,0$, н-гептан/ метилциклогексан – $0,3-0,8$, этилбензол/ сумма ксилолов $< 0,2$) локализованы на севере Западной Сибири (Заполярье, Уренгойское и Харасавейское месторождения), единичные пробы встречаются в Широком Приобье (Верхнесалымское, Вэнгайхинское и Новогоднее месторождения) и к западу от него (Назымское и Средненазымское месторождения). По-видимому, низкотемпературные фракции этих нефтей и конденсатов эмигрировали из нижнесреднеюрских нефтематеринских толщ, обогащенных террагенным ОВ. Смешанный генотип исследованных нефтей из тутлеймских залежей Красноленинского и Рогожниковского месторождений, а также из баженовской свиты Среднехулымского, Тортасинского и Умсейского месторождений может быть обусловлен как их генерацией за счет террагенных примесей в ОВ баженовской свиты и ее возрастных аналогов, которые накапливались на периферии осадочного бассейна, так и при смешении разнотипных флюидов при формировании залежей.

Итак, большинство исследованных нефтей генетически связано с аквагенным ОВ баженовской свиты. Вместе с тем, предполагается, что баженовские нефти и конденсаты, тяготеющие к северным и западным районам Западной Сибири могли формироваться как за счет террагенных примесей в составе ОВ баженовской свиты и ее аналогов, так и при миграции УВ флюидов из нижнесреднеюрских нефтематеринских толщ, обогащенных террагенным ОВ. Кроме того, террагенный генотип единичных нефтей Среднего Приобья позволяет предполагать, что ОВ ниже-среднеюрских отложений могло быть источником нефтей отдельных залежей в баженовской свите этого района.

Работа выполнена при финансовой поддержке научной темы № FWZZ-2022-0011 Государственной программы ФНИ.

Литература

1. Изосимова А. Н., Чалая О. Н. Реликтовые углеводороды в органическом веществе и нефтях Западной Якутии. Новосибирск: Наука, 1989. 124 с.
2. Гончаров И. В. Геохимия нефтей Западной Сибири. Москва: Недра, 1987. 181 с.
3. Фурсенко Е. А. Геохимия низкомолекулярных углеводородов нефтей и конденсатов Надым-Тазовского междуречья и северных районов Широкого Приобья (Западная Сибирь). Новосибирск: ИНГГ СО РАН, 2014. 146 с.
4. Конторович А. Э., Костырева Е. А., Родякин С. В., Сотнич И. С., Ян П. А. // Геология нефти и газа. 2018. № 2. С. 79.
5. Сафонова Г. И. Катагенетические изменения нефтей в залежах. Москва: Недра, 1974. 151 с.

ФЕНИЛАЛКАНЫ В МОРСКИХ НЕФТЯХ ВОСТОЧНОЙ СИБИРИ

А. Р. Ахмедова¹, О. В. Серебренникова², О. В. Шиганова¹¹Сибирский НИИ геологии, геофизики и минерального сырья, Россия, Новосибирск²Институт химии нефти СО РАН, Россия, Томск

PHENYLALKANES IN MARINE OILS OF THE EASTERN SIBERIA

A. R. Akhmedova¹, O. V. Serebrennikova², O. V. Shiganova¹¹AO SNIIGGIMS, Russia, Novosibirsk²IPC SB RAS, Russia, Tomsk

e-mail: ahmedova-sniiggims@yandex.ru

Моноарены в морских нефтях Восточной Сибири представлены алкилбензолами (АБ) с алифатической цепью нормального (н-АБ) и изопреноидного строения (фитанилбензолы), содержащие дополнительно один (метил- (МАБ) или этил- (ЭАБ)) или два (диметил- (ДМАБ)) метильных заместителя. Нефти характеризуются унимодальным распределением АБ с максимум в области C_{13} – C_{17} , и повышенным содержанием н-АБ C_{21} и МАБ C_{22} . В составе моноаренов доминируют МАБ, а АБ и ДМАБ содержатся в близких концентрациях [1–8]. Фенилалканы были определены в единичных пробах среднеботубинского месторождения [4].

Объектами данного исследования были нефти (более 30 проб) основных нефтегазоносных областей Восточной Сибири (Байкитская, Катангская и Непско-Ботубинская) из отложений рифея, венда и кембрия. Методом хромато-масс-спектрометрии идентифицированы фенилалканы (ф-А) состава C_{17} – C_{19} .

На рисунке 1 приведена типичная масс-фрагментограмма АБ по m/z 91, на которой фенилалканы представлены тремя чередующимися гомологическими сериями из пяти пиков с одинаковым значением массы молекулярного иона: C_{17} $m/z=232$, C_{18} $m/z=246$, и C_{19} $m/z=260$.

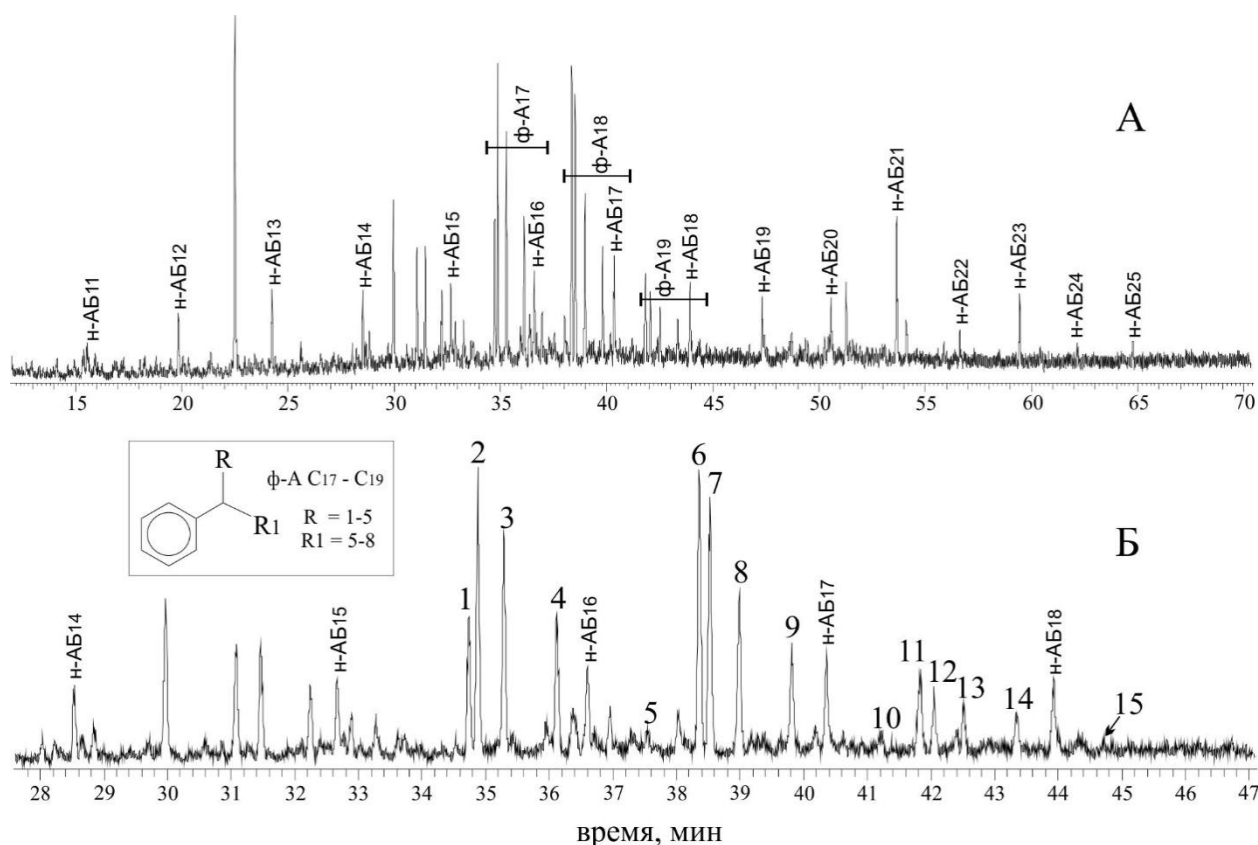


Рисунок 1 – Молекулярно-массовое распределение моноаренов по иону с m/z 91 собинской нефти, скв. 14, интервал отбора 2643–2652 м (венд) (А) и ее участок в области 28–47 мин (Б). Обозначения: н-АБ – алкилбензолы C_{11} – C_{25} с линейным заместителем, ф-А – фенилалканы,

R и R₁ – алкильная цепь с числом атомов углерода 1-5 и 5-8 соответственно. На рис. (Б) цифрами обозначены фенилалканы состава C_{17} – C_{19} : 1, 6, 11 – 2-фенилалканы; 2, 7, 12 – 3-фенилалканы; 3, 8, 13 – 4-фенилалканы; 4, 9, 14 – 5-фенилалканы; 5, 10, 15 – 6-фенилалканы

Генезис фенилалканов однозначно не установлен. Возможно, присутствие таких соединений в нефти обусловлено вкладом в состав исходного органического вещества (ОВ) определенных групп архей, в том числе наземных термофильных форм *Thermoplasma acidophilum* [9–10]. Образование фенилалканов показано на модельных экспериментах в результате взаимодействия первичных спиртов C_{11} – C_{13} с бензолом при участии глинистых минералов в качестве катализатора [11].

Высокое содержание фенилалканов в ОВ пород нижнего мела северо-восточного обрамления Сибирской платформы, (низовье р. Оленек) связано с регрессией морского бассейна и сменой литологического состава осадков, фаунистических и палинологических ассоциаций [12]. Также, высокие концентрации фенилалканов являются отличительной чертой асфальтита Ивановского месторождения, исходное ОВ которого формировалось в морских карбонатах или смешанных карбонатах прибрежно-морских обстановок при сероводородном заражении [13].

В изученных нефтях Восточной Сибири содержание фенилалканов меняется в широком диапазоне от 2 до 27 % относительно суммы моноаренов и не коррелирует с показателями термического преобразования (зрелости) по составу моно- и полиароматических УВ. Возможно, различное содержание фенилалканов связано с переменным составом исходных биопродуцентов и условиями осадконакопления.

Таким образом, присутствие фенилалканов может служить показателем для реконструкций геохимических обстановок формирования исходного ОВ и их последующих преобразований осадков.

Работа выполнена по программе фундаментальных научных исследований государственных академий наук ИХН СО РАН (НИОКТР 121031500046-7).

Литература

1. Остроухов С. Б., Арефьев О. А., Пустильникова С. Д., Петров Ал. А // Нефтехимия. 1983. Т. 23. № 1. С. 20.
2. Остроухов С. Б., Арефьев О. А., Макушина В. М., Забродина М. Н., Петров Ал. А. // Нефтехимия. 1982. Т. 22. № 6. С. 723.
3. Каширцев В. А. Органическая геохимия нефтидов Сибирской платформы. Якутск: ЯФ Изд-ва СО РАН, 2003. 160 с.
4. Петров Ал. А. Углеводороды нефти. Москва: Наука, 1984. 263 с.
5. Иванова И. К., Каширцев В. А. // Геология нефти и газа. 2010. Т. 51. № 11. С. 1539.
6. Иванова И. К. // Нефтегазовое дело. 2008. № 1. URL: http://ogbus.ru/files/ogbus/authors/Ivanova/Ivanova_1.pdf
7. Akhmedova A. R., Serebrennikova O. V., Shiganova O. V. // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. 2010. V. 3. No. 4. P. 329.
8. Ахмедова А. Р., Серебренникова О. В. Шиганова О. В. // Журнал Сибирского федерального университета: Химия. 2018. Т. 2. № 11. С. 230.
9. Ellis L., Langworthy T. A., Winans R. // Organic Geochemistry. 1996. V. 24. No. 1. P. 57.
10. Peters K. E. Walters C. C. Moldowan J. M. The biomarker guide. Second ed. Cambridge University Press, 2005. V. I, II. 1155 p.
11. Williams J. A., Dolcater D. L., Torkelson B. E., Winters J. C. // Organic Geochemistry. 1988. V. 13. No. 1–3. P. 47.
12. Каширцев В. А., Никитенко Б. Л., Пещевицкая Е. Б., Фурсенко Е. А., Шевченко Н. П. // Геология и геофизика. 2020. Т. 61. № 12. С. 1716.
13. Антипенко В. Р., Голубина О. А., Гончаров И. В., Носова С. В. // Нефтехимия. 2007. Т. 47. № 3. С. 172.

**КОРРЕЛЯЦИИ ЗНАЧЕНИЙ ГЕОХИМИЧЕСКИХ ИНДЕКСОВ СОСТАВА ИЗВЛЕКАЕМОЙ НЕФТИ
СО ВРЕМЕНЕМ ЭКСПЛУАТАЦИИ СКВАЖИН**

Ю. А. Муравская, Ю. П. Туров, М. Ю. Гузньева
БУ ВО «Сургутский государственный университет», Россия, Сургут

**CORRELATIONS OF THE VALUES OF GEOCHEMICAL INDICES OF THE COMPOSITION
OF RECOVERED OIL WITH THE WELL OPERATION TIME**

Yu. A. Muravskaya, Yu. P. Turov, M. Yu. Guznyaeva
Surgut State University, Russia, Surgut
e-mail: Julia_Kartyukova@mail.ru

Результаты исследования состава образцов нефти и наблюдаемые закономерности распределения насыщенных, ароматических и изопреноидных углеводородов дают возможность анализа корреляций состава разделенных в пространстве скоплений углеводородов для проведения реконструкций условий формирования месторождений. Это позволяет определять наиболее вероятные очаги генерации углеводородов, а также используется для определения фашиально-генетического типа исходного органического вещества (ОВ), условий его накопления и преобразования на этапах диагенеза и катагенеза [1].

В представленной работе рассмотрены вариации углеводородного состава проб нефти нескольких скважин Угутского месторождения с течением времени, т.е. отобранных на устье одних и тех же скважин через определенные промежутки времени.

Разделение нефти производилось по схеме SARA-анализа с применением люминесцентной спектроскопии для контроля более четкого разделения фракций насыщенных и ароматических веществ. В качестве сорбента использован силикагель, в качестве элюентов – гексан, бензол и спиртобензольная смесь в соотношении 1:3. По результатам анализа насыщенной и ароматической фракций методами газожидкостной хроматографии и хроматомасс-спектрометрии установлен качественный состав и относительные содержания *n*-парафинов, наиболее характеристичных изопреноидных алканов и гопанов (биомаркеров), а также ароматических углеводородов. При этом было показано, что повторяемость (сходимость) результатов определения относительных содержаний исследованных углеводородов не уходит за пределы 5 % отн. [2].

Сопоставление состава образцов было проведено по значениям общепринятых геохимических индексов, рассчитанных по относительным содержаниям парафинов и ароматических углеводородов, и которые можно рассматривать как обобщенные характеристики состава при сопоставлении различных образцов нефти и рассеянного органического вещества пород [3].

Приведены результаты исследования 17 образцов нефти, которые были отобраны на устье продуктивных скважин в период с 2018 по 2021 годы.

Для количественной оценки зависимости изменений состава образцов нефти от времени пробоотбора (и, соответственно, от времени эксплуатации продуктивных скважин), были рассчитаны коэффициенты корреляции r между значениями геохимических индексов и интервалами времени между отборами проб. Интерпретация значимости коэффициентов корреляции проводилась по шкале Чеддока, в соответствии с которой критерию тесноты связи "заметная" соответствуют значения $r \geq 0,5$.

В таблице 1 приведены значения коэффициентов корреляции (превышающие критерий "заметная" по шкале Чеддока одновременно для более чем двух скважин) для некоторых геохимических параметров, рассчитанных по углеводородному составу извлекаемой нефти из образцов трех скважин с условными обозначениями М1, М2 и М3.

Следует отметить широкое разнообразие значений коэффициентов корреляций для разных индексов и скважин. Только для нескольких показателей (Ph/*n*-C18, Pr/Ph и 1MP/9MP) условие $r \geq 0,5$ выполняется для всех трех скважин.

Таблица 1 – Коэффициенты корреляции между значениями геохимических индексов и периодом времени между отборами проб

Индекс	Коэффициенты корреляции r		
	Скважина М1	Скважина М2	Скважина М3
Pr/n-C17	0,42	0,74	0,88
Ph/n-C18	0,53	0,65	0,85
Pr/Ph	0,87	0,70	0,97
Ts/(Ts+Tm)	0,93	0,62	0,26
MNR	0,95	0,99	0,33
TNR(2)	0,94	0,79	0,18
MPI-1	0,01	0,71	0,90
MPR	0,76	0,19	0,81
1MP/9MP	0,89	0,63	0,77
2MP/1MP	0,76	0,19	0,81
MDR	0,79	0,91	0,15
MDR'	0,81	0,90	0,12

Существенно различаются и масштабы изменения разных индексов за время наблюдений, которые достигают 13 % для MDR, 15 % для DNR, 16 % для Pr/Ph, 20 % для TNR(2), 30 % для Pr/n-C17 и 39 % для Ts/(Ts+Tm).

Так как традиционно значения геохимических индексов принято связывать с типами исходного органического вещества и условиями формирования нефтяной системы и конкретных нефтяных месторождений, полученные результаты показывают, что не только геологическая история месторождений в геологическом масштабе времени, но и пренебрежимо малый (по сравнению с геологическим) промежуток времени техногенного этапа истории существования нефтяной системы способен оказывать большое влияние на состав извлекаемой нефти и, следовательно, на значения геохимических индексов. Связать это можно с изменением физико-химических условий в процессе эксплуатации добывающих скважин как в призабойных зонах, так и в более широких масштабах в пределах всего продуктивного горизонта.

Поэтому для оценок геохимической и геологической истории формирования нефти конкретных месторождений следует использовать результаты анализа состава образцов, отобранных на самых начальных этапах эксплуатации месторождений непосредственно после вскрытия нефтеносных горизонтов. При этом следует также учитывать термодинамическую неравновесность нефтяной системы, вследствие которой свойства и состав нефти могут существенно изменяться под влиянием даже небольших вариаций физико-химических характеристик внешней среды.

Литература

1. Хант Дж. Геохимия и геология нефти и газа. Москва: Мир, 1982. 706 с.
2. Туров Ю. П., Лазарев Д. А., Муравская Ю. А., Гузньева М. Ю. // Успехи современного естествознания. 2016. № 9. С. 126.
3. Муравская Ю. А., Туров Ю. П., Гузньева М. Ю. // Деловой журнал Neftegaz.ru. 2020. № 7. С. 40.

НОВОЕ УЧЕНИЕ В НЕФТЕГАЗОВОЙ НАУКЕ И ПРАКТИКЕ XXI ВЕКА

Н. П. Запывалов

*Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН, Россия, Новосибирск***21ST-CENTURY OIL AND GAS INDUSTRY RESEARCH AND PRACTICES:
NEW PETRO-GEOLOGICAL TEACHING**

N. P. Zapivalov

*IPGG SB RAS, Russia, Novosibirsk**e-mail: ZapivalovNP@ipgg.sbras.ru*

XXI век принес человечеству достаточно новых неожиданных событий в различных сферах жизни, в том числе, и в нефтегазовых делах. Не так давно призывали «слезть с нефтяной иглы», но обстоятельства изменились, и сейчас «нефтегазовая игла» пригodiлось и надежно вырывает от многих осложнений в мире.

Накопившиеся к настоящему моменту масштаб рисков, неопределенностей, ошибок и катастроф, связанных с поиском, разведкой и добычей углеводородов, делает необходимым переосмысление основополагающих принципов нефтегазового дела.

Автором предлагается следующая символическая формула для описания этих рисков:

$$P = H + Ч + Г_1 + Г_2 + Г_3 + T_1 + T_2 + Э + К + Ф + П,$$

где H – фундаментальная наука, Ч – человеческий фактор: профессионализм кадров всех уровней, включая менеджмент; Г₁, Г₂, Г₃, – геологическая, геофизическая и географическая информация в полном объеме; T₁, T₂ – техника и технология производственных процессов; Э, К – экологические факторы, катастрофы; Ф – финансовые возможности; П – политические факторы. В зависимости от меняющихся обстоятельств, некоторые из этих факторов могут оказаться определяющими. Каждый из них требует обновленной парадигмы.

Определяющим моментом в нефтяной геологии является динамика состояния флюидопородной системы, зависящая от множества рисков и неопределенностей. Особенно заметно это проявилось в Индии [1]. Вместе с Субир Раха, (президентом крупнейшей нефтяной компании Индии (ONGC)), мы обсуждали эту проблему и пришли к выводу, что образование, миграция и накопление углеводородов могут протекать по бесчисленному множеству вариантов, что приводит к неопределенностям и неизбежному риску в поисково-разведочных работах. Важная роль наук о Земле состоит в том, чтобы снизить эти неопределенности и преобразовать их в плодотворные возможности.

Авторские концепции

После 70 лет учебной, практической и научной работы в нефтяной геологии, разрабатывая основы геофлюидодинамики нефтегазонасыщенных систем, автор пришел к выводам о необходимости разработки новой парадигмы [2].

- Авторская парадигма состоит в том, что залежь нефти является живой флюидопородной системой, состояние и параметры которой способны быстро изменяться в непрерывном режиме под действием природных и техногенных факторов в соответствии с законами спонтанной саморегуляции. Залежь нефти может сформироваться, расформироваться и вновь образоваться.

Запасы нефти и газа могут быстро восполняться либо за счет вновь образующихся углеводородных масс внутри системы, либо за счет дополнительного притока из других частей земной коры.

- Нефтегазонасыщенный пласт (залежь) состоит из двух взаимосвязанных подсистем: породы (минералы) и флюиды (нефть, газ, вода) и представляет собой целостную систему, имеющую свойства фрактальных структур. Фрактальные свойства были изучены на примере Верх-Тарского месторождения (Новосибирская область) с использованием специальных характеристик временных рядов – размерности Хаусдорфа и показателя Херста. В процессе разработки месторождений неоднократно и существенно меняются состав и свойства всех компонентов системы, флюидных и минеральных, в том числе за счет метасоматоза.

- Флюидодинамические системы весьма мобильны и реакционноспособны. В зависимости от провоцирующих воздействий они или стабильны (равновесное состояние),

или возмущены (неравновесное состояние). Возмущенная система обладает всеми признаками неупорядоченности (хаоса).

Активные техногенные воздействия являются, по существу, сильным возмущением квазиравновесной системы и существенно искажают ее природные параметры. Если это возмущение является щадящим, то самоорганизующаяся система выравнивает это неравновесие. Длительное или интенсивное возмущение, значительно превышающее пороговое, уничтожает систему. Как следствие, падает пластовое давление, резко уменьшается дебит, обводняется пласт и изменяется его минералогический состав.

- Установлено, что критический порог возмущения флюидонасыщенной системы определяется величиной депрессии на пласт: $P_{пл} - P_{заб} \leq 5 \div 8 \text{ МПа}$.

- Формула энергетического состояния залежи: $dT/dP = 1/S_v$, где S_v – объемная плотность энтропии (энтальпия).

- Для восстановления энергетического потенциала системы следует использовать реабилитационные циклы [3].

- Сверхинтенсивная (насильственная) выработка легкодоступных запасов нефти (EOR, Enhanced Oil Recovery) при длительном применении приводит к быстрому истощению и разрушению месторождений.

Многие из этих концепций нашли свое отражение в многочисленных публикациях автора в России и за рубежом.

Выводы, предложения. В настоящее время необходимо сосредоточить усилия для добычи остаточной (трудноизвлекаемой) нефти на разрабатываемых или законсервированных месторождениях, в том числе и Западной Сибири, включая вновь образованные объемы углеводородных масс. Количество такой нефти может достигать более 50 % от ранее разведанных запасов. Для извлечения этой нефти предлагается принципиально новый подход – щадящие методы, ориентированные на сохранение месторождения как целостной системы с целью более длительной его разработки (IOR, Improved Oil Recovery) в противоположность сверхинтенсивной коммерческой добычи насильственным методом, разрушающим месторождение как систему (EOR, Enhanced Oil Recovery). На эту тему мной была опубликована статья [4], которая стала очень популярной в рейтинговом международном научном сообществе ResearchGate (9850 прочтений).

- Чрезвычайно важно иметь постоянно действующие исследовательские полигоны на разрабатываемых месторождениях, а также осуществлять регулярный мониторинг на большинстве ранее пробуренных скважинах.

- Особое внимание следует уделить проблеме восполняемости запасов углеводородов на *разрабатываемых и законсервированных* месторождениях.

- Целесообразно применять *реабилитационные циклы* для восстановления энергетического потенциала системы. Должны быть предусмотрены методы и технологии активной реабилитации (как в медицине).

- Углеводородные ресурсы требуется беречь, сохранять и умножать, т.к. они необходимы человечеству на далекую перспективу.

Считаю сейчас назрела необходимость нового взгляда, нового научного мышления, как никогда.

Литература

1. Запивалов Н. П., Павлов Ф. В. Индия – путь к большой нефти, 1955–2005. Новосибирск: Гео, 2005. 208 с.
2. Запивалов Н. П. 90+1 Буклет. Новосибирск: ОИТ ИНГГ СО РАН, 2022. 52 с.
3. Запивалов Н. П. // Новые идеи в геологии нефти и газа – 2015 : сборник трудов Международной научно-практической конференции. Москва: МГУ, 2015. С. 85.
4. Zapivalov N. P. Improved Oil Recovery vs. Enhanced Oil Recovery // Enhanced Oil Recovery: Methods, Economic Benefits and Impacts on the Environment. New-York, 2015. P. 81. URL: https://journalspress.com/LJRCST_Volume19/441_Improved-Oil-Recovery-vs-Enhanced-Oil-Recovery.pdf.

МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ АСФАЛЬТЕНОВ В АСФАЛЬТОСМОЛОПАРАФИНОВЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ И НЕФТЯНЫХ ОТХОДАХ

Д. А. Струк, В. Б. Логвинова, С. В. Суховерхов
Институт химии ДВО РАН, Россия, Владивосток

ASPHALTENE CONTENT DETERMINATION IN ASPHALT-RESIN-PARAFFIN DEPOSITS AND OIL WASTE

D. A. Struk, V. B. Logvinova, S. V. Sukhoverkhov
Institute of Chemistry FEB RAS, Russia, Vladivostok
e-mail: struk@ich.dvo.ru

Асфальтены – это высокомолекулярные органические соединения содержащиеся в сырой нефти, различных отложения и осадках из нефтепромыслового оборудования и нефтяных отходах. При добыче и транспортировке нефти асфальтены могут выпадать из нефти в составе асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО) в любой точке нефтепромысловых систем. Асфальтены являются остаточным продуктом экстракции тяжёлых нефтяных остатков гексаном, образуются при получении битумов в процессе многотоннажного промышленного окисления тяжелых нефтяных остатков. При длительном нагревании битума масла и смолы переходят в асфальтены. Анализ мазутов, гудронов, крекинг-остатков на содержание асфальто-смолистых веществ имеет большое значение при использовании этих нефтепродуктов в качестве сырья для дальнейшей переработки с получением моторных топлив, масла и битумов.

Определение асфальтенов по ГОСТ 11858-66 (нормативный документ отменен), является продолжительным, трудоемким и затратным. По ГОСТ 11858-66 при анализе АСПО и других проб с высоким содержанием смолистых веществ и парафинов, практически невозможно добиться высокой точности и достоверности получаемых результатов.

В ИХ ДВО РАН был разработан простой и эффективный способ определения асфальтенов в нефтепродуктах и отложениях с высоким содержанием парафинов и смол, в частности, в АСПО (рис. 1).

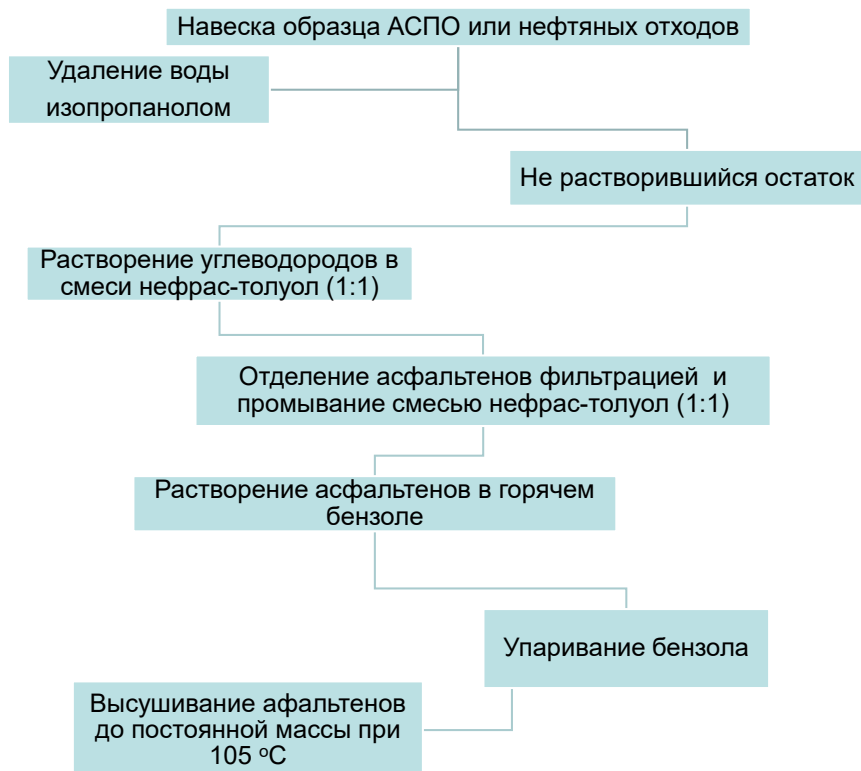


Рисунок 1 – Схема определения содержания асфальтенов в АСПО или нефтяных отходах

Анализ проводится в течение одного рабочего дня, при этом исключается возможность соосаждения с асфальтенами смол и парафинов, что обеспечивает получение более точных и достоверных результатов.

По разработанной методике навеску АСПО массой 2–3 г растворяют в 40–50 мл изопропилового спирта (ИПС), отделяют не растворившийся осадок фильтрацией через бумажный фильтр «синяя лента», промывают ИПС, высушивают при комнатной температуре, затем растворяют его в смеси нефрас-толуол (1:1) при Т:Ж (проба: растворитель) 1:4 и отфильтровывают осадок асфальтенов. Осадок на фильтре промывают упомянутой смесью нефрас-толуол до прозрачности промывающего раствора, а затем смывают асфальтены горячим бензолом в предварительно подготовленную и взвешенную колбу. Содержимое колбы упаривают досуха и высушивают в сушильном шкафу при 105 °С до постоянного веса.

Относительное содержание асфальтенов A рассчитают по формуле (1):

$$A = \frac{m_1}{m_2} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где m_1 – вес асфальтенов, г; m_2 – вес исходной пробы, г.

Точность и достоверность результатов предлагаемого способа была проверена на образцах АСПО из системы морских подводных нефтепроводов проекта «Сахалин-2» (табл. 1). На разработанную методику подана заявка на патент.

Таблица 1 – Содержание асфальтенов в АСПО

№ п/п	Содержание асфальтенов в пробе, %				Воспроизводимость от среднего значения, R, %	Погрешность, Δ , %
	X_1	X_2	$X_{cp.}$	X_1-X_2		
АСПО 1						
1	0,42	0,35	0,39	0,07	17,9	0,049
2	0,24	0,30	0,27	0,06	22,2	0,042
3	0,32	0,38	0,35	0,06	17,1	0,042
4	0,32	0,28	0,30	0,04	13,3	0,028
5	0,44	0,36	0,40	0,08	20,0	0,057
Среднее значение			0,34	0,064	18,8	0,045
Результат			0,34 ± 0,05		19,9	
АСПО 2						
1	0,78	0,68	0,73	0,10	13,7	0,10
2	1,00	0,86	0,93	0,14	15,1	0,11
3	0,86	0,78	0,82	0,08	9,8	0,06
4	0,81	0,75	0,78	0,06	7,7	0,05
5	0,76	0,64	0,70	0,12	17,1	0,12
Среднее значение			0,80	0,10	12,7	0,09
Результат			0,80±0,09		15,2	
АСПО 3						
1	1,68	1,52	1,60	0,16	10,0	0,11
2	1,72	1,84	1,78	0,12	6,74	0,09
3	1,82	1,66	1,74	0,16	9,2	0,11
4	1,80	1,56	1,68	0,24	11,90	0,14
5	1,80	1,60	1,70	0,20	11,80	0,14
Среднее значение			1,70	0,176	9,93	0,12
Результат			1,70 ± 0,12		10,0	

Работа выполнена по программе фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2021–2023 годы № FWFN(0205)-2022-0002.

ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ АСФАЛЬТЕНОВЫХ КОМПОНЕНТОВ ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЕЙ

Е. Ю. Коваленко, В. Д. Огородников, С. А. Перевезенцев
Институт химии нефти СО РАН, Россия, Томск

FEATURES OF THE COMPOSITION AND STRUCTURE OF ASPHALTEN COMPONENTS OF HEAVY OILS

E. Yu. Kovalenko, V. D. Ogorodnikov, S. A. Perevezentsev
IPC SB RAS, Russia, Tomsk
e-mail: kovalenko@ipc.tsc.ru

Острая необходимость в повышении степени рационального использования тяжелого нефтяного сырья, богатого смолисто-асфальтеновыми веществами и гетероатомными компонентами, стимулирует рост исследований в области химии высокомолекулярных соединений нефти, в частности асфальтенов. Асфальтены считаются сложнейшими по составу и строению высокомолекулярными компонентами нефтяной системы. Они имеют повышенные значения средней молекулярной массы и пониженное атомное соотношение Н/С, а склонность к самоассоциации не позволяет выделить и изучить их отдельные молекулы. Разделение асфальтеновых компонентов на фракции, поддающиеся анализу, возможно с использованием экстракции различными наборами растворителей, молекулярной перегонки, жидкостно-адсорбционной, гель-фильтрационной и ионообменной хроматографии, осаждения газообразным HCl и других методов.

В предлагаемой работе разделение асфальтенов (А) осуществляли методом экстракционно-осадительного фракционирования [1], в результате которого получены фракции асфальтенов, различающиеся по молекулярной массе (табл. 1). Для исследования макроорганизации молекул асфальтенов и их фракций применяли метод структурно-группового анализа (СГА) [2] и рентгенодифракционный фазовый анализ (РФА) [3]. СГА позволяет оценить общие размеры и степень ароматичности молекул асфальтенов, определить число ароматических и нафтеновых колец в их нафтеноароматической системе и среднее число атомов углерода в боковых алкильных заместителях. С помощью РФА можно получить информацию о геометрических размерах и количественном содержании квазикристаллических пачечных образований в макромолекулах асфальтенов.

Объекты исследования – асфальтены, выделенные из тяжелых нефтей месторождений Ашальчинское ($\rho=978,0 \text{ кг/м}^3$, I), Усинское ($\rho=972,0 \text{ кг/м}^3$, II), Нурлатское ($\rho=964,0 \text{ кг/м}^3$, III). Для сравнения выбрана легкая нефть Крапивинского месторождения ($\rho=867,0 \text{ кг/м}^3$, IV).

В результате сравнительного изучения состава и структуры асфальтеновых веществ тяжелых и легкой нефти показано, что:

- в ряду тяжелых нефтей Ашальчинского, Усинского и Нурлатского месторождений средняя молекулярная масса асфальтенов снижается (ММ), меньше становятся общие размеры их усредненных молекул (С). Это связано со снижением в их составе количества структурных блоков (m_a), которые становятся более компактными за счет снижения общего числа колец (K_o^*) в нафтеноароматической системе, главным образом, нафтеновых (K_n^*). При этом возрастает число атомов углерода в парафиновых фрагментах структурных блоков их усредненных молекул (C_n^*);

- по сравнению с асфальтенами легкой нефти, асфальтены тяжелых нефтей имеют более высокие значения средних молекулярных масс и большие общие размеры средних молекул, обусловленные повышенным содержанием ароматических циклов (K_a^*) в их нафтеноароматической системе;

- по данным РФА (табл. 2) макромолекулы асфальтенов тяжелых нефтей представляют собой хорошо упорядоченную слоистую структуру, состоящую из трех – пяти слоев (М), в основе которых может находиться до пяти ароматических колец (N_a). Большее количество слоев (М), больший размер диаметра слоя (L_a) и большее количество бензольных колец (N_a) в основе макромолекулы асфальтенов легкой нефти способствуют разупорядочению их слоистой структуры, в результате чего увеличивается доля аморфного углерода и

Таблица 1 – Значения структурных параметров асфальтенов

Образец	Доля в нефти,		ММ, а.е.м.	Параметры								
	% мас.	% отн.		С	m_a	K_0^*	K_a^*	K_H^*	C^*	C_H^*	C_a^*	C_γ^*
А I	6,40		1655	111,04	3,35	9,39	3,37	6,02	33,13	1,59	5,57	1,59
ВМА I	6,02	94,1	1700	113,58	3,07	9,39	3,40	5,99	37,05	3,62	3,70	3,62
НМА I	0,20	3,1	1000	65,10	2,07	7,98	2,73	5,25	31,44	2,90	3,70	2,90
МА I	0,18	2,8	910	57,73	1,96	5,93	2,64	3,29	29,41	5,90	3,57	2,83
А II	7,60		1405	93,57	2,93	8,69	3,24	5,45	31,96	1,69	5,02	1,69
ВМА II	7,00	92,2	1500	98,65	3,21	7,45	3,47	3,98	30,72	1,48	4,70	1,48
НМА II	0,32	3,4	770	47,01	1,95	3,54	2,66	0,87	24,02	10,11	3,81	1,46
МА II	0,28	3,4	700	44,93	1,83	5,63	2,43	3,19	24,55	1,55	4,48	1,28
А III	11,09		1226	81,28	2,61	6,54	3,07	3,47	31,17	5,32	4,84	1,83
ВМА III	10,54	95,0	1247	82,81	2,72	6,77	3,15	3,62	30,40	3,54	4,88	1,62
НМА III	0,54	4,9	826	52,44	2,13	4,50	2,76	1,75	24,60	6,83	4,66	1,34
МА III	0,01	0,09	688	44,32	1,69	3,24	2,27	0,97	26,18	13,38	4,27	2,09
А IV	2,6		940	65,46	3,00	6,26	1,61	4,66	21,78	1,05	3,53	1,05
ВМА IV	2,26	87,1	1009	71,84	2,04	11,37	2,69	8,67	35,22	2,60	3,47	2,60
НМА IV	0,14	5,4	550	37,84	1,46	7,80	1,99	5,81	25,71	2,09	2,95	2,09
МА IV	0,17	6,7	500	35,02	1,78	6,46	0,91	5,56	19,64	1,11	3,18	1,11

макромолекулы асфальтенов легкой нефти имеют более рыхлую структуру. По значению показателей, отражающих рассчитанное межслоевое (d_m) и межцепочечное расстояние (d_γ), макромолекулы асфальтенов тяжелых и легкой нефтей практически не различаются;

– в составе асфальтенов тяжелых и легких нефтей присутствуют высоко– (ВМА) и низкомолекулярные асфальтены (НМА) и соединения, адсорбируемые и/или окклюдируемые молекулами асфальтеновых компонентов – мальтены (МА). Основной вклад в состав асфальтеновых компонентов вносят высокомолекулярные компоненты. Для легкой нефти характерна более высокая доля фракций НМА и МА;

– общие размеры усредненных молекул асфальтеновых фракций, как тяжелых, так и легкой нефти, уменьшаются в ряду ВМА – НМА – МА. Это происходит за счет снижения вклада в их структуру атомов углерода в ароматических и нафтеновых фрагментах. Так же в этом ряду уменьшаются содержание и общая цикличность структурных блоков в усредненных молекулах асфальтеновых фракций.

Таблица 2 – Параметры макроструктуры асфальтенов по данным рентгенофазового анализа

Образец	Показатели						
	$d_m, \text{Å}$	$d_\gamma, \text{Å}$	$L_c, \text{Å}$	M	$L_a, \text{Å}$	N_a	$f \dots$
А I	3,61	4,64	14,37	4,98	12,64	4,74	0,29
А II	4,03	5,30	11,16	3,77	8,46	3,17	0,71
А III	3,65	4,63	12,47	4,42	10,61	3,98	0,54
А IV	3,58	4,51	20,20	6,64	20,36	7,63	0,10

Литература

1. Peng P., Morales-Izquierdo A., Hogg A., Strausz O. P. // Energy Fuels. 1997. V. 11. No. 5. P. 1171.
2. Головкин А. К., Камьянов В. Ф., Огородников В. Д. // Геология и геофизика. 2012. Т. 53. № 12. С. 1786.
3. Камьянов В. Ф., Бодрая Н. В., Сивирин П. П., Унгер Ф. Г., Филимонова Т. А., Чернявский В. Н. // Нефтехимия. 1989. Т. 29. № 1. С. 3.

**ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА РАССЕЯННОГО ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ПОРОД
РАЗВЕДОЧНОЙ ПЛОЩАДИ ВОСТОЧНОЙ СИБИРИ**

Н. А. Красноярова, О. В. Серебренникова, П. Б. Кадычагов
Институт химии нефти СО РАН, Россия, Томск

**INVESTIGATION OF THE COMPOSITION OF DISPERSED ORGANIC MATTER IN ROCKS
IN THE EXPLORATION AREA OF EASTERN SIBERIA**

N. A. Krasnoyarova, O. V. Serebrennikova, P. B. Kadychagov
IPC SB RAS, Russia, Tomsk
e-mail: natalex@ipc.tsc.ru

На территории центральной части Сибирской платформы в пределах Лено-Тунгусской нефтегазодобывающей провинции (НГП) в отложениях верхнего протерозоя (венд, рифей) и нижнего кембрия открыто свыше 40 месторождений углеводородов, многие из которых (Юрубчено-Тохомское, Собинское, Верхнечонское, Талаканское и др.) по запасам относятся к двум категориям: гигантские и крупные. Нефти из этих отложений являются древнейшими на Земле, возраст нефтесодержащих толщ варьирует от 509 до 1100 млн лет. Возраст вмещающих отложение – кембрий-венд (палеозой-протерозой). Расширение существующей территории добычи в пределах Непско-Ботуобинской антеклизы возможно за счет бурения на востоке параметрических скважин перспективных рифейских отложений Алдано-Майской впадины (Алданская антеклиза).

Нами было проведено исследование рассеянного органического вещества пород разведочной площади Усть-Майская, пробуренной на северо-восточном склоне Майского поднятия на востоке Северо-Алданской НГО.

Изучение состава рассеянного в породах органического вещества (ОВ) проведено для керна рифейского возраста, поднятого с глубины 2868,73–3057,68 м. Органические компоненты пород выделяли экстракцией раствором 7 % метанола в хлороформе при 60 °С [1]. Углеводороды (УВ) концентрировали методом жидкостной адсорбционной хроматографии на оксиде алюминия IV степени активности, используя в качестве элюента гексан. Молекулярный состав органических соединений исследовали методом ГХ-МС и электронной спектроскопии по методикам, подробно представленным в [2–3]. Получена совокупность данных о присутствующих в изученных образцах распределение и состава металлопорфиринов, дибензотиофенов, алканов, моно-, би-, три-, тетра- и пентациклических аренов, би-, три-, тетра- и пентацикланов, тетрациклических нафеноароматических УВ.

Содержание битуминозных компонентов в породах варьирует от 0,03 до 0,42 %. Ванадилпорфирины не обнаружены, в отдельных образцах присутствуют следовые количества никелевых комплексов порфиринов, а перилен – только в алевролите с одной глубины. В породах всего разреза обнаружены дибензотиофены.

По данным ГХ-МС доля алканов в составе идентифицированных УВ меняется по разрезу от 17,49 до 61,89 %. Среди ароматических соединений преобладают нафталины. Среди тетрациклических аренов не обнаружены голоядерные флуорантен и пирен, а присутствуют хризен и их метил- и диметил- производные. В составе УВ отсутствуют алкил- и триметилалкилбензолы, три- и тетрациклические терпаны, гопаны представлены отдельными гомологами не во всех образцах разреза. Отсутствуют также секогопаны, сесквитерпаны, диастераны, регулярные, три- и моноароматические стераны. По всему разрезу обнаружен сквален (m/z 69), а ретен, кадален и симонеллит (m/z 198, 234, 252) отсутствуют. Дибензотиофены представлены метил-, диметил-, триметил- и тетразамещенными гомологами.

Согласно литературным данным с увеличением степени термической преобразованности ОВ отмечается возрастание расчетной отражательной способности витринита (Rc), соотношение изомеров C₂₇ гопанов (Ts/Tm), отношение три- к моноароматическим стеранам (TAS/MAS), коэффициент нечетности (CPI) стремится к единице. В зрелом ОВ величина отношения S/R изомеров гопанов C₃₂ – H₃₂ (S/R) больше 1, отсутствуют биологические (β) изомеры гопанов, нафеноароматические трициклические структуры (симонеллит) и сквален.

Значения всех этих отношений для битуминозных компонентов пород исследованного разреза приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Параметры термического преобразования УВ битуминозных компонентов пород

Глубина, м	2868,73	3020,11	3042,91	3057,68
Rc	0,79	0,81	0,81	0,82
H ₃₂ (S/R)	0,00	1,74	0	0
H ₃₁ (S/R)	1,38	1,95	0	0
Ts/Tm	2,21	1,47	0,00	1,50
Сквален, % отн.	0,08	0,44	0,06	0,08
CPI	1,25	1,39	1,32	1,37
Примечание: здесь и далее Rc – расчетная отражательная способность витринита; H – гопаны; S и R – стереоизомеры H; T _s , T _m – триснор-H; CPI – коэффициент нечетности				

Расчетная отражательная способность витринита указывает на близость пород разреза по этому параметру и соответствию их стадии катагенеза МК₂ – главной зоне нефтеобразования. Значение параметров Ts/Tm, H₃₂ (S/R), H₃₁ (S/R), CPI по глубине также меняется незначительно, свидетельствуя о близости их термического преобразования на исследуемых глубинах. В то же время, наличие сквалена и высокое содержание эфиров карбоновых кислот свидетельствует о возможном загрязнении кернов современным осадочным материалом.

Оценка условий осадконакопления и типа ОВ для битуминозных компонентов пород исследованного разреза приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Генетические параметры УВ битуминозных компонентов пород

Глубина, м	2868,73	3020,11	3042,91	3057,68
П/Ф	0,83	0,96	1,22	1,00
П/нС ₁₇	0,28	0,29	0,24	0,19
Ф/нС ₁₈	0,33	0,29	0,23	0,20
нС ₁₇ /нС ₂₇	1,84	4,31	3,23	2,61
VO-P	отс.	отс.	отс.	отс.
Ni-P	следы	следы	отс.	отс.
Перилен	отс.	9	отс.	отс.
H ₂₉ /H ₃₀	0,55	0,76	0,00	0,79
H ₃₁ /H _(31+...35)	1,00	0,65	0,00	0,00
Примечание: здесь и далее П – пристан, Ф – фитан; нС – алкан нормального строения; VO-P и Ni-P – металлопорфирины				

Значения отношения П/Ф меняется в диапазоне от 0,83 до 1,63, что указывает на восстановительные и субокислительные условия, существовавшие в бассейне седиментации, а также на существенный вклад в исходное ОВ как наземной растительности, так и фитопланктона. Присутствие никелевых комплексов порфирина и перилена на глубине 3020 метров свидетельствуют о мелководности бассейна седиментации и близости береговой линии в период накопления этого слоя осадков.

Таким образом, проведенные исследования Усть-Майской параметрической скважины не опровергли высокие нефтегазоперспективы региона, в котором расположен объект.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (НИОКТР 121031500046-7).

Литература

1. Organic geochemistry. Standard analytic procedure requirements and reporting guide. Statoil. 1988. 35 p.
2. Saltymakova D., Krasnoyarova N., Serebrennikova O. // Journal of Petroleum Science and Engineering. 2017. V. 154. P. 91.
3. Chirkova D. Yu., Krasnoyarova N. A., Serebrennikova O. V. // Petroleum Chemistry. 2017. V. 57. No. 1. P. 54.

УГЛЕВОДОРОДНЫЙ СОСТАВ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ ВОСТОЧНОЙ СИБИРИ

И. С. Король, Д. И. Чуйкина

Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН Томский филиал, Россия, Томск

HYDROCARBON COMPOSITION OF OIL SHALE EASTERN SIBERIA

I. S. Korol, D. I. Chuikina

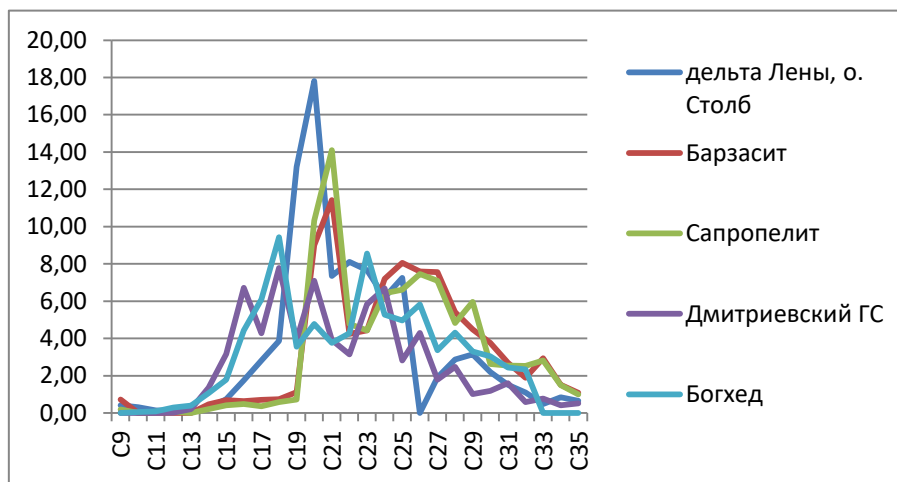
TD of IPGG SB RAS, Russia, Tomsk

e-mail: irinakorol@yandex.ru

Горючие сланцы (ГС), как альтернативные источники минерального сырья в настоящее время должны рассматриваться с позиций не только современных, но и будущих достижений в области техники, технологии добычи и переработки [1].

Методами газовой хроматографии, двойной хромато-масс-спектрометрии и ИК-спектроскопии было проведено комплексное исследование растворенного органического вещества ГС Сибирского региона: Кемеровская область, п. Дмитриевка (Дмитриевский); Кемеровская область, п. Барзас (барзасит); Иркутская область, п. Будагово (сапропелит); богхед отобранный на месторождении Таймыльское р. Оленек; остров Столб, дельта р. Лена. Изучаемые сланцы характеризуются различным возрастом образования, глубиной, толщиной и мощностью залегания пластов.

Газо-хроматографический анализ образцов масел, выделенных из хлороформенного битумоида горючих сланцев установил гомологический ряд *n*-алканов с числом атомов углерода от 12 до 36. Максимум в молекулярно-массовом распределении (ММР) приходится на *n*-алканы с числом атомов C₂₀-C₂₁ (рис. 1). Суммарное содержание низкомолекулярных (НМ) (*n*-C₁₁-*n*-C₂₀) углеводородов и высокомолекулярных (ВМ) (*n*-C₂₁-*n*-C₃₆) *n*-алканов приблизительно равное и колеблется в пределах от 47 до 63 % отн. для изучаемых образцов. Доля *n*-алканов составляет от 71,6 % отн. для Дмитриевского сланца и до 92,7 % для сланца остров Столб дельта р. Лена.

Рисунок 1 – Распределение *n*-алканов в горючих сланцах

Больше информации о составе масляной фракции было получено с использованием метода ГХ-ГХ-МС. Полученные результаты приведены на рисунке 2. Результаты анализа масляной фракции битумоида свидетельствуют о том, что в составе присутствует широкий спектр алифатических, нафтеновых (сумма стеранов, гопанов, циклоалканов), ароматических УВ (сумма моно-, три- и полиароматических УВ), а также соединений, содержащих гетероатомы (сумма бензо- и дибензотиофенов, бензонафтофенов, карбазолов). Основное содержание для всех образцов приходится на полиароматические УВ, за исключение образца ГС, отобранного в дельте р. Лена. Для этого образца отмечено высокое содержание алканов.

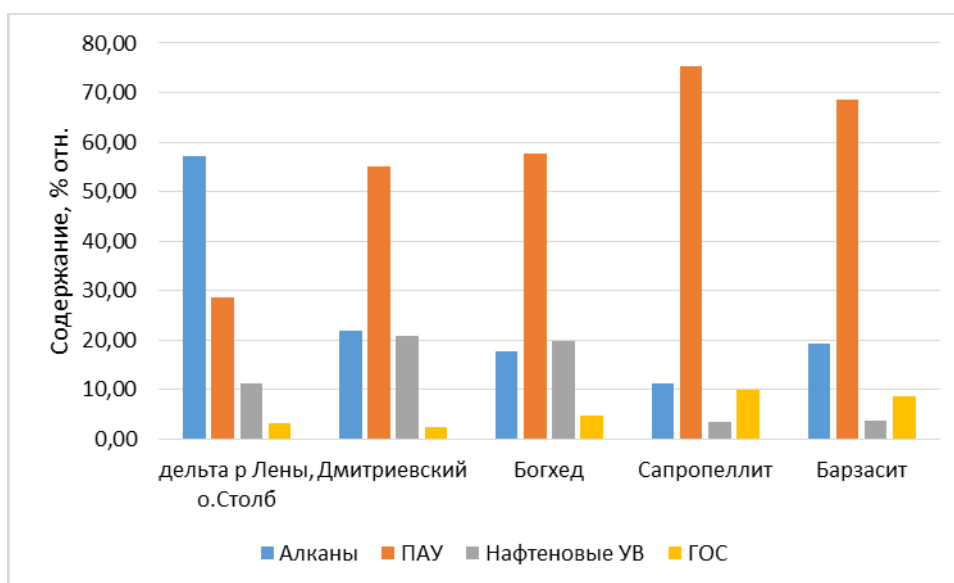


Рисунок 2 – Содержание различных классов соединений на сумму всех идентифицированных УВ (% отн.)

Одним из эффективных методов, применяющихся в органической геохимии наряду с газо-жидкостной хроматографией и хромато-масс-спектрометрией является инфракрасная спектроскопия. Важным преимуществом этого метода является то, что он позволяет получить информацию о структурно-групповом составе компонентов ОВ [2]. Результаты по изучению состава масляной фракции представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Спектральные характеристики масляной фракций хлороформенных битумоидов, выделенных из образцов ГС

Коэффициент	Дельта р. Лена, о. Столб	Дмитриевский	Богхед	Сапропеллит	Барзасит
$C_1 = D_{975}/D_{725}$	0,47	1,36	1,00	0,65	0,72
$C_2 = D_{1610}/D_{1465}$	0,28	0,43	1,80	0,29	0,34
$C_3 = D_{725}/D_{1465}$	0,51	0,44	0,22	0,26	0,25
$C_4 = D_{1030}/D_{1465}$	0,47	0,38	0,36	0,22	0,24
$C_5 = D_{1710}/D_{1465}$	3,14	0,42	0,43	0,28	0,36

Примечание: Условное соотношение нафтеновых и парафиновых структур D_{975}/D_{725} , Условное соотношение ароматических структур D_{1610}/D_{1465} , Условное содержание парафиновых структур D_{725}/D_{1465} , Условное содержание -S=O групп D_{1030}/D_{1465} , Условное содержание -C=O групп D_{1710}/D_{1465}

В ИК-спектрах наиболее ярко проявляются полосы ароматических, кислородсодержащих структурных фрагментов, а также сульфоксидов. Значения рассчитанных коэффициентов согласуются с данными, полученными методом ГХ-ГХ-МС.

Полученные результаты расширяют представления о составе растворенного ОВ горючих сланцев и позволяют рекомендовать дальнейшее проведение исследовательских работ по решению технологического использования такого природного сырья.

Литература

1. Голицын М. В., Прокофьева Л. М. Горючие сланцы – альтернатива нефти : учебное пособие. Москва: Знание, 1990. 48 с.
2. Стеванович Е., Ракитин А. Р., Стоянович К. // Нефтехимия. 2021. Т. 61. № 5. С. 620.

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГЕНЕТИЧЕСКОГО ТИПА И ЗРЕЛОСТИ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА
ПО ДАННЫМ ИЗУЧЕНИЯ КЕРОГЕНА МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ
И ПИРОЛИЗА ROCK-EVAL**

Л. С. Борисова

Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А. В. Трофимука РАН, Россия, Новосибирск

**ETERMINATION OF THE GENETIC TYPE AND MATURITY OF ORGANIC MATTER
ACCORDING TO THE STUDY OF KEROGEN BY IR SPECTROSCOPY AND PYROLYSIS ROCK-EVAL**

L. S. Borisova

IPGG SB RAS, Russia, Novosibirsk

e-mail: BorisovaLS@ipgg.sbras.ru

В настоящем сообщении представлены новые результаты анализа керогенов методами инфракрасной (ИК) спектроскопии и пиролиза Rock-Eval. Материалом для исследования послужила коллекция керогенов ниже-средне-верхнеюрских отложений северных территорий Среднего Приобья Западной Сибири. ИК-спектры керогенов были изучены в таблетках с KBr в диапазоне $200\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ на приборе Nicolet 5700 (ИХН СО РАН). В работе рассчитаны и использованы параметры ИК- спектров, а также предложенные авторами работы [1] факторы А и С, отвечающие вкладу алифатических (2860 см^{-1} , 2930 см^{-1} - CH_2 и CH_3 группы) структур (А) и кислородсодержащих ($1700\text{--}1710\text{ см}^{-1}$) (С) относительно ароматических (1630 см^{-1} , $\text{C}=\text{C}$ связи) компонентов. Фактически, аналогично диаграмме Ван-Кревелена по элементному анализу, параметры А и С, рассчитанные по данным ИК-спектроскопии керогена, позволяют определить генетический тип органического вещества (ОВ) ниже-средне-верхнеюрских отложений северных территорий Среднего Приобья на разных стадиях катагенеза (рисунок 1).

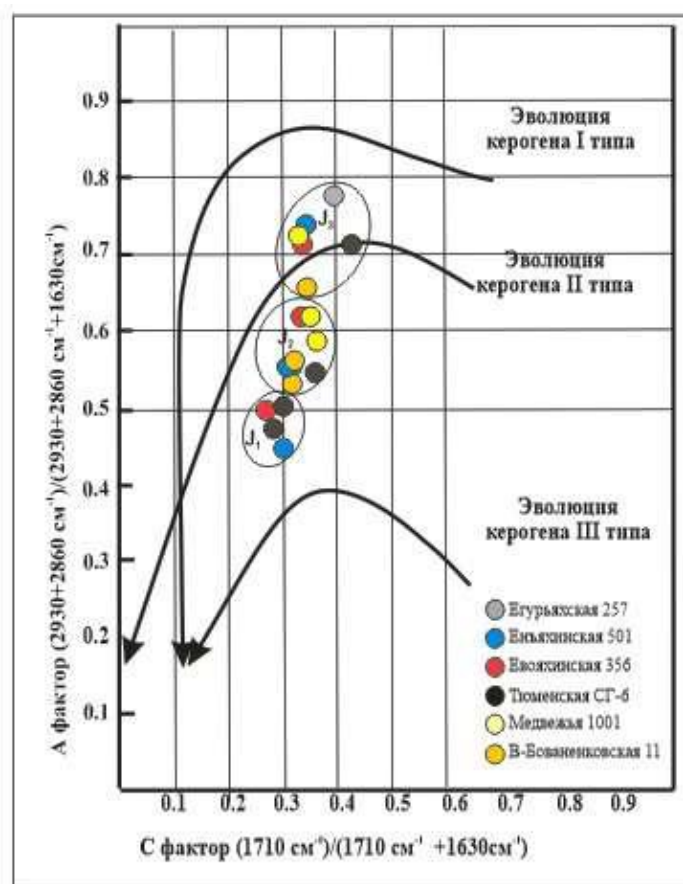


Рисунок 1 – Эволюция керогенов юрских отложений Надым-Тазовского Междуречья по данным ИК-спектроскопии по [Ganz, Kalkreuth, 1987] с изменениями

Для изученных скважин: Евояхинская-356, Тюменская-СГ6, Медвежья-1001, Восточно-Бованенковская-11, Еньяхинская-501 выявлено изменение геохимических параметров керогена на площади изученной территории вниз по разрезу – от верхней до нижней юры: с ростом зрелости ОВ в их структуре снижается вклад алифатических и кислородсодержащих

компонентов. Изменение в интенсивности алифатических и карбоксильных/карбонильных пиков по отношению к ароматическим используется для определения типа керогена и степени зрелости (рисунок 1). Выявлено, что чем выше величина отношения ароматические (1600 см^{-1}) / алифатические (1460 см^{-1}) группы и ароматических (1600 см^{-1}) и кислородсодержащих (1700 см^{-1}) в керогене, тем ниже значения НИ и фактора А (рисунок 2).

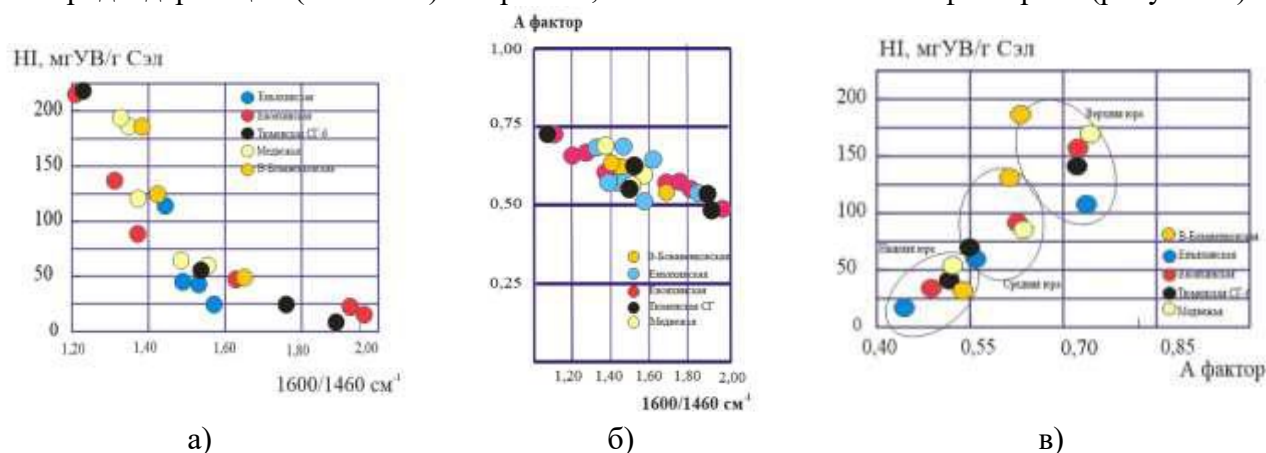


Рисунок 2 – Связь пиролитических и структурных характеристик керогенов юрских отложений Надым-Тазовского Междуречья (характеризует катагенетическую преобразованность ОВ): а) – зависимость нефтегенерационного потенциала (НИ) от соотношения ароматических и алифатических структур в керогене; б) – зависимость А фактора от вклада алифатических структур; в) – зависимость НИ от фактора А

Полученные методом ИК-спектроскопии параметры подтвердили высокий нефтяной генерационный потенциал баженовского комплекса и его уменьшение с глубиной погружения: от верхнеюрских к нижнеюрским отложениям [2]. Под действием факторов катагенеза от верхнеюрских отложений вниз по разрезу к нижнеюрским наблюдается и изменение элементного и структурно-группового составов за счет карбонизации керогена: в структуре керогена уменьшается роль алифатических и кислородсодержащих групп и увеличивается доля ароматических структур.

Сочетание пиролиза и ИК-спектроскопии представляет собой эффективный метод установления факторов структуры керогенов, контролирующих особенности генерационных свойств ОВ ниже-средне-верхнеюрских отложений северных территорий Среднего Приобья.

Работа выполнена при поддержке проекта ФНИ № FWZZ-2022-0011.

Литература

1. Ganz H., Kalkreuth W // Fuel. 1987. V. 66. P. 708.
2. Borisova L. S, Fomin A. N., Yaroslavtseva E. S. // Petroleum Chemistry. 2022. V. 62. No. 2. P. 191.

КОРРЕЛЯЦИЯ МЕЖДУ ПАРАМЕТРАМИ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ АСФАЛЬТЕНОВ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА В ДИА- И КАТАГЕНЕЗЕ

Л. С. Борисова, И. Д. Тимошина

Институт нефтегазовой геологии и геофизики СО РАН, Россия, Новосибирск

CORRELATION BETWEEN COMPOSITION AND STRUCTURE PARAMETERS OF ASPHALTENES OF ORGANIC MATTER IN DIA- AND CATAGENESIS

L. S. Borisova, I. D. Timoshina

IPGG SB RAS, Russia, Novosibirsk

e-mail: borisovals@ipgg.sbras.ru

Эволюционное преобразование асфальтенов битумоидов современных осадков и ископаемых пород органического вещества (ОВ) в процессе диагенеза и катагенеза изучено на образцах из различных нефтегазоносных областей России. В работе для корреляции элементного состава асфальтенов вместо традиционного используемого в геохимической практике параметра H/C_{at} использован предложенный В.С. Веселовским [1] параметр cO ($cO = (O/8 - H)/(C/3)$). Для получения информации по строению углеродного скелета асфальтенов ОВ разного генезиса в процессе катагенеза распределение углерода по структурным группам также как и в работе [2] рассчитано при комплексировании данных элементного анализа и ЯМР: содержание ароматических структурных группировок (C_{ar}), в том числе количество ароматического углерода в узлах конденсации ($C_{ar(cond)}$) и общее содержание алифатических структур (C_{al}), вклад углерода метиленовых и метинных групп, расположенных в цепях и кольцах вдали от ароматических ядер ($C(CH_2+CH)^{By}$).

Корреляцию, подобную составу (H/C_{at}) и структурным характеристикам асфальтенов [2] продемонстрировал и параметр элементного анализа cO , включающий кроме водорода и углерода важный компонент – кислород: также выделились три последовательные области термической зрелости и тренд преобразования структуры, отражающий процесс карбонизации асфальтенов с ростом катагенеза (рис. 1). Высокий коэффициент корреляции ($> 0,9$) указан на представленном рисунке 1.

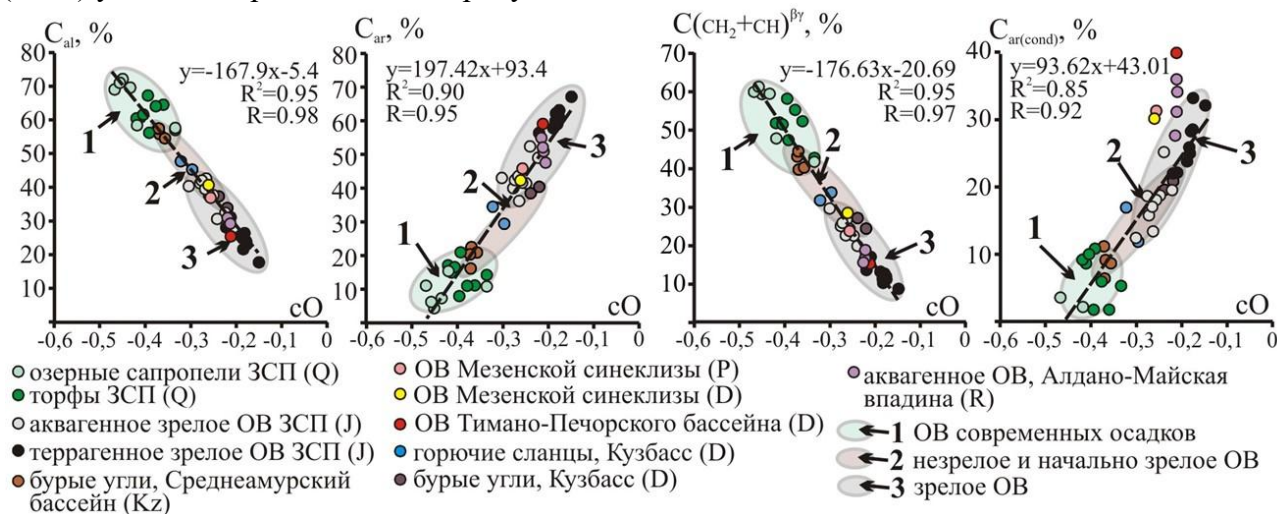


Рисунок 1 – Элементный состав, представленный коэффициентом $cO = (O/8 - H)/(C/3)$ по В. С. Веселовскому [1], и структурные характеристики (C_{al} , C_{ar} , $C(CH_2+CH)^{By}$, $C_{ar(cond)}$) асфальтенов в осадках и породах различной термической преобразованности

Протоасфальтены торфов, сапропелей озер сконцентрированы в области с самым высоким из изученной выборки содержанием углерода в алифатических (C_{al} – 55–72 %) и самым низким в ароматических (C_{ar} – 4–21 %) структурах и имеют более низкие значения cO (в среднем $cO = -0,4$) (рис. 1, область 1). Среди ароматических структур здесь всего до 10 % конденсированных. Из всей суммы углерода алифатических структур (C_{al}) больше половины составляют длинные алкановые цепочки (рис. 1, область 1). Асфальтены ОВ раннего катагенеза: девонских бурых углей (террагенное ОВ, протокатагенез) Барзасского месторождения и горючих сланцев (аквагенное ОВ, протокатагенез и ранний мезокатагенез) Дмитриевского месторождения Кузбасса попали на рисунке 1 в область 2. Однако по всем

приведенным параметрам бурые угли и горючие сланцы несколько различаются между. В целом на стадии протокатагенеза структура асфальтенов по сравнению с осадками характеризуются меньшим вкладом алифатических компонентов (в среднем C_{al} – 46 против 64 %; $C(CH_2+CH)^{\beta\gamma}$ – 34 против 51 %) и более высокими значениями cO (в среднем cO – –0,28 против –0,40) – происходит перераспределение концентраций кислорода и водорода, связанная с резкой потерей последнего.

В мезокатагенезе с увеличением степени катагенетической преобразованности в асфальтенах разной генетической природы (рис. 1, область 3) увеличивается количество атомов углерода в ароматических структурах (в среднем 55 %), среди которых возрастает процент атомов углерода в конденсированных структурах (в среднем 25 %) (рис. 1, область 3) и, соответственно, уменьшается количество насыщенных структур (в среднем 30 %), вклад алкановых заместителей (в среднем 15 %).

Таким образом, по результатам изучения элементного и структурно-группового составов асфальтенов выявлен тренд трансформации их строения для битумоидов обеих генетических форм ОБ, заключающийся в направленном процессе карбонизации асфальтенов. Что касается образцов высокой стадии преобразованности аквагенной природы (рифей Алдано-Майской впадины, девон Тимано-Печорского бассейна), то, возможно на этой стадии (> МК₂₋₃) вступают в силу другие процессы – резкая конденсация структуры асфальтенов (о чем свидетельствует высокое содержание конденсированной ароматических фрагментов) (рис. 1, область 3).

Выводы:

На всех стадиях преобразованности асфальтены террагенного ОБ отчетливо отличаются от асфальтенов аквагенного более высокими значениями cO , большим вкладом ароматических фрагментов (и с большей долей конденсированных структур) и меньшим – алифатических (и содержат меньше метиленовых и метинных групп в алкановых цепях). Процессы однонаправленного изменения элементного и структурно-группового составов асфальтенов разнотипного ОБ на высоких стадиях преобразованности приводят к сглаживанию их генетических различий. Так, в асфальтенах высокозрелого аквагенного при относительно невысокой степени ароматичности часть образцов характеризуются более высокой степенью конденсированности ароматических структур, сравнимой со степенью конденсации асфальтенов террагенного типа стадии МК₃. Однако, в отличие от ОБ угленосной Тюменской СГС-6, судя по строению асфальтенов, их ОБ еще не достигло стадии апокатагенеза, когда начинается деструкция асфальтенов [3].

Работа выполнена при поддержке проекта ФНИ № FWZZ-2022-0011.

Литература

1. Веселовский В. С. Испытание горючих ископаемых. Москва: Государственное издательство геологической литературы, 1951. 332 с.
2. Borisova L. S., Timoshina I. D. // Petroleum Chemistry. 2022. V. 62. No. 2. P. 229.
3. Borisova L. S., Fomin A. N. // Petroleum Chemistry. 2020. V. 60. No. 6. P. 648.

ГЕОЛОГИЧЕСКИЕ И ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ ФОРМИРОВАНИЯ ГАЗОВЫХ СИСТЕМ ПРИРОДНЫХ ВОД И ПРИЗЕМНОЙ АТМОСФЕРЫ В ПРЕДЕЛАХ ВЕРХНЕ-ЕНАШИМИНСКОГО РУДНОГО УЗЛА

А. А. Ковалев, В. А. Макаров

Институт горного дела, геологии и геотехнологий ФГАО ВО СФУ, Россия, Красноярск

GEOLOGICAL AND GEOCHEMICAL FACTORS FOR THE FORMATION OF GAS SYSTEMS IN NATURAL WATER AND SURFACE ATMOSPHERE OF THE VERHNE-ENASHIMINSK ORE CLUSTER

A. A. Kovalev, V. A. Makarov

School of Mining, Geology and Geotechnology SibFU, Russia, Krasnoyarsk

e-mail: kovalevartom@gmail.com, VMakarov@sfu-kras.ru

Проблема формирования аномальных газовых полей при добыче твердых полезных ископаемых, возникающая в результате специфического сочетания природных факторов [1], становится все более актуальной для многих горнодобывающих предприятий, в том числе локализованных в пределах Енисейского кряжа. Всестороннее глубокое изучение данной тематики позволит разработать мероприятия по снижению рисков, связанных с ведением горных работ в условиях газопроявлений.

Цель работы – анализ комплекса структурно-тектонических, литологических и геохимических факторов формирования газовых полей на одном из золоторудных месторождений Верхне-Енашиминского рудного узла.

На основе научных материалов проанализированы: геологическое строение, тектоника и история геологического развития района исследований и зоны сочленения Сибирской платформы и Енисейского кряжа [2, 3].

На Енисейском кряже и в структуре осадочного чехла Сибирской платформы установлено широкое развитие рифейских отложений [2, 3]. Основными нефтидогенерирующими свитами в рифейских очагах нефтегазообразования в пределах кряжа являлись сухохребтинская, токминская, шунтарская, а на Байкитской антеклизе – мадринская и ирэмекенская [4]. Представленные толщи формировались в аналогичных условиях осадконакопления (обстановка морского бассейна), обогащаясь ОВ аквагенного типа, однако в результате влияния позднерифейских структурно-тектонических преобразований: процессов магматизма, метаморфизма, метасоматоза и денудации большая часть генерационного потенциала отложений Енисейского кряжа была исчерпана. В настоящее время породы и органическое вещество кряжа находится на стадиях позднего мезокатагенеза и апокатагенеза, в то время как ОВ в отложениях Байкитской антеклизы – МК₁²-МК₂ (ирэмекенская), позднего мезокатагенеза (мадринская). Сходство битумоидов рифейских нефтепроизводящих пород и нефтей юго-запада Сибирской платформы подтверждается низкими значениями $\delta^{13}\text{C}$, наличием 12-, 13-монометилалканов, а также сходством в распределении три-цикланов [4].

На территории исследования хроматографическим и изотопным масс-спектрометрическим методами изучены качественные, количественные параметры и генетические показатели газовых систем природных вод и воздуха приземной атмосферы.

Определен углекислотно-кислородно-азотный состав газовых систем приземной атмосферы. Установлено, что средние содержания CO₂ и водорода имеют 20-кратные превышения над эмпирическими значениями фона данных компонентов в воздухе [5]. Кроме неуглеводородных составляющих флюидальных систем идентифицированы газообразные и парообразные УВ: метан, этан, этилен, пропан, пропилен, n-бутан, изобутан, бутилен, изопентан и пентан включительно.

Выявлена прямая корреляционная связь газообразных гомологов метана с углекислым газом и обратная зависимость последнего с азотом.

Изотопными исследованиями определен тяжелый состав углерода углекислого газа, укладываемый в диапазон значений $\delta^{13}\text{C}$ от -5,5 ‰ до -9,7 ‰, при среднем показателе $\delta^{13}\text{C}_{\text{cp}} = -8,2 \text{ ‰}$.

Состав водорастворенных газов буровзрывных, дренажных и наблюдательных гидрогеологических скважин, как и приземной атмосферы – углекислотно-кислородно-азотный и только в двух пробах жидких флюидов изменяется на метан-кислородно-азотный.

Для данных газовых систем характерны экстремальные показатели O_2 и N_2 , которые составляют 1,88 и 94,42 % об соответственно. Объемная доля углекислого газа – 0,10–8,57 % об (в среднем 0,48 % об.); водород определен повсеместно с экстремальными содержаниями объемной доли от 0,0014 до 0,3783 % об при среднестатистическом параметре – 0,015 % об. Максимальные содержания гелия, в большей степени, характерны для вод из буровзрывных скважин, и практически, более чем на два порядка превышают средневзвешенное значение для гидросферы ($4,2 \times 10^{-4}$ % об.) [5].

В углеводородной части газовых систем определены: метан, этан и этилен, пропан и пропилен, бутан, изобутан и бутилен, пентан и изопентан, а также изомерные соединения гексана (2,2 – диметилбутан, 2,3 – диметилбутан, 2 – метилпентан и 3 – метилпентан).

Установлена отрицательная корреляция кислорода с азотом и прямая взаимосвязь метана, его газообразных гомологов с гелием.

В природных водах объекта исследований изученный CO_2 характеризуется тремя значениями $\delta^{13}C_{sp}$: -12,8 ‰, -18,5 ‰, -31,5 ‰, что свидетельствует о полигенности углекислоты, участвующей в формировании газовых систем вод.

Резюмируя представленный материал можно сделать вывод, что:

- в силу специфики геологического развития, а именно проявления процессов магматизма и метаморфизма, нефтегазогенерационный потенциал рифейских отложений Енисейского кряжа исчерпан;

- наличие в газовых системах изомерных соединений гексана, способных мигрировать в зону поискового геохимического зондирования только в виде ретроградных растворов, свидетельствуют о аллохтонности вмещающим породам и водам;

- корреляционная связь метана и его гомологов в одном случае с углекислым газом тяжелого изотопного состава (газовые системы воздуха), в другом – с гелием (газовые системы природных вод) подтверждает формирование УВ и неУВ газовых полей с процессами миграции.

Комплекс перечисленных выше фактов, абстрагируясь от минимизированного вклада антропогенной составляющей в состав газовых полей, позволяет авторам сделать предположение, о том, что в формировании газовых систем приземной атмосферы и природных вод принимают участие, как глубинные газы, так и газовые системы зоны сочленения Сибирской платформы и Енисейского кряжа.

Литература

1. Матвиенко Н. Г. Газобезопасность освоения рудных месторождений // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). 2000. № 7. С. 31.
2. Филиппов Ю. А. // Геология и минерально-сырьевые ресурсы Сибири. 2012. № 1. С. 49.
3. Филиппов Ю. А. // Геология и минерально-сырьевые ресурсы Сибири. 2012. № 2. С. 46.
4. Тимошина И. Д. Геохимия органического вещества нефтепроизводящих пород и нефтей верхнего докембрия юга Восточной Сибири. Новосибирск: Издательство СО РАН, филиал Гео. 2005. 166 с.
5. Войткевич Г. В., Мирошников А. Е., Поваренных А. С., Прохоров В. Г. Краткий справочник по геохимии. Москва: Недра, 1977. 180 с.

АСФАЛЬТЕНОВЫЕ СТАБИЛИЗАТОРЫ НЕФТЯНЫХ ЭМУЛЬСИЙ ПИКЕРИНГАЕ. Е. Барская¹, Ю. М. Ганеева^{1,2}, Е. С. Охотникова¹, Ю. Л. Карabut¹, Ю. А. Горбунова²,
Т. Н. Юсупова¹¹ИОФХ им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН, Россия, Казань²Казанский национальный исследовательский технологический университет, Россия, Казань**ASPHALTENE STABILIZERS OF PETROLEUM PICKERING EMULSIONS**E. E. Barskaya¹, Yu. M. Ganeeva^{1,2}, E. S. Okhotnikova¹, Yu. L. Karabut¹, Yu. A. Gorbunova²,
T. N. Yusupova¹¹A.E. Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry - Subdivision of FIC KazanSC of RAS, Russia, Kazan²KNRTU, Russia, Kazan

e-mail: katarene@mail.ru

Образование устойчивых водонефтяных эмульсий (ВНЭ) в процессах добычи, транспортировки и хранения нефти является серьезной проблемой поздней стадии разработки месторождений. Наибольшие проблемы создают так называемые промежуточные слои, или промслои, которые представляют собой стойкие множественные эмульсии [1]. Устойчивость промслоев зависит от состава и свойств межфазных слоев (МФС) на границе раздела нефть/вода. Считается, что в состав МФС входят природные эмульгаторы (в основном это смолисто-асфальтеновые компоненты (САК)), а также тонкодисперсные частицы механических примесей (частицы породы, минеральные соли, остатки бурового раствора, продукты коррозии и др.) [2, 3]. Ранее [4], на примере ВНЭ, приготовленных на основе нефти Абдрахмановской площади Ромашкинского месторождения Республики Татарстан (РТ), нами показано, что МФС представляет собой водную суспензию мелкодисперсных минеральных частиц (в основном солей Na, Ca, Mg, глинистых и карбонатных минералов, гипса) с незначительным содержанием обратимо и необратимо адсорбированной нефти (порядка 2 % мас.). При этом в составе адсорбированной нефти преимущественно содержатся смолоподобные молекулы и «рыхлые» асфальтены (рис. 1).

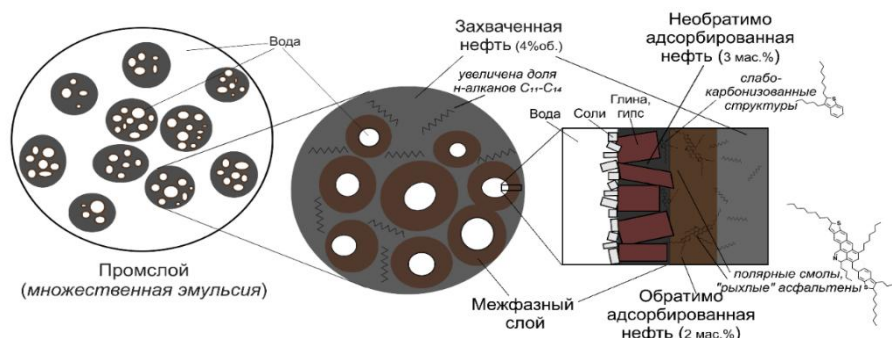


Рисунок 1 – Состав межфазного слоя в промежуточных слоях [4]

Таким образом, показано, что устойчивость ВНЭ объясняется формированием Пикеринг эмульсии [5] с твердыми стабилизаторами на основе тонкодисперсных частиц породы и хлористых солей, поверхность которых модифицирована САК.

Могут ли только САК (без участия твердых частиц механических примесей) формировать стабильные ВНЭ? С целью получения ответа на этот вопрос нами исследована устойчивость эмульсий «толуольный раствор САК/вода» на основе асфальтенов и смол, выделенных из нефтей Аканского и Ромашкинского месторождений РТ. Для этого были приготовлены толуольные растворы асфальтенов и смол в разной концентрации: 0,2; 0,4; 0,5; 0,75 и 1 % мас., которые в течение 10 мин со скоростью 3000 об/мин смешивались с дистиллированной водой в количестве 20 % от общего объема при комнатной температуре. Эмульсии, приготовленные на основе смол, полностью расслаивались в течение 10 мин, при этом наиболее устойчивыми оказались эмульсии на основе 0,5%-ных растворов смол. Устойчивость эмульсий, приготовленных на основе растворов асфальтенов, также зависела от их концентрации: при концентрациях асфальтенов больше 0,5 % эмульсионный слой сохранялся в течение 4–5 часов, но постепенно уменьшался и полностью исчезал в течение двух суток.

При исследовании 0,5 % мас. растворов асфальтенов в гептоле (смесь гептана и толуола) в соотношении 1:1 было показано, что образуется устойчивый эмульсионный слой, объем которого не меняется в течение двух суток и более. Установлено, что при добавлении в толуольный раствор асфальтенов н-гептана в соотношении 1:1 из раствора флоккулирует и выпадает до 60 % асфальтенов. Таким образом, показано, что устойчивость эмульсий, образованных на основе гептольных растворов асфальтенов, в которых большая часть асфальтенов находится в дестабилизированном флоккулированном состоянии, увеличивается. При уменьшении концентрации гептана в гептоле, т.е., при уменьшении количества дестабилизированных частиц асфальтенов, устойчивость эмульсий снижается (рис. 2, колбы 1, 2, 3 с концентрациями гептана 5, 10 и 25 % об. соответственно).

Изучено также влияние структуры асфальтенов на устойчивость образующихся эмульсий. По данным ИК и ЭПР спектроскопии, асфальтены из нефти Ромашкинского месторождения характеризуются большей степенью ароматичности. На рисунке 2 наглядно продемонстрировано, что устойчивость эмульсий, в которых большая часть асфальтенов находится в дестабилизированном состоянии (соотношение гептан/толуол 1:1, колбы 4), не зависит от структуры асфальтенов – эмульсии на основе ромашкинских и аканских асфальтенов являются одинаково устойчивыми и практически не расслаиваются. Однако при более низких концентрациях гептана в гептоле (5, 10 и 25 % об.) устойчивость эмульсий с аканскими и ромашкинскими асфальтенами существенно различается. Устойчивость эмульсий с аканскими асфальтенами (с меньшей степенью ароматичности) увеличивается с увеличением содержания гептана в растворе (рис. 2б, колбы 1 – 2 – 3), тогда как устойчивость эмульсий с ромашкинскими (более конденсированными) асфальтенами остается одинаково низкой.

Полученные результаты позволяют объяснить устойчивость ВНЭ образованием Пикеринг эмульсий, стабилизаторами в которых являются мехпримеси с адсорбированными на них САК, а также флоккулированные асфальтеновые частицы. Влияние структуры, состава и свойств асфальтеновых молекул на стабилизацию ВНЭ требует дальнейшего исследования.

Литература

1. Сахабутдинов Р. З., Хамидуллин Р. Ф. Формирование и разрушение устойчивых водонефтяных эмульсий в промежуточных слоях. Методические указания. Казань: Изд-во Казанского гос. техн. ун-та, 2009. 60 с.
2. Yang X., Tan W., Bu Y. // Energy & Fuels. 2009. V. 23. P. 481.
3. Kralova I., Sjöblom J., Øye G., Simon S., Grimes B. A., Paso K. // Adv. Colloid Interface. 2011. V. 169. P. 106.
4. Barskaya E. E., Okhotnikova E. S., Ganeeva Y. M., Morozov V. I., Yusupova T. N. // Petroleum Chemistry. 2022. V. 62. No. 2. P. 151.
5. Королева М. Ю., Юртов Е. В. // Успехи химии. 2022. Т. 91. № 5. RCR5024.

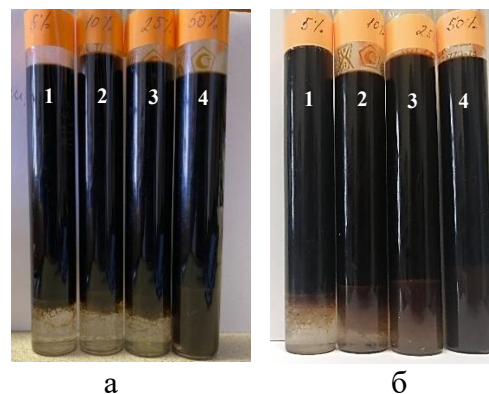


Рисунок 2 – Фотографии эмульсий вода/0,5% раствор а) ромашкинских и б) аканских асфальтенов в толуоле в зависимости от концентрации гептана через сутки после смешения (пояснения в тексте)

ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ВТОРИЧНЫХ ПОЛИЭТИЛЕНОВ В УГЛЕВОДОРОДНЫХ СРЕДАХ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА

Г. Р. Фазылзянова, Е. С. Охотникова, Ю. М. Ганеева, Т. Н. Юсупова, Т. И. Кузнецова
Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН, Россия, Казань

THERMAL BEHAVIOR OF RECORDED POLYETHYLENES IN HYDROCARBON MEDIA OF VARIOUS COMPOSITION

G. R. Fazylzyanova, E. S. Okhotnikova, Yu. M. Ganeeva, T. N. Yusupova, T. I. Kuznetsova
A.E. Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry - Subdivision of FIC KazanSC of RAS, Russia, Kazan
e-mail: gul.fazilzyanova@yandex.ru

В мире стоит серьезная экологическая проблема борьбы с загрязнителями окружающей среды. Одним из результатов антропогенной деятельности человека является образование отходов, среди которых отходы полимеров занимают особое место в силу своих уникальных свойств. Полимеры широко используются для получения дорожных покрытий, гидроизоляционных и кровельных материалов. Применение полимерных добавок позволяет устранить такие недостатки битума, как хрупкость при низких температурах и неудовлетворительные вязко-упругие свойства при высоких температурах эксплуатации [1]. Повторное использование переработанных полимеров, обладающих высокой эффективностью и низкой стоимостью, в качестве модификаторов вяжущих материалов может быть интересной альтернативой как с экономической, так и с экологической стороны [2]. С учетом всесезонного применения полимерно-битумных вяжущих крайне важным является изучение их термического поведения. Целью данной работы было оценить влияние соотношения в битуме насыщенных и ароматических углеводородов (как наиболее совместимых с полимером) на термическое поведение полимер-битумных вяжущих. Проведение исследований в данном направлении позволит оценить вклад отдельных компонентов в формирование фазовой структуры полимерно-битумного вяжущего и открывает дополнительные возможности для его направленного регулирования.

В качестве объектов исследования в работе использованы смеси «масло – вторичный полиэтилен», в которых масло является упрощённой моделью битума. Смеси готовили путем механического перемешивания верхнеприводной мешалкой при 150 °С в течение 90 минут со скоростью сдвига 1000 об/мин. Содержание вторичного полиэтилена в маслах составляет 7 % мас. В работе использованы 2 масла, отличающиеся по соотношению насыщенных и ароматических углеводородов. Масло 1 содержит примерно одинаковое количество насыщенных (45 % мас.) и ароматических углеводородов (55 % мас.), масло 2 преимущественно содержит насыщенные углеводороды (88 % мас.). Алканы нормального строения и высокомолекулярные парафиновые углеводороды в составе масел практически отсутствуют. Вторичный полиэтилен, выбранный для приготовления смесей, содержит преимущественно линейный полиэтилен низкой плотности (г-ПЭНП). Показатель текучести расплава г-ПЭ равен 1,77, температура начала кристаллизации 118 °С, кристалличность 34%.

Термическое поведение смесей изучалось методами калориметрии и вискозиметрии. Кривые теплового потока и вязкостно-температурной зависимости смесей получены в цикле охлаждения от температуры 150 °С на калориметре С80 фирмы SETARAM и ротационном вискозиметре Fungilab, соответственно [3].

При охлаждении смесей «масло – г-ПЭ» от 150 °С до комнатной температуры смеси переходят из гомогенного состояния в двухфазное: фаза масла и фаза полимера, с растворенными в ней масляными компонентами.

На кривой теплового потока смеси «масло-г-ПЭНП» фиксируется экзотермический эффект кристаллизации полиэтилена в среде масляных компонентов. Температура начала кристаллизации в смеси смещена относительно температуры кристаллизации исходного г-ПЭНП на 18 и 21 °С для масла 1 и масла 2, соответственно (рис. 1а). Снижение температуры начала кристаллизации обусловлено растворением масляных компонентов в аморфной фазе полимера, при этом большее смешение для смеси с маслом 2 указывает на более интенсивное растворение насыщенных углеводородов в полиэтилене. Энтальпия кристаллизации, а, следовательно, и степень кристалличности г-ПЭНП в средах различного состава примерно одинаковая и на 10–13 % ниже кристалличности исходного г-ПЭНП, таким

образом, в процессе кристаллизации в среде масляных компонентов г-ПЭНП частично аморфизуется.

На вязкостно-температурных зависимостях смесей при температурах 110 °С для масла 1 и 104 °С для масла 2 фиксируется резкое изменение наклона кривой зависимости вязкости от температуры, при этом энергия активации вязкого течения увеличивается с 27 до 390 кДж/моль для масла 1 и с 9 до 591 кДж/моль для масла 2 (рис. 1б). Резкое увеличение вязкости при снижении температуры обусловлено образованием в смесях прочной полимерной сетки, которая, принимая во внимание данные калориметрии, формируется как за счет кристаллизации полимера в среде масляных компонентов, так и за счет его частичной аморфизации. На основании значений энергии активации вязкого течения можно сделать вывод, что более прочная полимерная сетка формируется в смесях с повышенным содержанием насыщенных углеводородов.

В масле 2 в интервале температур 92–97 °С наклон вязкостно-температурной зависимости изменяется. Это может быть обусловлено либо тем, что процесс кристаллизации проходит в 2 стадии (что не согласуется с данными калориметрии), либо тем, что в данном температурном интервале происходит перестройка структуры смеси. Причины подобного поведения непонятны и требуют проведения дополнительных исследований.

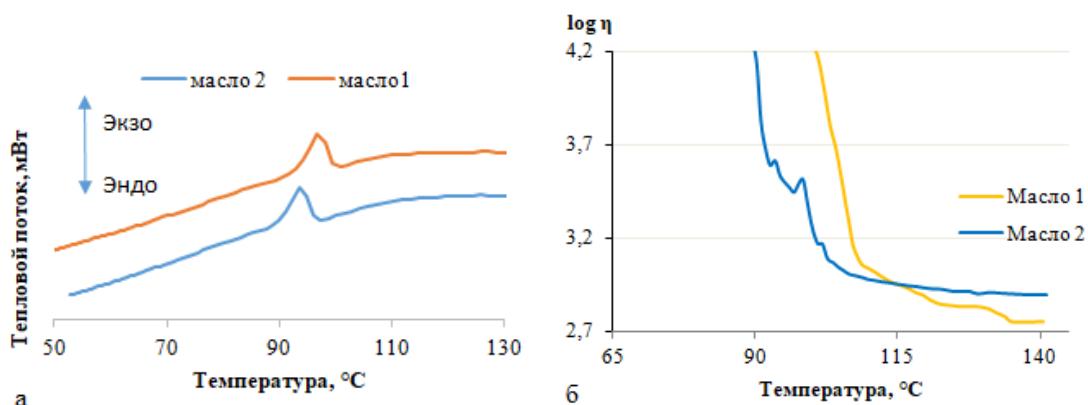


Рисунок 1 – Кривые теплового потока смесей (а), вязкостно-температурные зависимости «масло-г-ПЭ» (б)

Таким образом, в ходе работы проведено изучение влияния состава масла, являющегося упрощенной моделью битума, на термическое поведение смесей «масло-вторичный линейный полиэтилен низкой плотности». Показано, что соотношение насыщенных и ароматических углеводородов влияет на температуру начала кристаллизации полиэтилена в среде углеводородных компонентов и прочность образующейся полимерной сетки. Более низкую температуру начала кристаллизации и более прочную полимерную сетку имеют смеси с повышенным содержанием насыщенных углеводородов в масле. Показано, что состав масла не влияет на степень кристалличности полимера в смеси. Независимо от состава масла вторичный линейный полиэтилен низкой плотности в процессе кристаллизации в среде масляных компонентов частично аморфизуется.

Литература

1. Navarro F. J., Partal P., Martinez-Boza F. J., Gallegos C. // *Polymer Testing*. 2010. V. 29. Iss. 5. P. 588.
2. Brasileiro L. L., Moreno-Navarro F., Martínez R. T., Sol-Sánchez M., Matos J. M. E., Rubio-Gámez M. C. // *Construction and Building Materials*. 2019. V. 208. P. 269.
3. Фазылзянова Г. Р., Охотникова Е. С., Юсупова Т. Н., Ганеева Ю. М. // II Всероссийская молодежная конференция посвященная 70-летию Уфимского Института химии УФИЦ РАН и 70-летию Уфимского федерального исследовательского центра РАН. г. Уфа, 25-28 мая. 2021.

СРАВНЕНИЕ НАСЫЩЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ-БИОМАРКЕРОВ В МИГРИРОВАВШИХ И АВТОХТОННОМ БИТУМОИДАХ ДОКЕМБРИЯ СКВАЖИНЫ УСТЬ-МАЙСКАЯ-366

И. Д. Тимошина

Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.В. Трофимука РАН, Россия, Новосибирск

COMPARISON OF SATURATED BIOMARKER-HYDROCARBONS IN MIGRATED AND AUTOCHTHONIC PRECAMBRIAN BITUMOIDS IN UST-MAYSKAYA-366 WELL

I. D. Timoshina

IPGG SB RAS, Russia, Novosibirsk

e-mail: timosinaid@ipgg.sbras.ru

Изучены аллохтонные и смешанные битумоиды, а также битумоиды открытых пор нерюенской, игниканской, кандыкской, усть-кирбинской (рифей) и сарданинской (венд) свит в сравнении с автохтонным битумоидом нефтематеринского горизонта нерюенской свиты в образцах скважины Усть-Майская-366 Алдано-Майской впадины.

Аргиллиты нерюенской свиты обогащены $C_{орг}$ ($> 1\%$) и, судя по данным пиролиза ($T_{max} - 452-465\text{ }^{\circ}\text{C}$), преобразованы в пределах $МК_2-МК_3^1$, а $\delta^{13}C_{орг}$ изменяется в пределах от $-29,0$ до $-27,6\text{ }‰$ и в некоторых образцах соответствует террагенному органическому веществу (ОВ). Однако, присутствие твердых битумов может снизить T_{max} и повысить $\delta^{13}C$. Ранее на основании данных пиролиза и по составу пластовых газов было сделано заключение о катагенезе на уровне главной зоны нефтеобразования и более жестких преобразованиях [1]. Аргиллиты содержат автохтонные ($\beta=0,5\%$) аквагенные (максимум в *n*-алканах на C_{18} , близкие концентрации стеранов C_{27} и C_{29} , в трицикланах $2C_{19-20}/C_{23-26}<1$) докембрийские (содержат $9,4\%$ 12-,13-монометилалканов) битумоиды. Материнское ОВ накапливалось в бассейне с глинистым осадком (в стеранах $\beta\alpha/(\alpha\alpha+\beta\beta)=0,5$, $T_s/T_m=1,0$), пережило диагенез в восстановительных обстановках без избытка H_2S (в гомогпанах $C_{35}/C_{34}=0,4$), преобразовано в пределах $МК_2-МК_3^1$, снижение показателя $K2=\beta\beta(20S+20R)/\alpha\alpha 20R$ в стеранах C_{29} до 2,6, возможно, связано с инверсией при высоком катагенезе [2 и др.].

Ранее найденные в вендских аргиллитах Присаянья [3] и в ОВ кумахинской и нельканской свит Алдано-Майской впадины [4] четные гомологи ряда 2,7-диметилалканов присутствуют в небольших количествах в автохтонном битумоиде нерюенской свиты и в смешанном битумоиде усть-кирбинской свиты, а также отмечаются в следовых количествах в смешанных нерюенском и игниканском и битумоидах открытых пор сарданинской свиты. Эти соединения фиксировались в ОВ малгинской, кумахинской, мильконской, нельканской и кандыкской свит из обнажений р. Мая и отсутствовали в ципандинской и игниканской [5].

Мигрировавшие битумоиды имеют широкий и пестрый разброс биомаркерных параметров. Низкомолекулярные максимумы в *n*-алканах на nC_{18-19} сохраняются в игниканских битумоидах, в 7 кандыкских, 1 сарданинском, 2 нерюенских, в остальных 10 битумоидах сдвинуты на nC_{21-24} – 1 нерюенском, 2 кандыкских и 5 сарданинских битумоидах открытых пор, 1 нерюенском аллохтонном и усть-кирбинском. Максимумы в ациклических изопреноидах сдвинуты на $izoC_{23-25}$ в 3 битумоидах открытых пор – 1 сарданинском, 1 кандыкском, 1 нерюенском и в 1 нерюенском аллохтонном. В 4 кандыкских битумоидах открытых пор и 3 аллохтонных необычный максимум – на $izoC_{18}$, все в образцах с максимумом в *n*-алканах на nC_{17} . Отношение Pr/Ph наиболее высокое в автохтонном нерюенском битумоиде (1,4), в 18 битумоидах преобладает фитан, а в 3 кандыкских и игниканском смешанном $Pr\approx Ph$. Отношение $nC_{27}/nC_{17}>1$ в самых верхних по разрезу битумоидах – в сарданинских, усть-кирбинском, 2 верхних кандыкских, и самом нижнем нерюенском. Во всех битумоидах зафиксированы 12-, 13-монометилалканы, на уровне автохтонного – в 4 кандыкских, повышенные (10–14%) – в усть-кирбинском смешанном и 4 нижних кандыкских, наиболее низкие (4,1–4,6%) в нерюенском и 3 сарданинских битумоидах открытых пор.

Соотношение стеранов в мигрировавших битумоидах отличается от автохтонного повышением доли C_{29} – до превышения более чем вдвое над C_{27} в сарданинской свите. Доля диастеранов в основном соответствует глинистым осадкам в бассейне накопления ОВ, причем в сарданинских $\beta\alpha/(\alpha\alpha+\beta\beta)$ повышено в 3 битумоидах до > 1 , и в сарданинской же

наблюдается снижение в 2 верхних битумоидах открытых пор из светлых известняков до 0,1 – возможно они паравтохтонные. Коэффициент зрелости K_2 в стернах C_{29} в основном соответствует зрелому ОВ (2,6–5,0), в 1 кандыкском и 1 сарданинском битумоидах открытых пор повышен до >6 , а в 2 верхних сарданинских понижен до <2 , возможно, они паравтохтонные слабозрелые.

Гопаны C_{27-35} слегка доминируют над трицикланами C_{19-31} в автохтонном нерюенском еще в 6 битумоидах – смешанных нерюенском и усть-кирбинском, 2 аллохтонных кандыкских и 2 сарданинских битумоидах открытых пор, в нескольких образцах гопаны превышают трицикланы в 2–4 раза – это аллохтонные нерюенские и игниканский и 1 кандыкский битумоиды открытых пор – вероятно в них преобладают процессы рассеивания, поскольку высокие концентрации гопанов нельзя объяснить низким катагенезом или присутствием террагенного материала. В 2 верхних сарданинских битумоидах гопанов больше, чем трицикланов в 6 раз – признак низкой зрелости, а также процессов рассеивания подвижных компонентов [1]. Трицикланы преобладают над гопанами в 5 битумоидах – смешанном игниканском, 2 сарданинских и 2 кандыкских битумоидах открытых пор, причем в двух последних преобладание резкое (гопаны/трицикланы $< 0,2$) – вероятно, отношение отражает аквагенный генезис и высокую зрелость, в 2 кандыкских усиленное миграционным накоплением подвижных молекул. В гопанах максимум на C_{30} , кроме 3 кандыкских битумоидов (максимум на C_{29}), в них же наиболее низкомолекулярные максимумы в ациклических УВ – возможно, причины миграционные и катагенетические. Отношение T_s/T_m изменяется широко (0,3–22,9), и наиболее высокие значения (8,4 и 22,9) в кандыкских битумоидах открытых пор, вероятно обязаны накоплению подвижных соединений, а наиболее низкие (0,3 и 0,4) в верхних сарданинских, могут быть связаны с низким катагенезом и рассеиванием подвижных молекул [1]. Максимум в трицикланах C_{19-31} приходится в основном на C_{23} , как и в автохтонном нерюенском, смещение на C_{21} в 3 сарданинских битумоидах открытых пор и смешанном нерюенском и на C_{29} в смешанном игниканском, имеет вероятно миграционную причину. Трициклановый индекс повышен только в 3 из этих битумоидов.

Ряд биомаркерных параметров обнаруживает связь с битумоидным коэффициентом β : Pt/Ph – прямо пропорциональная ($R=0,8$), обратно пропорциональная для nC_{27}/nC_{17} ($R=1,0$), $\Sigma nC_i/\Sigma isoC_i$ ($R=1,0$), C_{29}/C_{27} в стернах ($R=0,88$), C_{35}/C_{34} в гомогопанах ($R=0,65$), гопаны C_{27-35} / трицикланы C_{19-31} (два тренда – $R=0,99$ для аллохтонных и $R=0,53$ для остальных). Почти везде автохтонный нерюенский и часто смешанные игниканский и усть-кирбинский битумоиды лежат вне тренда (и не учитывались). Возможно, смешанные игниканский и усть-кирбинский являются автохтонными – тогда закономерности можно отнести только к вторичной миграции.

Работа выполнена при поддержке проекта ФНИ № FWZZ-2022-0011.

Литература

1. Соболев П. Н., Шиганова О. В., Дыхан С. В., Ахмедова А. Р. // Геология и геофизика. 2017. Т. 58. № 3-4. С. 643.
2. Brocks J. J., Buick R., Summons R. E., Logan G. A. // Geochimica & Cosmochimica Acta. 2003. V. 67. No. 22. P. 4321.
3. Каширцев В. А., Советов Ю. К., Костырева Е. А., Меленевский В. Н., Кучкина А. Ю. // Геология и геофизика. 2009. Т. 50. № 6. С. 698.
4. Парфенова Т. М., Сулова Е. А. // Новые идеи в геологии нефти и газа: материалы международной научно-практической конференции, г. Москва, 23-24 мая 2019 г. С. 363.
5. Тимошина И. Д., Болдушевская Л. Н. // Георесурсы. 2020. Т. 22. № 4. С. 41.

НЕФТЕГЕНЕРАЦИОННЫЙ ПОТЕНЦИАЛ И ПРОИСХОЖДЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ДОМАНИКОВОЙ ФОРМАЦИИ МЕСТОРОЖДЕНИЯ РОМАШКИНСКОЕ

А. Н. Мухамедьярова, Е. В. Морозова, Б. И. Гареев, Г. А. Баталин, Д. К. Нурғалиев

Институт геологии и нефтегазовых технологий, Казанский федеральный университет, Россия, Казань

GENERATION POTENTIAL AND ORIGIN OF DOMANIC ORGANIC MATTER FROM THE ROMASHKINO OILFIELD

A. N. Mukhamed'yarova, E. V. Morozova, B. I. Gareev, G. A. Batalin, D. K. Nurgaliev

Institute of Geology and Petroleum Technology KFU, Russia, Kazan

e-mail: anm03@list.ru

Семилукско-Мендымская доманиковая формация является основной нефтематеринской породой на нефтяном месторождении Ромашкино и содержит нетрадиционные низкопроницаемые пласты, которые разрабатываются с чрезвычайно низкой скоростью в частности из-за ограниченной информации о составе и свойствах флюидов [1–5].

В ходе исследования были проанализированы 17 образцов керн из доманиковой формации Семилукско-Мендымских отложений (Ромашкинское нефтяное месторождение, Россия) для определения содержания, типа и зрелости органического вещества. В составе хлороформного битума большинства образцов преобладают смолы и асфальтены (42–71 % и 18–47 % соответственно). Зависимость водородного индекса НИ относительно T_{max} по данным пиролитических исследований (рис. 1 а) показывают, что образцы А, В и С располагаются в зоне керогена типа II_1 , что, возможно, указывает на преобладающий вклад водорослей. Органическое вещество исходных пород имеет последовательную структуру распределения C_{19} – C_{23} тритерпанов (ТТ), причем C_{23} ТТ является доминирующим гомологом, что указывает на условия отложения морской соленой воды (рис. 1 б).

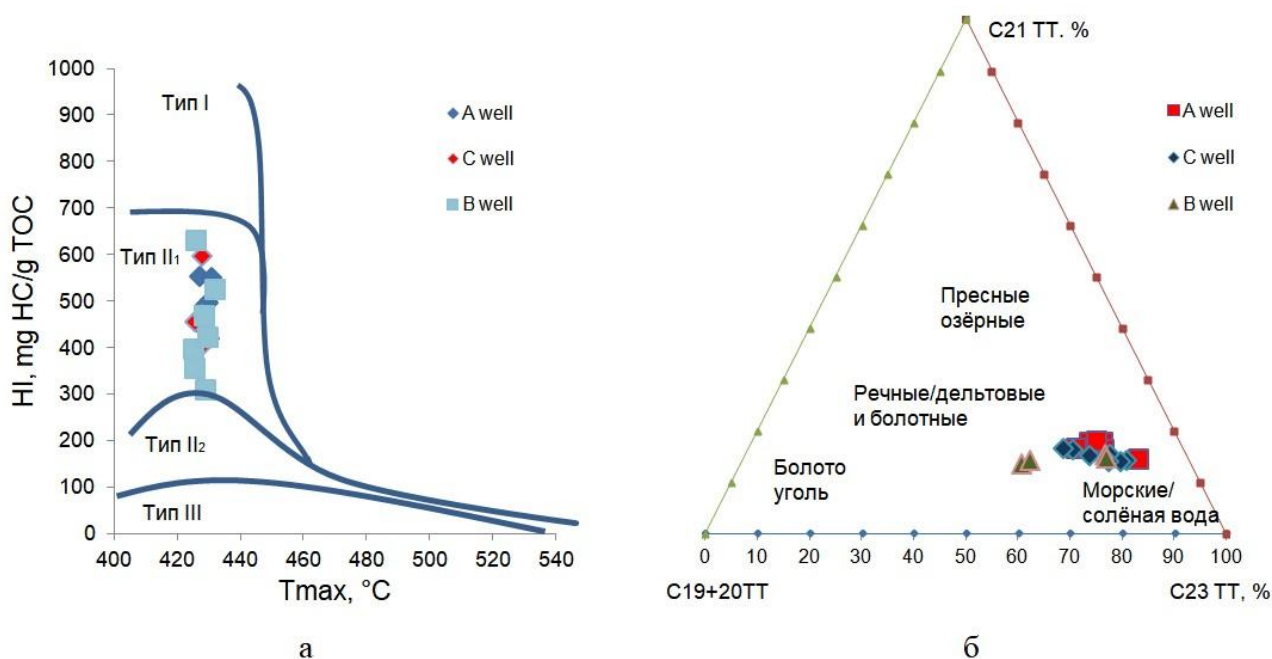


Рисунок 1 – Зависимость водородного индекса (НИ) от T_{max} исходных пород, показывающее тип органического вещества (а), треугольная диаграмма C_{19+20} тритерпанов (ТТ), C_{21} ТТ и C_{23} ТТ для определения различных сред отложения образцов скважин А, В и С

Содержание органического углерода (Total Organic Carbon, TOC (мас.%) и потенциал образования углеводородов ($S_1 + S_2$, мг HC/г породы) в образцах варьируются в пределах от 1,39 % до 11,85 % и от 9,18 мг/г до 48,19 мг/г соответственно. Потенциал образования углеводородов в образцах составляет $>6,0$ мг HC/г породы, попадая в область от хорошего до превосходного потенциала пород (рис. 2). Значения водородного индекса (НИ) в образцах скважин А, В и С находятся в диапазоне 419–554 (среднее значение = 494 мг HC/г породы), 310–631 (среднее значение = 444 мг HC/г породы) и 399–597 (среднее значение = 481 мг HC/г породы) соответственно (таблица 1).

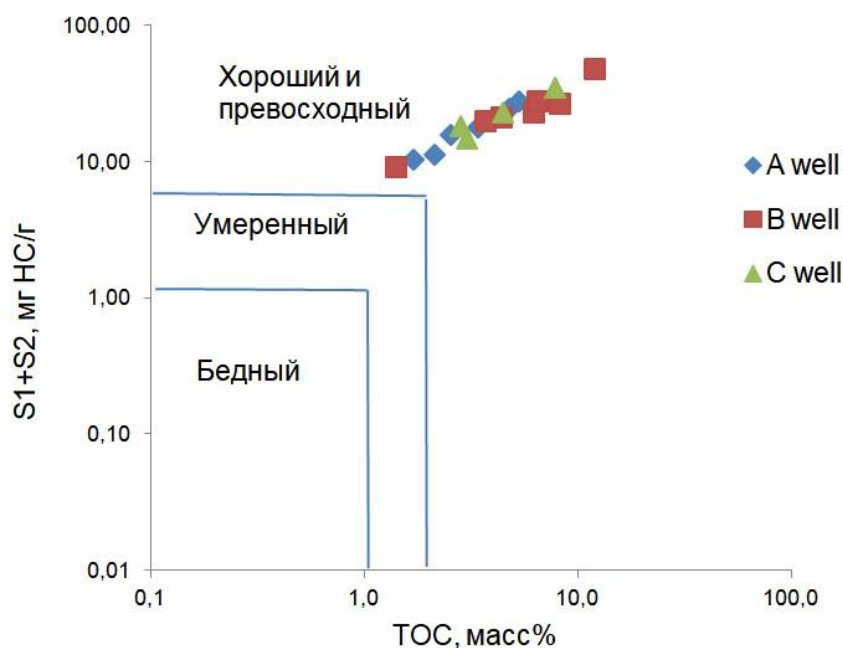


Рисунок 2 – График зависимости S1 + S2 от ТОС, показывающий качество исходных пород (месторождение Ромашкинское)

Детальная геохимическая оценка образцов керна пород показывает очевидную вертикальную геохимическую однородность в пределах доманиковой формации. Нефтематеринские породы скважин А, В и С (глубина 1666,8–1852,1 м) имеют высокий потенциал (тип керогена, % ТОС и зрелость), который в основном определяется биологическим составом, глубиной захоронения и условиями отложения для сохранения органического вещества. Исследование биомаркеров экстрактов горных пород показывает, что все изученные образцы имеют тесную генетическую связь, указывающую на одно семейство изученных нефтей.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации по № 075-15-2020-931 в рамках исследовательской программы Научного центра мирового уровня «Рациональное освоение запасов жидких углеводородов России».

Литература

1. Muslimov R. H., Bulygin D. V., Ganiev R. R. // *Georesources*. 2008. V. 25. No. 2. P. 4.
2. Peters K. E., Moldowan J. M. // *Organic Geochemistry*. 1991. V. 17. P. 47.
3. Kayukova G. P., Mikhailova A. N., Khasanova N. M., Morozov V. P., Vakhin A. V., Nazimov N. A., Sotnikov O. S. // *Geofluids*. 2018. V. 8. 9730642.
4. Moldowan J. M., Seifert W. K., Gallegos E. J. // *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*. 1985. V. 69. P. 1255.
5. Xiao H., Wang T. G., Li M., Lai H., Liu J., Mao F., Tang Y. // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 2019. V. 172. P. 360.

СЕКЦИЯ В

**Увеличение нефтегазоотдачи,
подготовка, транспорт нефти и газа**

**РАДИОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ ГИДРАТА
КСЕНОНА В ЭМУЛЬСИИ ВОДЫ В НЕФТИ**

А. Ю. Манаков¹, К. Э. Купер², А. Н. Дробчик³, А. К. Сагидуллин¹

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Россия, Новосибирск

²Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН, Россия, Новосибирск

³Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН, Россия, Новосибирск

**RADIOGRAPHIC INVESTIGATION OF XENON HYDRATE
FORMATION IN WATER-IN-OIL EMULSION**

A. Y. Manakov¹, K. E. Kuper², A. N. Drobchik³, A. K. Sagidullin¹

¹NIIC SB RAS, Russia, Novosibirsk

²BINP SB RAS, Russia, Novosibirsk

³IPGG SB RAS, Russia, Novosibirsk

e-mail: manakov@niic.nsc.ru

В докладе будут представлены первые результаты исследования образования гидрата ксенона в эмульсии воды в нефти радиографическим методом. Радиография представляет собой метод исследования структуры объектов за счёт облучения объекта рентгеновскими или гамма-лучами и получения проекционного изображения на специальном чувствительном к лучам элементе. Фактически, получаемые радиографические изображения аналогичны используемым в медицине рентгеновским снимкам. Таким образом, радиографическое исследование гидратообразования в эмульсии позволяет получить информацию о локализации образующегося в эмульсии гидрата, и об особенностях, происходящих при этом процессов. Поскольку поглощение рентгеновских лучей природным газом, водой и нефтью отличается очень мало, радиографическое исследование подобных систем можно проводить только при замене природного газа либо воды на сильно поглощающие компоненты – ксенон, или солевые растворы, соответственно. Именно поэтому в данной работе в качестве гидратообразователя использован ксенон.

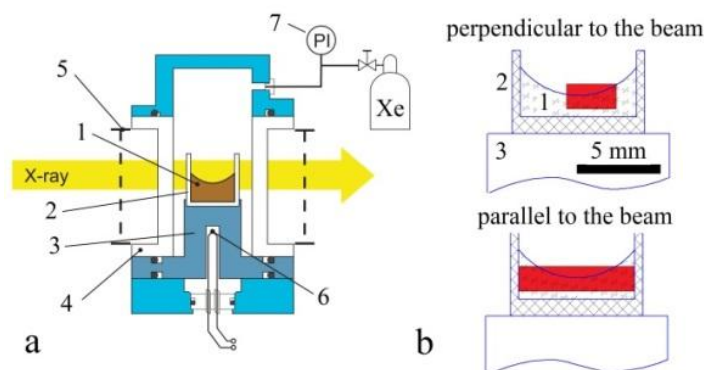


Рисунок 1 – (а) Схема экспериментальной установки. (1) Образец, (2) капролоновая чашка, (3) алюминиевый держатель образца, (4) корпус, (5) охлаждающая рубашка, (6) датчик температуры, (7) датчик давления. (б) Область образца, от которой были получены радиографические изображения

Эксперименты выполнялись на станции 3-го канала ускорителя ВЭПП-3 (ИЯФ СО РАН). Схема экспериментальной установки показана на рис. 1. К торцу алюминиевого держателя образца (3) приклеивалась капролоновая чашечка (2). В чашечку наливалось 200 мкл эмульсии (1). Измеритель температуры соприкасался с держателем образца (3). Подготовленный таким образом образец помещался в ячейку высокого давления, изготовленную из высокопрочного пластика РЕЕК. Регулирование температуры в ячейке осуществлялось продувкой холодного газа через охлаждающую рубашку (5). Далее, ячейка продувалась ксеноном, после чего давление газа поднималось до значения 14 бар. Эмульсия насыщалась ксеноном в течении 8 часов при комнатной температуре. Эксперимент производился следующим образом. Ячейка охлаждалась до $-4\text{ }^{\circ}\text{C}$ со скоростью около $0,5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$. Образование гидрата началось при $-1\text{ }^{\circ}\text{C}$, что привело к повышению температуры в экспериментальной ячейке до $+5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Через 40 мин температура стабилизировалась на

уровне $-4\text{ }^{\circ}\text{C}$. В ходе всего эксперимента проводилась радиографическая съемка с частотой кадров 1 Гц.

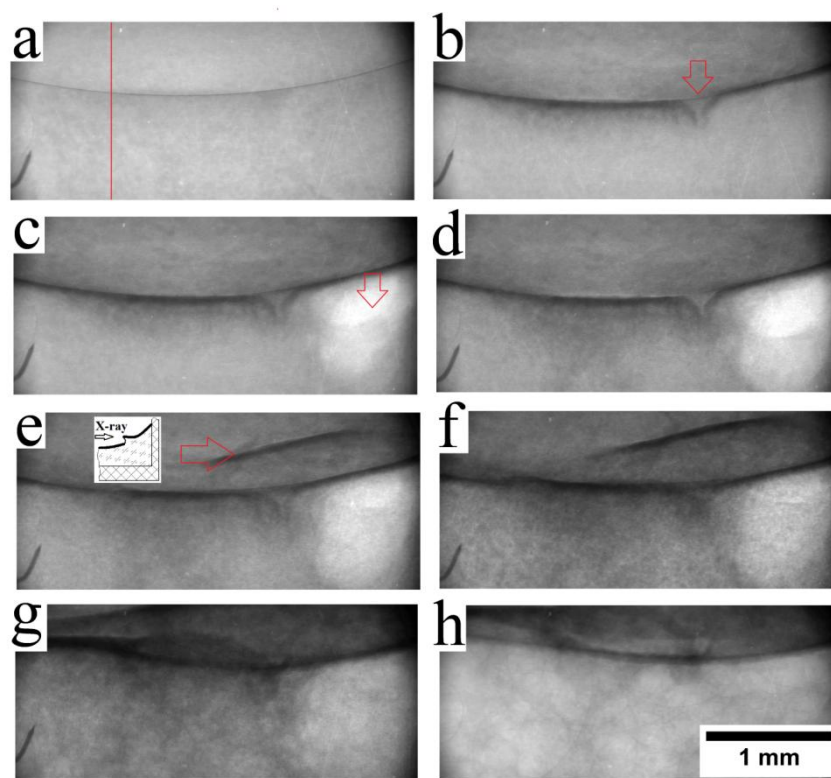


Рисунок 2 – Радиографические изображения, полученные на разных стадиях эксперимента.

Далее указано время, прошедшее с момента начала гидратообразования.

- (a) До гидратообразования, $t = 0$ ч; (b) – образование гидрата на границе газ – эмульсия, $t = 0,18$ ч; (c) и (d) образование гидрата и полости в объеме эмульсии, $t = 0,40$ и $0,65$ ч соответственно; (e) и (f) – дальнейшее образование гидрата в объеме эмульсии и трещиноватость по мениску, $t = 0,79$ и $1,65$ ч соответственно; (g) и (h) – разложение гидрата, $t = 2,98$ и $3,15$ ч соответственно

Типичные радиографические изображения приведены на рисунке 2. Анализ результатов показывает, что процесс гидратообразования в эмульсии протекает в несколько стадий. Первая стадия – появление и рост гидратной «корки» на поверхности раздела вода – эмульсия. Содержание гидрата в этой «корке» наиболее высокое для всего образца. По всей вероятности, это связано с быстрым массопереносом ксенона из газовой фазы в эту область. Процессы утолщения «корки» и роста интенсивности окраски могут быть разделены на две стадии – быструю (с длительностью порядка 100 с) и следующую за ней медленную. На быстрой стадии скорость роста толщины затемненной зоны (и, соответственно, скорость распространения зоны формирования гидрата) составляла несколько микрометров в секунду. На медленной стадии – на порядки ниже. Далее, в объеме эмульсии на отдельных участках образца происходит неравномерный по объему образца рост гидрата, иногда сопровождающийся механическими деформациями всего образца эмульсии. При этом рост гидрат, вероятнее всего, образуется в виде отдельных зерен в объеме эмульсии и не создает непрерывного затемнения на рентгенографических снимках. Наконец, следующая стадия роста гидрата связана с постепенным ростом гидрата по всему объему образца. Эта стадия также сопровождается небольшими изменениями положения мениска. Есть основания предполагать, что в образующейся на поверхности контакта эмульсия – газ гидратной корке зерна гидрата по крайней мере частично срачиваются.

ВЛИЯНИЕ СОЛЯНО-КИСЛОТНЫХ ОБРАБОТОК НА СОДЕРЖАНИЕ ХЛОРООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В НЕФТЯХ ВОСТОЧНОЙ СИБИРИ

Р. А. Ваганов, Н. И. Жижова, Ф. А. Бурюкин
ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет», Россия, Красноярск

THE EFFECT OF HYDROCHLORIC ACID TREATMENTS ON THE CONTENT OF ORGANOCHLORINE COMPOUNDS IN THE OILS OF EASTERN SIBERIA

R. A. Vaganov, N. I. Zhizhova, F. A. Buryukin
SibFU, Russia, Krasnoyarsk
e-mail: rvaganov@sfu-kras.ru

На сегодняшний день интенсификация добычи нефти воздействием кислоты на карбонатную составляющую пласта применяется повсеместно, при этом демонстрируя высокую эффективность, сопоставимую с гидроразрывом пласта. Обработка кислотой позволяет очистить призабойную зону от кольматантов, расширить каналы оттока и повысить трещиноватость. При этом, в результате солянокислотных обработок может происходить образование хлороорганических соединений (ХОС) за счет взаимодействия некоторых компонентов нефти с соляной кислотой [1].

В рамках исследования оценивалось влияние кислотных обработок на образование ХОС в нефтях Куюмбинского и Юрубчено-Тохомского месторождений, их распределение по групповому и фракционному составу.

В исходную нефть добавляли раствор соляной кислоты в соотношении 1:1 и перемешивали в течение 2 часов верхнеприводной мешалкой со скоростью 1500 об/мин. Обработка смеси осуществлялась при разном температурном режиме: 29 °С (температура в пласте), 40 °С, 60 °С. Для более полной оценки влияния соляной кислоты на свойства и состав нефти было принято решение использовать для ряда экспериментов растворы соляной кислоты в концентрациях 18 %, 24 %, 30 %.

Смесь нефти и соляной кислоты после перемешивания проходили тестирование на осадкообразование. Тест заключается в фильтровании каждой пробы через сито 100 меш и проверки наличия сгустков или осадка. Тест считался пройденным при отсутствии осадка, эмульсии или выпадении каких-либо примесей. Если после фильтрования наблюдалось что-либо из вышперечисленного, то тест считался не пройденным [2].

После тестирования на осадкообразование производилась промывка пробы дистиллированной водой от остаточного содержания кислоты. Промывка осуществлялась при соотношении нефть и дистиллированная вода 1:1 не менее 3 раз до достижения рН промывной воды области нейтральной среды. С целью исключения влияния на достоверность результатов определения ХОС соединений хлора неорганического строения, а так же связанной воды пробу нефти обезвоживали адсорбентом.

Содержание ХОС в нефти определяли методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии (РФС) [3]. Результаты количественного содержания ХОС в нефти Куюмбинского месторождения представлены на рис. 1.

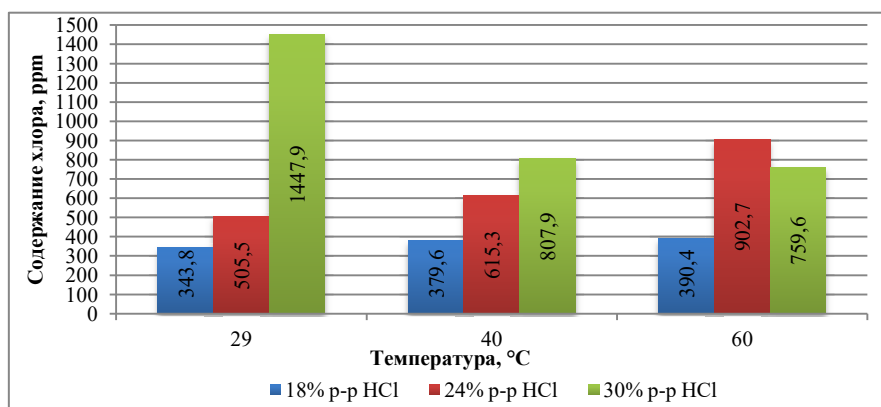


Рисунок 1 – Содержание ХОС в нефти Куюмбинского месторождения после контакта с соляной кислотой при различной температуре

Измерение содержания хлора в пробах исходной нефти показало значение ниже предела обнаружения прибора, поэтому было принято полное его отсутствие (0 ppm).

Для проб нефти, обработка которых проводилась раствором соляной кислоты с концентрацией 18 % и 24 %, заметна устойчивая тенденция увеличения содержания хлора в нефти при ужесточении температурного режима эксперимента. При увеличении температуры эксперимента в высококислой среде (30 % раствор кислоты) могут протекать обратные реакции гидролиза хлорорганических соединений, что подтверждается снижением содержания хлора в пробах нефти для экспериментов с 30 % раствором кислоты и увеличением температуры.

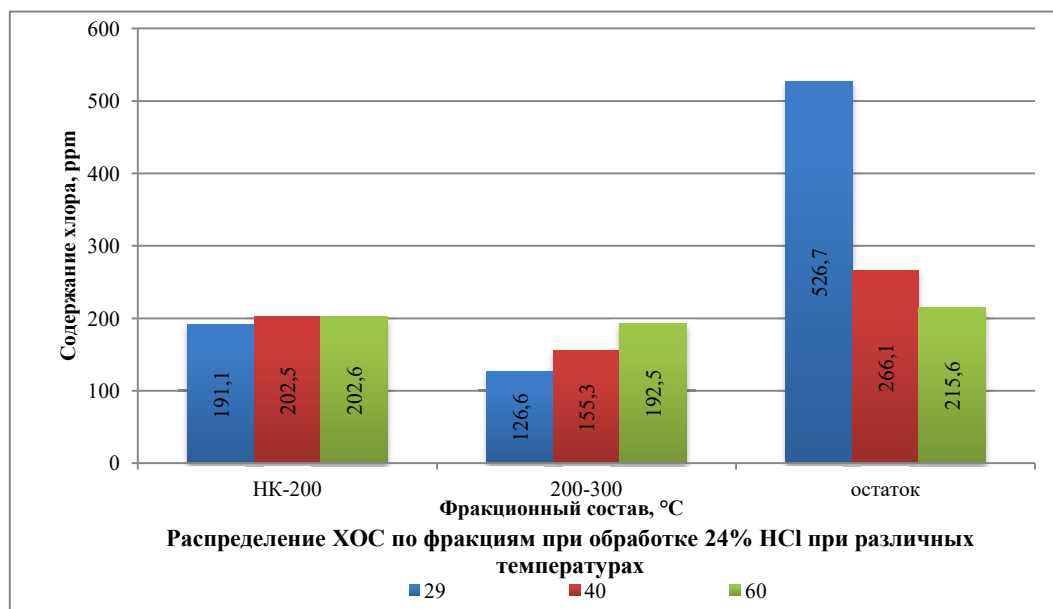


Рисунок 2 – Распределение ХОС по фракциям Юрубчено-Тохомской нефти при обработке 24 % HCl

Несмотря на то, что нормируется содержание ХОС во фракции, выкипающей до 204 °C, существенное количество ХОС концентрируется во фракции 200–300 °C и остатке ($T_{\text{кип}} > 300$ °C). При повышении температуры кислотной обработки наблюдается повышение содержания ХОС в легких фракциях и, наоборот, уменьшение – в остатке.

На основании проведенного исследования можно сделать вывод об интенсификации реакций образования хлорорганических соединений при контакте кислоты средних концентраций с нефтью при повышении температуры с 29 до 60 °C для нефти Куюмбинского месторождения.

Для нефти Юрубчено-Тохомского месторождения получены зависимости распределения содержания ХОС по фракциям. Установлено, что суммарное содержание ХОС во фракции, выкипающей выше 200 °C, превышает содержание в легкой фракции нефти (до 200 °C), нормируемое по ГОСТ 31378-2009.

Литература

1. Татьяна О. С., Абдрахманова С. Н., Сдыкин С. Н., Жилина Е. В. // Сборник научных трудов ТатНИПИнефть. 2017. С. 363.
2. Инструкция № П1-01.03 ТИ-002 Обеспечение и контроль качества при гидроразрыве пласта, кислотном гидроразрыве пласта и большеобъемной обработке призабойной зоны. Приложение 8. Тестирование кислотных составов при проведении ГРП и БОПЗ : ПАО «НК «Роснефть». Москва, 2004. 27 с.
3. Черноруков Н. Г., Нипрук О. В. Теория и практика рентгенофлуоресцентного анализа: учебно-методическое пособие. Саратов : Нижегородский госуниверситет, 2012. 57 с.

МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНАЯ НЕФТЕВЫТЕСНЯЮЩАЯ КОМПОЗИЦИЯ ПРИ ПЛОЩАДНОЙ ЗАКАЧКЕ ГОРЯЧЕЙ ВОДЫ

И. В. Кувшинов, Л. К. Алтунина, В. А. Кувшинов
Институт химии нефти СО РАН, Россия, Томск

MULTIFUNCTIONAL OIL-DISPLACING COMPOSITION COMBINED WITH CONTINUOUS HOT WATER INJECTION

I. V. Kuvshinov, L. K. Altunina, V. A. Kuvshinov
IPC SB RAS, Russia, Tomsk
e-mail: alk@ipc.tsc.ru

В данной работе представлен анализ результатов закачки многофункциональной химической композиции (МФК) МИКА совместно с непрерывной закачкой горячей воды (ГВ) с температурой 210 °С на опытном участке пермо-карбоневой залежи Усинского месторождения высоковязкой нефти. Проведена оценка эффективности и сравнение непрерывной и циклической закачки теплоносителя.

МФК МИКА – многофункциональная химическая композиция на основе ПАВ, комплекса буферных систем и координирующего растворителя. МФК обеспечивает высокую буферную емкость и эффективное нефтевытеснение в широком диапазоне рН, 2,5÷10 ед. рН, и интервале температур 20÷210 °С, снижает вязкость нефти, является и нефтевытесняющей, и потокоотклоняющей [1]. Технология применима для увеличения коэффициента извлечения нефти (КИН) за счет прироста и коэффициента вытеснения, и охвата пласта заводнением или паротепловым воздействием, на месторождениях с карбонатным и терригенным коллекторами, на разных стадиях разработки, в том числе на поздней стадии. В состав МФК входят ПАВ, соли алюминия и аммония, аддукт неорганической кислоты, координирующий растворитель и карбамид.

Пермо-карбоневая залежь Усинского месторождения находится в интервале глубин 1100–1500 м. При начальных условиях нефть пермо-карбоневой залежи характеризуется высокими значениями динамической вязкости, около 710 мПа·с. Пермо-карбоневые отложения имеют крайне неоднородное геологическое строение, пласты-коллекторы сложного типа: каверно-поровые, трещинно-поровые, трещинно-каверно-поровые [2]. Средняя температура пласта составляет 23 °С. Текущее состояние разработки залежи характеризуется высокой степенью обводненности добываемой продукции при низкой освоенности геологических запасов нефти [3], что создает предпосылки для использования различных методов увеличения нефтеотдачи.

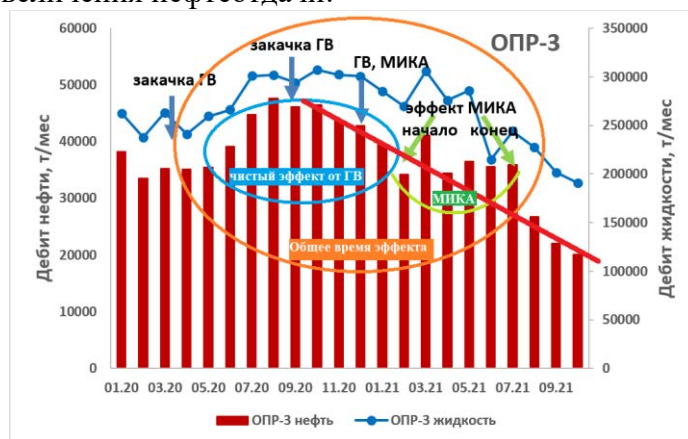


Рисунок 1 – Динамика работы участка ОНР-3 при закачке ГВ и МФК МИКА

На пермо-карбоневой залежи Усинского месторождения, в 2020–2021 годах проведен масштабный промышленный эксперимент по комплексному физико-химическому воздействию на трещиноватый пласт с высоковязкой нефтью с помощью закачки горячей воды 210 °С и нефтевытесняющей многофункциональной химической композиции МФК МИКА на участке ОНР-3 с 11 нагнетательными и 115 добывающими скважинами. Работы проведены по заказу ООО «ЛУКОЙЛ-Коми», закачка выполнялась ООО «ОСК» при научно-инженерном сопровождении ИХН СО РАН и филиала ООО «ЛУКОЙЛ-Инжиниринг»

«ПермНИПИнефть». Первые 8 месяцев работ на участке закачивалась только горячая вода, средний темп закачки 2100 т/сут суммарно по всем скважинам. Затем, в ноябре-декабре 2020 г., была проведена закачка композиции МИКА в 7 нагнетательных скважин, суммарный объем закачки 690 м³. Дополнительно добытая нефть по участку за год составляет 41,5 тыс. тонн, или 5,8–8,4 % от общей добычи. Дополнительная добыча нефти за счет композиции оценивается как 7,5 тыс. тонн (7–10 тонн дополнительной нефти на тонну композиции). Таким образом, в целом по участку закачка композиции дала ~17 % прироста дополнительно добытой нефти. На рисунке 1 представлена динамика работы 115 добывающих скважин опытного участка, с выделением характерных периодов.

Специалистами ООО «ЛУКОЙЛ-Инжиниринг» «ПермНИПИнефть» проведен сравнительный анализ технологической и экономической эффективности закачки горячей воды, как с композицией, так и без, и пароциклических обработок (ПЦО). Результаты приведены в таблице 1, где эффект от ГВ принят за единицу, как базовый, и с ним сравниваются эффекты от ГВ+МИКА, и масштабного применения ПЦО.

Таблица 1 – Сравнение технологической и экономической эффективности ГВ, ГВ+МИКА и ПЦО на пермо-карбоневой залежи Усинского месторождения

Метод	Технологический эффект, дополнительная добыча нефти	Экономический эффект, дополнительный доход
ГВ	1,00	1,00
ГВ+МИКА	1,09	1,14
ПЦО	1,02	1,28

Закачка ГВ без композиции признана недостаточно эффективной, в том числе из-за прорывов воды в добывающие скважины, что наблюдалось на участках вокруг контрольных нагнетательных скважин, где закачка композиции не проводилась. Максимальная добыча нефти достигается при комбинированной закачке ГВ и МФК МИКА, однако это также и самый затратный метод, из-за необходимости применения стационарных нагревательных установок, закачки большого объема воды и реагентов. По экономической эффективности ПЦО значительно выигрывает, поскольку позволяет адресно воздействовать на добывающие скважины небольшим количеством пара, а также выбирать объекты воздействия, что особенно важно при сильном обводнении всего фонда скважин. Отдельно следует отметить возможность использования химических композиций и при ПЦО, что позволяет продлить эффективный период эксплуатации таких скважин [4].

По результатам данного промыслового эксперимента рекомендовано проработать использование циклической закачки ГВ в нагнетательные скважины с целью уменьшения прорывов воды, а также подготовить программу ремонтно-изоляционных работ, в том числе с использованием гелеобразующих композиций. Закачка ГВ+МИКА показала технологический эффект, но в ближайшее время на данном объекте предпочтение будет отдаваться ПЦО из экономических соображений.

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

Литература

1. Altunina L. K., Kuvshinov V. A., Kuvshinov I. V., Stasyeva L. A., Kozlov V. V. // AIP Conference Proceedings. 2022. V. 2509. 020014. URL: <https://doi.org/10.1063/5.0084768>.
2. Рузин Л. М., Чупров И. Ф. Технологические принципы разработки залежей аномально вязких нефтей и битумов. Ухта: УГТУ, 2007. 244 с.
3. Урсегов С. О. // III Международный научный симпозиум «Теория и практика применения методов увеличения нефтеотдачи пластов». Москва, ОАО «ВНИИнефть», 20–21 сентября 2011 г.
4. Kuvshinov I. V., Altunina L. K., Kuvshinov V. A. // IOR 2019 – 20th European Symposium on Improved Oil Recovery. Pau, France, 8–11 April 2019.

ГЛУБОКИЕ ЭВТЕКТИЧЕСКИЕ РАСТВОРИТЕЛИ КАК ОСНОВЫ НЕФТЕВЫТЕСНЯЮЩИХ КОМПОЗИЦИЙ ГБК

М. Р. Шолидодов¹, Л. К. Алтунина^{1,2}, В. В. Козлов^{1,2}, П. К. Криволапенко²

¹Институт химии нефти СО РАН, Россия, Томск

²Национальный исследовательский Томский государственный университет, Россия, Томск

DEEP EUTECTIC SOLVENTS AS THE BASIS OF OIL-DISPLACING COMPOSITIONS GBK

M. R. Sholidodov¹, L. K. Altunina^{1,2}, V. V. Kozlov^{1,2}, P. K. Krivolapenko²

¹IPC SB RAS, Russia, Tomsk

²Tomsk State University, Russia, Tomsk

e-mail: sholidodov93@inbox.ru

Добыча тяжёлых и высоковязких нефтей, запасы которых превышают лёгких и маловязких нефтей, требует новых подходов и методов, разработанных и оптимизированных для конкретных залежей и условий [1–4]. В последнее время, в литературе сообщается о применении ГЭР в качестве «зеленой» альтернативы ПАВ в обычных химических методах увеличения нефтеотдачи. Исследований, связанных с применением ГЭР, в России очень мало, в то время как число публикаций зарубежных научных групп с каждым годом растёт. ГЭР, впервые представленные Эбботом и др. [5].

ГЭР представляют собой эвтектические смеси с их эвтектическими точками ниже, чем у идеальной жидкой смеси из-за:

образования межмолекулярной водородной связи между компонентами;

наличия объёмных несимметричных ионов с малой энергией решетки;

делокализации заряда между акцептором и донором водородной связи.

Один из компонентов выступает в роли акцептора водородных связей, другой компонент ГЭР – донор водородных связей [6–8].

ГЭР являются жидкими, когда они имеют эвтектический или почти эвтектический состав, образованный соответствующим образом смешанным молярным соотношением кислот и оснований Льюиса или Бренстеда.

Совсем недавно в Институте химии нефти СО РАН разработана кислотная химическая нефтевытесняющая композиция ГБК на основе тройной системы ГЭР «борная кислота – карбамид – полиол», обладающая высокой нефтевытесняющей способностью и экологичной безопасностью [1].

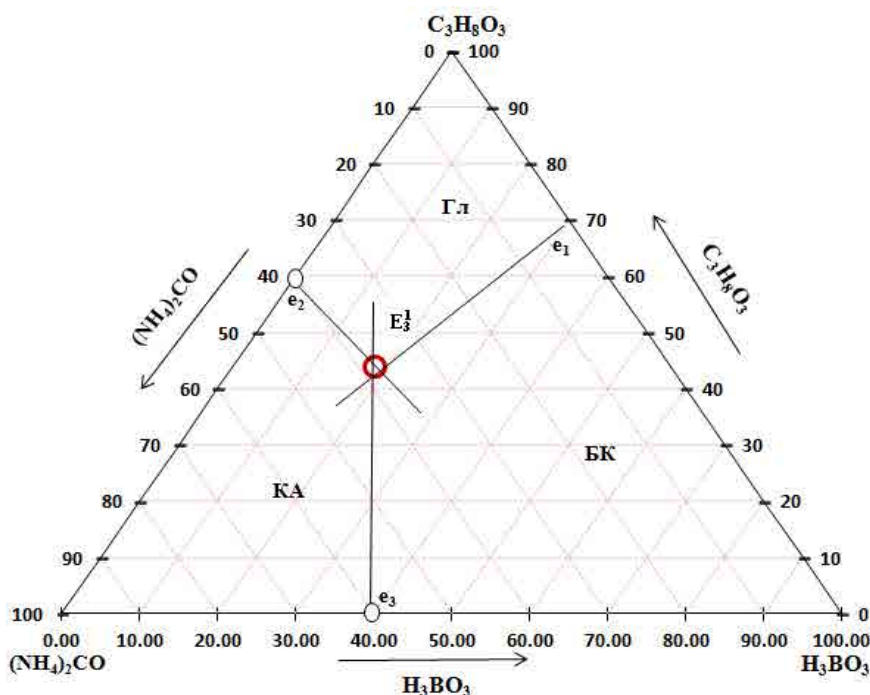
В работе представлены результаты исследования бинарных систем ГЭР «борная кислота – карбамид», «борная кислота – глицерин» и «глицерин – карбамид» и тройной системы «глицерин – карбамид – борная кислота» лежащих в основе нефтевытесняющей композиции ГБК.

Для исследования фазового равновесия бинарных систем ГЭР готовили смеси компонентов в мольном отношении 1:10 ÷ 10:1, с последующим нагреванием и определением температуры плавления или кристаллизации. Установленные зависимости температуры плавления и кристаллизации бинарных систем от мольного соотношения их компонентов позволили построить фазовые диаграммы и определить точки эвтектики, характеризующиеся более низкой температурой кристаллизаций, чем у отдельных компонентов (таблица 1).

Таблица 1 – Зависимости температуры плавления и кристаллизации бинарных систем

Система ГЭР	T _{пл} эвтектики, °С	Эвтектическое соотношение, % мол.
Борная кислота : карбамид	67	60 : 40
Борная кислота : глицерин	минус 26,5	30 : 70
Глицерин : карбамид	минус 26,8	60 : 40

На основе фазовых диаграмм бинарных систем ГЭР была построена диаграмма фазового состояния тройной системы «глицерин – карбамид – борная кислота», в которой обнаружена эвтектическая точка, характеризующаяся значительно более низкой температурой кристаллизации, чем эвтектические точки в бинарных системах, и составляет минус 36,8 °С (рисунок 1).



КА – карбамид; Гл – глицерин; БК – борная кислота

Рисунок 1– Фазовая диаграмма трехкомпонентная системы «глицерин – карбамид – борная кислота»

Таким образом, исследования фазовых равновесий с определением точек эвтектики бинарных и тройных систем дают возможность регулирования свойств систем, путем изменения соотношения их компонентов. Управляемое изменение температуры плавления тройных систем ГЭР, вязкости и значений водородного показателя pH позволит разработать жидкие и твердые товарные формы нефтевытесняющих композиций на их основе.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации».

Литература

1. Алтунина Л. К., Кувшинов В. А., Стасева Л. А., Кувшинов И. В., Козлов В. В. // Георесурсы. 2016. Т. 18. № 4. Ч. 1. С. 281.
2. Altunina L. K., Kuvshinov V. A. // Russian Chemical Reviews. 2007. V. 76. No. 10. P. 971.
3. Яценко И. Г., Полищук Ю. М. Трудноизвлекаемые нефти: физико-химические свойства и закономерности размещения. Томск: В-Спектр, 2014. 154 с.
4. Максутов Р. А. Орлов Г. И., Осипов А. В. // Технологии ТЭК. 2005. № 6. С. 46.
5. Delgado-Mellado N., Larriba M., Navarro P., Rigual V., Ayuso M., García J., Rodríguez F. // Journal of Molecular Liquids. 2018. V. 260. P. 37.
6. Abbott A. P., Boothby D., Capper G., Davies D. L., Rasheed R. K. // Journal of the American Chemical Society. 2004. V. 126. No. 29. P. 9142.
7. Smith E. L., Abbott A. P., Ryder K. S. // Chem. Rev. 2014. V. 114. P. 11060.
8. Cheng H. Y., Liu C. Y., Zhang J. J., Chen L. F., Zhang B. J., Qi Z. W. // Chemical Engineering and Processing-Process Intensification. 2018. V. 125. P. 246.

ПРИМЕНЕНИЕ СПУТНИКОВЫХ ДАННЫХ ДЛЯ АНАЛИЗА ЭКОЛОГИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ НЕФТЕДОБЫВАЮЩИХ ТЕРРИТОРИЙ АРКТИЧЕСКОГО РЕГИОНА

Т. О. Перемитина, И. Г. Ященко
Институт химии нефти СО РАН, Россия, Томск

USE OF SATELLITE DATA TO ANALYSIS OF THE ENVIRONMENTAL STATE OF OIL PRODUCING TERRITORIES IN THE ARCTIC REGION

T. O. Peremitina, I. G. Yashchenko
IPC SB RAS, Russia, Tomsk
e-mail: pto@ipc.tsc.ru

Помимо богатых природных ресурсов Арктические регионы характеризуются экологически значимой особенностью – ландшафты здесь крайне уязвимы, а природные экосистемы имеют низкую способность к восстановлению. Это требует обоснованного, рационального и экономичного подхода к освоению и использованию уникальных арктических территорий в процессе хозяйственной деятельности. Промышленная деятельность в Арктике сопровождается значительной трансформацией природных ландшафтов, степень которой зависит от характера антропогенного воздействия, устойчивости экосистем и других факторов. Негативные изменения разной степени интенсивности в природных ландшафтах приводят к возникновению нарушенных зон, обусловленных техногенным загрязнением и механическим повреждением растительности и почв. Возникновение нарушенных зон характеризуется морфологическими изменениями экосистем всех типов. В зависимости от преобладающего типа загрязнения формируются различные типы нарушенных зон, существенно различающиеся по степени изменчивости этих экосистем. В процессе добычи углеводородного сырья площади, а также глубина морфологических изменений в малоустойчивых арктических экосистемах зависят в основном от интенсивности и длительности техногенных воздействий, состава загрязняющих веществ и предпосылок их накопления [1]. Определение современного состояния арктических экосистем и прогноз их дальнейшего развития имеет важное прикладное значение, поэтому актуально проводить непрерывные мониторинговые исследования экологического состояния Арктических нефтегазодобывающих территорий. Важной задачей является разработки и практического применения различных методик количественной оценки состояния растительного покрова и анализа интегральной реакции экосистем на техногенное воздействие. Перспективным и экономически оправданным подходом к оценке экологического состояния труднодоступных Арктических территорий является применение методики выявления экологических проблем с использованием спутниковых данных. Алгоритмы количественной оценки состояния растительности, основанные на расчете вегетационных индексов по спутниковым данным, позволяют проводить оценку динамики растительного покрова на протяжении всего вегетационного периода и делать выводы о текущем состоянии растительного покрова труднодоступных территорий.

Целью работы является обработка и анализ значений вегетационного индекса растительности EVI (Enhanced Vegetation Index), рассчитанных по спутниковым данным MODIS (Moderate Resolution Imaging Spectroradiometer) для оценки экологического состояния территории углеводородного месторождения Пуровского района ЯНАО за многолетний период. Объектом исследования является территория Губкинского нефтегазоконденсатное месторождения, расположенного в лесотундровой зоне на территории Пуровского района Ямало-Ненецкого автономного округа (ЯНАО) в 50 км к юго-западу от г. Тарко-Сале [2]. С применением разработанной ранее методики проведен анализ сезонной динамики значений спектрального индекса EVI за периоды вегетации 2016–2020 гг. с 25 мая (145-й день в году) по 14 сентября (257-й день в году).

Значения вегетационного индекса EVI, рассчитанные по разновременным спутниковым данным, характеризуют отражательную способность растительного покрова – по соотношениям отражающей способности в различных спектрах позволяет выделить: территории без растительного покрова, территории с фотосинтетически неактивной растительностью или территории с фотосинтетически активной растительностью.

Расчет значений индекса EVI выполнен наложением векторных полигональных слоев территории Губкинского нефтегазоконденсатного месторождения на разновременные спутниковые снимки MOD13Q1 с информацией об индексе EVI за период 2016–2020 гг. Вычисления проведены с помощью инструмента «Зональная статистика» геоинформационной системы ArcGis 10.8. На рис. 1 представлена динамика изменения средних значений индекса EVI растительного покрова Губкинского нефтегазоконденсатное месторождения за исследуемый 5-ти летний период.

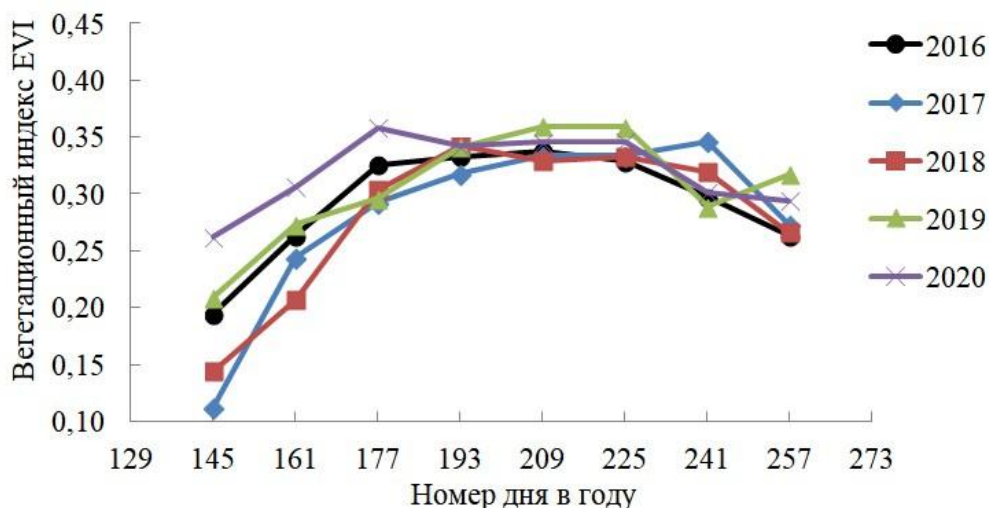


Рисунок 1 – Динамика изменения значений индекса EVI

Установлено, что за пятилетний период максимальная амплитуда изменений между значениями индекса EVI (0,1499) наблюдается на 145-ом дне вегетации (25 мая), где также установлено минимальное значение индекса EVI (0,1121) в 2017 г. Важно отметить, что общим для всех является вид кривых – парабола, где пик приходится в основном на 209-ый день вегетации, а максимальное значение индекса EVI (0,3595) установлено в 2019 г. Также можно отметить, что в среднем тенденция изменения значений индекса EVI однотипна – высокие значения в 2019–2020 гг. и минимальные значения в 2017 г.

Таким образом, анализ динамики изменения значений индекса EVI растительного покрова территории Губкинского нефтегазоконденсатное месторождения позволил определить минимальные и максимальные значения индекса для исследуемой территории, а также выявить тенденции увеличения его значений с 2019 г., что свидетельствует о процессе восстановления растительного покрова. Примененная методика количественной оценки состояния растительного покрова, основанная на использовании спутниковых данных, позволяет анализировать состояние растительного покрова, что оказывает значительную помощь в своевременной оценке экологической ситуации и принятии решений в устранении и профилактики загрязнения окружающей среды.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (НИОКТР 121031500048-1).

Литература

1. Бондур В. Г. // Современные проблемы дистанционного зондирования земли из космоса. 2010. Т. 6. № 1. С. 3.
2. Обустройство южного участка Губкинского месторождения. ТЭО. Охрана окружающей среды. ОВОС. ТюменНИИгипрогаз, 1997. 186 с.

СРАВНЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОТИВОТУРБУЛЕНТНЫХ ПРИСАДОК В НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТАХ

В. Н. Манжай

Институт химии нефти СО РАН, Россия, Томск

COMPARISON OF THE EFFICIENCY OF ANTI-TURBULENT ADDITIVES

V. N. Manzhai

IPC SB RAS, Russia, Tomsk

e-mail: mang@ipc.tsc.ru

В настоящее время для снижения энергетических затрат (DR , %) при транспорте нефти и нефтепродуктов (бензин, керосин и дизельное топливо) по магистральным трубопроводам широко применяются противотурбулентные присадки (ПТП) на полимерной основе [1]. На начальном этапе использования присадок они поступали в нефтеперекачивающие компании в виде очень **вязких концентрированных растворов** ($\eta > 1$ Па·с и $5\% < C < 10\%$ мас.) высокомолекулярных полимеров ($M_r > 1 \cdot 10^6$). Основным требованием к ПТП является их высокая молекулярная масса и хорошая растворимость в нефти. Теоретически обосновано [1, 2], что названным критериям из всех нефтерастворимых полимеров лучше всего соответствуют высокомолекулярные **поли- α -олефины**, для углеводородных растворов которых выполняется неравенство

$$[\eta] \cdot M \cdot \tau_w / RT > 1 \quad (1)$$

При очень малых значениях напряжения сдвига ($\tau_w < 10$ Па) в магистральных трубопроводах эффект снижения гидродинамического сопротивления будет проявляться при тем меньшем напряжении сдвига в трубе, чем ниже температура (T , К) и чем больше молярная масса (M , кг/моль) образца, а также чем выше характеристическая вязкость раствора ($[\eta]$, м³/кг), величина которой свидетельствует о совместимости (растворимости) конкретного образца полимера с растворителями различной химической природы.

Предварительные расчеты показывают, что в натуральных условиях больших трубопроводов необходимо применять хорошо растворимые полимеры, имеющих характеристическую вязкость $[\eta] > 1$ м³/кг и очень большую молярную массу $M > 1000$ кг/моль.

В последнее время нефтяные компании стали использовать **маловязкие** ($\eta < 0,1$ Па·с) присадки с высоким содержанием ($C \sim 25\text{--}30\%$ мас.) сверхвысокомолекулярного полимера ($M_r > 5 \cdot 10^6$). Такие присадки имеют **коллоидную форму** (суспензии), в которых дисперсионной средой являются полярные органические жидкости (спирты), не растворяющие полимер, но хорошо совместимые с нефтью. Для снижения сопротивления и, соответственно энергетических затрат наполовину ($DR \sim 50\%$), в нефтепровод дозируют ничтожно малое количество присадки ($C < 10$ г/м³), что делает экономически выгодным применение ПТП в энергосберегающих технологиях трубопроводного транспорта.

Российские компании в настоящее время эпизодически используют суспензионные ПТП зарубежного производства («Baker», «Necadd», «X-Pand» и др.). Наши академические институты (ИК СО РАН и ИНХС РАН) и НИ Томский политехнический университет) также ведут синтезы и исследования с целью разработки технологии получения отечественных ПТП. Результатом этих работ стал пуск в 2019 году компанией ООО «Транснефть» завода по производству отечественной ПТП (г. Елабуга). Но в РФ имеются и другие более мелкие производители присадок: «РТ FLYDE», г. Екатеринбург; СНИТРЕН», г. Казань; «ForeFTA», г. Яровое; «НАРА», г. Тольятти. Результаты сравнительных исследований физико-химических и гидродинамических свойств этих четырех ПТП, проведенных в Институте химии нефти СО РАН, представлены в настоящем докладе.

Экспериментальное определение противотурбулентных свойств отечественных присадок, представленных выше, проводили на турбулентном реометре, конструкция которого подробно описана в работе [1]. Тестирование растворов присадок в бензине проводили при двух напряжениях сдвига на стенке цилиндрического канала турбореометра $\tau_{w(1)} = 4$ Па и $\tau_{w(2)} = 10$ Па. Получили набор концентрационных кривых с максимумом величины $DR \approx 50\%$ при разных концентрациях, аналогичных изображенным на рисунке 1.

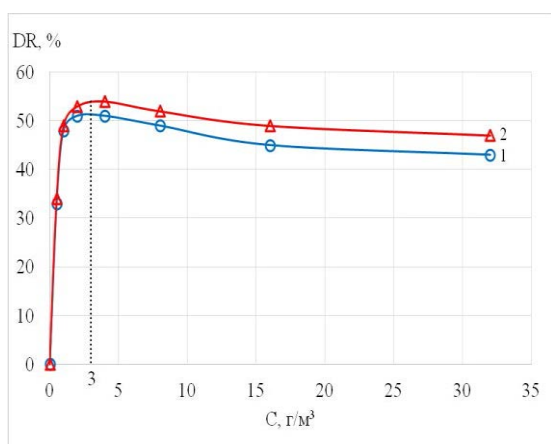


Рисунок 1 – Зависимость эффекта ($DR = 50\%$) от концентрации ($C, \text{г/м}^3$) полимера «Вакер» в бензине при напряжениях сдвига на стенке трубы $\tau_w = 4 \text{ Па}$ (1) и $\tau_w = 10 \text{ Па}$ (2)

Зависимости $DR = f(C)$ у всех 4-х протестированных образцов полимеров, производимых в РФ, подобны кривым рис. 1 и все имеют свои максимумы $DR_{\text{MAX}} \approx 50\%$, но при разных значениях «оптимальной» концентрации ($C_{\text{ОПТ.}}$), величины которых индивидуальны для каждого образца полимера. Как видно из таблиц 1 и 2, в нефти и бензине наиболее экономически выгодным является применение присадки НАРА.

Таблица 1 – Реологические свойства российских ПТП, растворенных в бензине

Свойства присадок	PT FLYDE	ForeFTA	СНИТРЕН	НАРА
Характеристическая вязкость, $[\eta]^{\text{бензин}}, \text{м}^3/\text{кг}$	1,32	1,63	2,05	2,55
Содержание полимерных частиц в суспензии, % мас.	25	25	25	25
«Оптимальная» концентрация для максимума эффекта, $C_{\text{ОПТ.}}, \text{г/м}^3$	14	12	8	6

Известно [1], что при смене растворителя и, соответственно, при изменении характеристической вязкости полимера в двух разных растворителях ($[\eta]_1$ и $[\eta]_2$) для одного и того же образца полимера выполняется тождество $C_1 \cdot [\eta]_1 = C_2 \cdot [\eta]_2$. При переходе от бензина к худшему растворителю (нефти) для получения максимального эффекта потребуется более высокая концентрация присадки:

$$C_{\text{ОПТ.}}^{\text{Нефть}} = \frac{[\eta]^{\text{бензин}}}{[\eta]^{\text{Нефть}}} \cdot C_{\text{ОПТ.}}^{\text{бензин}} \quad (2)$$

Таблица 2 – Реологические свойства российских ПТП, растворенных в нефти

Свойства присадок	PT FLYDE	ForeFTA	СНИТРЕН	НАРА
Характеристическая вязкость, $[\eta]^{\text{бензин}}, \text{м}^3/\text{кг}$	0,88	0,97	1,35	1,64
«Оптимальная» концентрация присадки, $C_{\text{ОПТ.}}, \text{г/м}^3$	21	20	12	8

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (НИОКТР № 121031500048-1).

Литература

1. Гареев М. М., Лисин Ю. В., Манжай В. Н., Шаммазов А. М. Противотурбулентные присадки для снижения гидравлического сопротивления трубопроводов. Санкт-Петербург: Недра, 2013. 228 с.
2. Манжай В. Н., Несын Г. В. // Наука и технологии трубопроводного транспорта нефти и нефтепродуктов. 2021. Т. 11. № 5. С. 506.

**ФИЗИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ОБРАБОТКИ ПРИЗАБОЙНОЙ ЗОНЫ ПЛАСТА
МЕСТОРОЖДЕНИЯ ВЫСОКОВЯЗКОЙ НЕФТИ КИСЛОТНОЙ НЕФТЕВЫТЕСНЯЮЩЕЙ
КОМПОЗИЦИЕЙ**

В. В. Козлов^{1,2}, М. Р. Шолидодов¹, Л. К. Алтунина^{1,2}

¹Институт химии нефти СО РАН, Россия, Томск

²НИ ТГУ, Россия, Томск

**PHYSICAL MODELING OF THE TREATMENT OF THE BOTTOM-HOLE ZONE OF THE RESERVOIR
OF A HIGH-VISCOSITY OIL FIELD WITH AN ACID OIL-DISPLACING COMPOSITION**

V. V. Kozlov^{1,2}, M. R. Sholidodov¹, L. K. Altunina^{1,2}

¹IPC SB RAS, Russia, Tomsk

²Tomsk State University, Russia, Tomsk

e-mail: kozlov_yv2004@mail.ru

Наиболее эффективными методами извлечения высоковязкой нефти или нефти месторождений, находящихся на поздней стадии разработки, являются третичные методы увеличения нефтеотдачи. К ним относятся термические методы (пароциклическая обработка скважин, закачка горячей воды или пара в пласт), микробиологические и т. д. Также используются физико-химические технологии воздействия на пласт (полимерное и щелочное заводнение, обработка продуктивного пласта кислотными нефтевытесняющими агентами [1, 2] и др.), позволяющие увеличить величину текущего и конечного коэффициента извлечения нефти путем выравнивания и перераспределения фильтрационных потоков в пласте, снижения поверхностного натяжения на границе порода–нефть–вода, уменьшения набухаемости породы коллектора и др., а также комплексное воздействие этих методов на продуктивные пласты.

В данной работе представлены результаты исследования эффективности обработки призабойной зоны пласта кислотной нефтевытесняющей композицией на основе поверхностно-активного вещества, аддукта неорганической кислоты, карбамида и многоатомного спирта, разработанной в Институте химии нефти СО РАН, путем непрерывной закачки композиции в «нагнетательную скважину» [3, 4].

Эксперименты по физическому моделированию процесса вытеснения нефти с использованием кислотной нефтевытесняющей композиции проводились на установке для изучения фильтрационных свойств гетерогенной модели однородного пласта, состоящей из двух параллельных колонок, заполненных дезинтегрированным керновым материалом карбонатного состава, имеющих различные значения газовой проницаемости. Для определения порового объема модели пласта колонки последовательно насыщались моделью пластовой воды, а затем моделью нефти Усинского месторождения.

В качестве модели нефти Усинского нефтяного месторождения использовали термостабилизированную разбавленную нефть Усинского месторождения с керосином в соотношении 70:30, имеющую вязкость 45–60 мПа·с.

Результаты фильтрационных испытаний представлены в табл. 1.

Таблица 1 – Результаты фильтрационных испытаний

Модель	№ колонок	Газопроницаемость колонки, мкм ²	Отношение подвижностей (до закачки композиции / при фильтрации композиции)	Коэффициент нефтевытеснения		Максимальный градиент давления при прокачке композиции, МПа/м
				Водой / водой и композицией, %	Прирост за счет композиции, %	
3	1	1,505	1,64:1 / 1,45:1	38,3 / 92	53,7	8,85
	2	0,562		42,4 / 86,8	44,4	
4	1	1,870	2,81:1 / 1:1,17	63,5 / 95	23,3	1,95
	2	0,969		39,4 / 96,1	48,8	

Анализируя результаты эксперимента по оценке эффективности обработки призабойной зоны нефтенасыщенного пласта с карбонатным типом коллектора, можно сделать вывод об очень высокой нефтewытесняющей способности композиции ГЭР на основе глицерина. Суммарный прирост коэффициента нефтewытеснения по модели за счет моделирования естественного режима разработки и паротеплового воздействия на пласт композиции на основе глицерина составил 95 % для первой колонки и 96,1 % для второй колонки.

На рисунке 1 представлены изменения подвижности жидкости в колонках (составляющих модель неоднородного пласта).

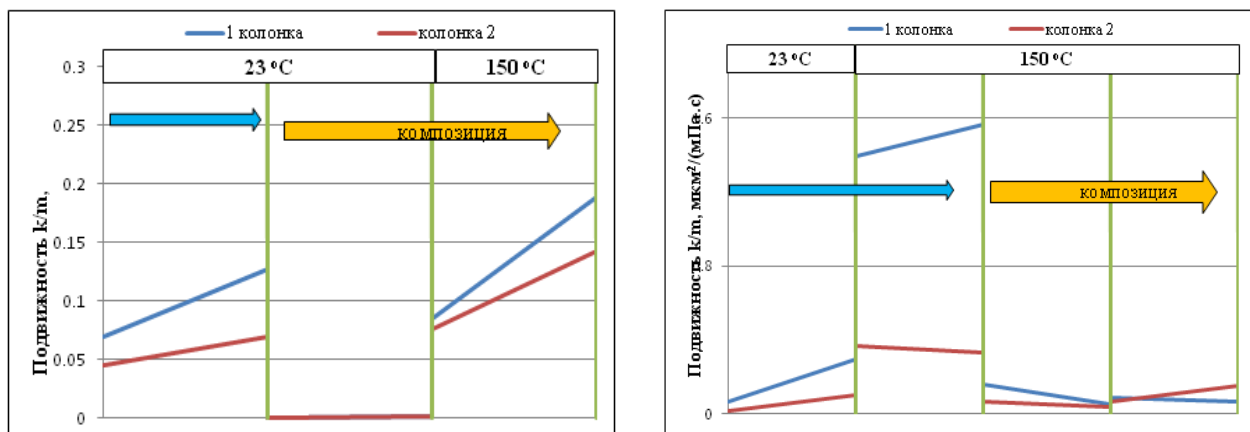


Рисунок 1 – Подвижность жидкости в колонках при фильтрации пластовой воды Усинского месторождения после использования композиции при низко- и высокотемпературной обработке

Результаты эксперимента по моделированию нефтewытеснения из призабойной зоны кислотной нефтewытесняющей композицией показали, что обработка приводит к увеличению коэффициента извлечения нефти до 96,1 % при приросте коэффициента нефтewытеснения 44,4–53,7 %, при низкой и 23,3–48,8 %, при высокой температуре. При моделировании процесса нефтewытеснения показано увеличение подвижности жидкости в колонках (проницаемостей колонок).

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.

Литература

1. Силин М. А., Магадова Л. А., Цыганков В. А., Мухин М. М., Давлетшина Л. Ф. Кислотные обработки пластов и методики испытания кислотных составов : учебное пособие. Москва: РГУ нефти и газа имени И. М. Губкина, 2011. 142 с.
2. Алтунина Л. К., Кувшинов В. А., Стасьева Л. А., Кувшинов И. В. // Химия в интересах устойчивого развития. 2018. Т. 26. № 3. С. 261.
3. Al-Rujaibi O., Al-Wahaibi Y., Pourafshary P., Al-Hajri R., Mosavat N. // Journal of Petroleum Science and Engineering. 2016. V. 144. P. 66.
4. El-hoshoudy A. N., Soliman F. S., Mansour E. M., Zaki T., Desouky S. M. // Journal of Molecular Liquids. 2019. V. 294. 111621.

ВЛИЯНИЕ КОЛИЧЕСТВА ПРОПЛАСТКОВ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПОЛИМЕРНОЙ ГЕЛЕОБРАЗУЮЩЕЙ КОМПОЗИЦИИ В ТРЕЩИНОВАТОМ ПЛАСТЕ

И. В. Кувшинов, В. А. Кувшинов, Л. К. Алтунина
Институт химии нефти СО РАН, Россия, Томск

NUMBER OF INTERLAYERS INFLUENCE ON THE EFFICIENCY OF A POLYMER GEL-FORMING COMPOSITION IN A FRACTURED RESERVOIR

I. V. Kuvshinov, V. A. Kuvshinov, L. K. Altunina
IPC SB RAS, Russia, Tomsk
e-mail: alk@ipc.tsc.ru

В данной работе представлен анализ результатов закачки полимерной гелеобразующей композиции ПСБ для ограничения водопритока и увеличения добычи нефти в пять добывающих скважин пермо-карбоневой залежи Усинского месторождения. Рассмотрено влияние расчлененности, выраженное в количестве перфорированных пропластков, на эффективность обработки.

Композиция ПСБ представляет собой систему из двух водных растворов: раствор 1 (гелеобразователь) на основе водорастворимого полимера, аддукта неорганической кислоты и многоатомного спирта; раствор 2 (сшиватель) на основе соли неорганической кислоты и многоатомного спирта. В композиции ПСБ используется полимер с верхней критической температурой растворения, пленки которого имеют наиболее низкую газопроницаемость из промышленных полимеров. При чередующейся закачке растворов при их смешении непосредственно в пласте образуется объемный гель, блокирующий прорывы воды или газа, что приводит к повышению эффективности работы скважин и увеличению добычи нефти. Композиция предназначена для холодных пластов в интервале температур 0–30 °С. Лабораторные исследования и разработка покомпонентной схемы закачки были представлены в [1].

Пермо-карбоневая залежь Усинского месторождения находится в интервале глубин 1100–1500 м. При начальных условиях нефть пермо-карбоневой залежи характеризуется высокими значениями динамической вязкости, около 710 мПа·с. Пермо-карбоневые отложения имеют крайне неоднородное геологическое строение, пласты-коллекторы сложного типа: каверно-поровые, трещинно-поровые, трещинно-каверно-поровые [2]. Средняя температура пласта составляет 23 °С. Текущее состояние разработки залежи характеризуется высокой степенью обводненности добываемой продукции при низкой освоенности геологических запасов нефти [3], что создает предпосылки для использования различных методов увеличения нефтеотдачи, в частности, применения химических гелеобразующих композиций для ограничения водопритока.

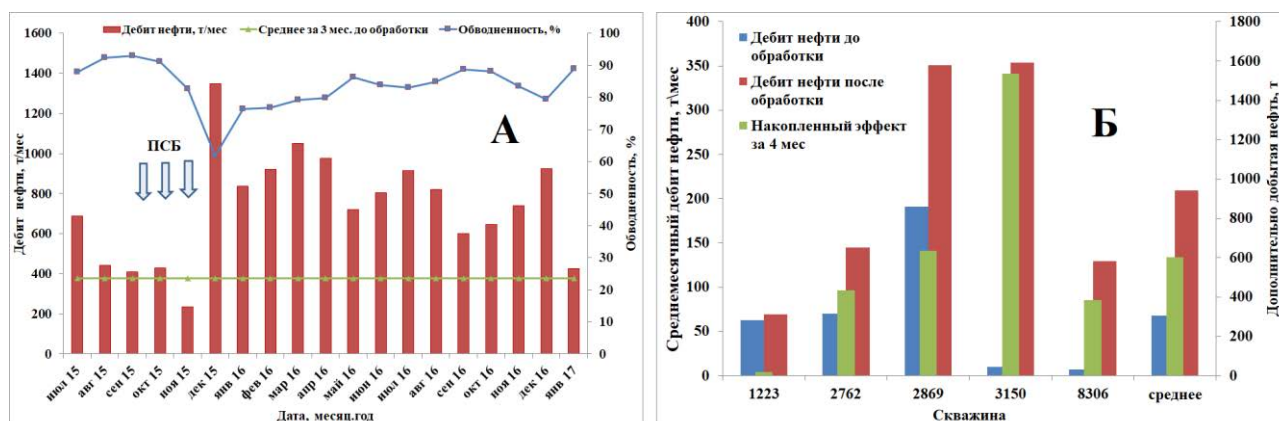


Рисунок 1 – Результат обработки скважин композицией ПСБ. (А) сводный график по 5 скважинам. (Б) Эффект по отдельным скважинам

Первые промышленное испытание композиции ПСБ проведены в конце 2015 года ООО «ОСК» по заказу ООО «ЛУКОЙЛ-Коми» на пяти добывающих скважинах пермо-карбоневой залежи Усинского месторождения, не охваченных паротепловым воздействием. В среднем по обработанным ПСБ скважинам отмечается снижение обводненности, снижение дебитов по жидкости и увеличение добычи нефти (рисунок 1А). Однако наблюдался большой

разброс эффекта по отдельным скважинам (рисунок 1Б), как по непосредственному изменению дебита по нефти после обработки, так и по накопленному значению дополнительно добытой нефти. Проанализировав, чем отличаются эти скважины, было выявлено, что у них разное число перфорированных пропластков, и прослеживается четкая взаимосвязь между количеством пропластков и эффективностью обработки.

Таблица 1 – Количество перфорированных пропластков и эффект обработки ПСБ

Скважина	Кол-во интервалов перфорации	Общая перф. толщина, м	Доп. добытая нефть за 4 мес, т.	Прирост дебита нефти, т/мес
2762	3	30,9	435	74,9
2869	2	28,6	636	159
3150	1	27,4	1536	344,1
1223	6	47,4	20	6,6
8306	3	13	383	122,7

Их данных, приведенных в таблице 1, следует, что чем меньше отдельных перфорированных пропластков было в скважине, тем больше был эффект. Это, на первый взгляд, противоречит традиционному подходу, что эффективность технологий ограничения водопритока выше в более расчлененных пластах, где можно выявить конкретный интервал поступления воды в скважину. Однако, в данном случае необходимо учитывать сложную трещиноватую структуру коллектора, которая, по сути, уже разделена на высокопроницаемую сеть трещин и низкопроницаемую матрицу, и каждый отдельный пропласток состоит из двух условных частей, с высокой и низкой проницаемостью. Предположительно, однократная обработка гелеобразующим составом может эффективно перераспределить потоки и отсечь воду в связанной системе из двух зон с разной проницаемостью, но ее недостаточно, чтобы охватить большое количество пропластков сразу, эффективное перераспределение будет только в самом проницаемом пропластке. Для решения этой проблемы можно предложить два способа. Первый – это использовать селективную обработку пропластков, например, при помощи пакеров. Второй – это разделить объем закачиваемой гелеобразующей композиции на порции, и проводить две и более последовательных обработки, с выдержкой на гелеобразование между ними, с идеей, что первая обработка будет блокировать наиболее проницаемый пропласток, а следующая, соответственно, будет воздействовать уже на другие. Результаты проведенного исследования должны учитываться при отборе скважин-кандидатов на обработку, для повышения эффективности использования полимерных гелеобразующих композиций в трещиноватых коллекторах.

Литература

1. Кувшинов И. В., Кувшинов В. А., Алтунина Л. К., Стасьева Л. А. // Геомодель – 2016 : 18-я научно-практическая конференция по вопросам геологоразведки и разработки месторождений нефти и газа, г. Геленджик, 2016 г.
2. Рузин Л. М., Чупров И. Ф. Технологические принципы разработки залежей аномально вязких нефтей и битумов. Ухта: УГТУ, 2007. 244 с.
3. Урсегов С. О. // III Международный научный симпозиум «Теория и практика применения методов увеличения нефтеотдачи пластов». Москва, ОАО «ВНИИнефть», 20–21 сентября 2011 г.

МЕТОДИКА ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФЛУОРЕСЦЕНТНОГО КРАСИТЕЛЯ В ВОДЕ

М. Г. Патрушев¹, П. А. Задорожный¹, С. В. Суховерхов¹, Р. У. Кунаев²
¹Институт химии ДВО РАН, Россия, Владивосток
²Сахалин Энерджи Инвестмент Компани, Россия, Южно-Сахалинск

HPLC FLUORESCENT DYE DETERMINATION IN WATER

M. G. Patrushev¹, P. A. Zadorozhny¹, S. V. Sukhoverhov¹, R. U. Kunaev²
¹Institute of Chemistry FEB RAS, Russia, Vladivostok
²Sakhalin Energy LLC, Russia, Yuzhno-Sakhalinsk
 e-mail: patrushev@ich.dvo.ru

Метод трассерных исследований широко применяется для контроля утечек в различных технологических процессах, в экологии, при исследовании пути миграции вод в геохимических и гидрологических исследованиях. Для этих целей часто применяют флуоресцеин – ксантеновый краситель с химической формулой $C_{10}H_{12}O_5$ и его динатриевую соль уранин. Существуют флуориметрические методики определения концентрации флуоресцеина и уранина в воде с диапазоном измеряемых концентраций 1–100 мкг/дм³ [1]. Целью данной работы была разработка методики определения флуоресцеина в соленых пластовых и пресных поверхностных водах с пределом количественного обнаружения 1 нг/дм³.

Подобные задачи могут быть успешно решены методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с флуориметрическим детектированием. Уранин в зависимости от pH может существовать в виде катиона, нейтральной молекулы, моноаниона и дианиона [2]. Выход флуоресценции уранина зависит от различных факторов, но наиболее важным параметром является pH, так как выход флуоресценции максимален при основных pH. Однако при таких условиях в обращенно-фазной ВЭЖХ ухудшается удерживание ионных форм, из-за чего необходимо введение ион-парных реагентов. Кроме того, это значительно сужает выбор колонок для ВЭЖХ ввиду возможной деструкции обращенно-фазных сорбентов при pH > 7,5. Использование полимерной C18 колонки Shodex Asahipak в изократических условиях (элюент 0,05 М водный ацетат аммония + 5 мМ гидроксид тетрабутиламмония – ацетонитрил 7:3, pH 8,75) позволяет добиться приемлемого удерживания флуоресцеина и отделения его от органических мешающих компонентов (рис. 1). Однако предел количественного обнаружения у флуориметрического детектора недостаточен, и в данных условиях удается анализировать только образцы поверхностных пресных вод, высокое содержание солей в пластовых водах делают проведение анализа невозможным.

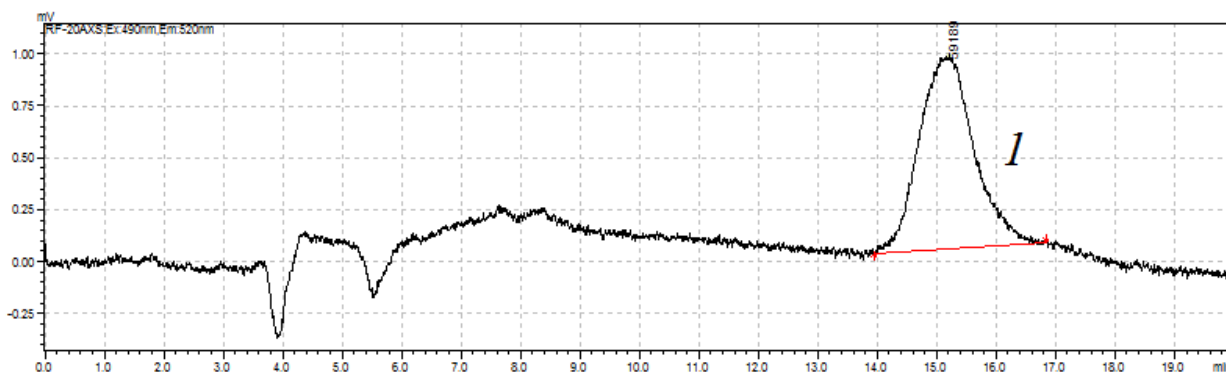


Рисунок 1 – Хроматограмма исследуемого образца поверхностных вод с добавкой уранина (пик 1)

Для повышения чувствительности проводили предварительное концентрирование методом твердофазной экстракции (ТФЭ) с использованием картриджей Диапак С16. Для нанесения образец подкисляли до pH 3, картридж промывали деионизированной водой для удаления солей и элюировали основным метанолом. Элюат упаривали на роторном

испарителе и перерастворяли в элюенте для ВЭЖХ. Оценка эффективности ТФЭ уранина приведена в таблице 1.

Таблица 1 – Оценка эффективности ТФЭ уранина

Параметр	Номер эксперимента				
	1	2	3	4	5
Введено, нг/дм ³	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Найдено, нг/дм ³	1,03	0,84	0,91	0,89	0,92
Соотношение введено/найденно, %	103	84	91	89	92

Были проведены эксперименты для определения тепловой устойчивости уранина. Модельные растворы пластовой воды с добавлением уранина помещали в реактор гидротермального синтеза на 12 часов при температуре 300 °С. Результаты термических испытаний приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Термическая устойчивость флуоресцеина

Параметр	Номер эксперимента				
	1	2	3	4	5
Введено, нг/дм ³	100	100	100	100	100
Найдено, нг/дм ³	26	23	21	26	31
Соотношение введено/найденно, %	26	23	21	26	31

Методика была опробована для определения уранина в образцах, отобранных в рамках программы мониторинга промышленного размещения в пластах горных пород попутных вод и вод, использованных для собственных технологических нужд нефтедобывающего предприятия.

Работа выполнена на оборудовании ЦКП ДВЦСИ ИХ ДВО РАН по программе фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2021–2023 годы № FWFN (0205)-2022-0002.

Литература

1. М01-54-2014 Методика измерений массовой концентрации флуоресцеина в пробах природных и пластовых вод флуориметрическим методом на анализаторе жидкости «Флюорат-02». Люмэкс, 2014. 11 с.
2. Smith S. A., Pretorius W. A. // Water SA. 2002. V. 28. P. 395.

**СПУТНИКОВЫЕ ДАННЫЕ ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ ПОТЕПЛЕНИЯ АРКТИЧЕСКИХ
ЛАНДШАФТОВ В УСЛОВИЯХ НЕФТЕГАЗОДОБЫЧИ**

*М. Н. Алексеева, И. Г. Ященко
Институт химии нефти СО РАН, Россия, Томск*

**SATELLITE DATA WHEN STUDYING THE WARMING OF THE ARCTIC LANDSCAPES UNDER
THE CONDITIONS OF OIL AND GAS PRODUCTION**

*M. N. Alekseeva, I. G. Yashchenko
IPC SB RAS, Russia, Tomsk
e-mail: amn@ipc.tsc.ru*

Неустойчивость мерзлых пород Арктической зоны связана с природными циклами климатического потепления и похолодания, особенностями рельефа, почвенно-растительного покрова и хозяйственной деятельности человека [1]. Угрозу растепления вечной мерзлоты представляют крупные промышленные объекты. Излучаемое ими тепло опасно для мерзлых грунтов вследствие активизации негативных инженерно-геокриологических процессов [2]. В системе Газпром 27 % из числа всех аварий связано с изменением вечной мерзлоты [3]. В работе [4] рассчитано, что увеличение мощности вертикального факела в 3,6 раза в течение 15 суток влечет за собой повышение температуры на поверхности отсыпки почти в 2 раза. Спустя полгода поверхностная температура грунта после аварийного повышения мощности факела увеличивается в среднем на 1 °С.

В связи с существующей проблемой растепления вечномерзлых грунтов в Арктической зоне России актуально применение космических снимков (КС) для дешифрирования тепловых объектов и идентификации характеристик снежного покрова, что и является целью работы. Уренгойское месторождение находится в северной части Западно-Сибирской низменности и административно относится к Пуровскому району ЯНАО, где распространены многолетнемерзлые породы со среднегодовыми температурами от -1 до -2,0 °С. В качестве объекта исследования выбран юго-западный участок Уренгойского месторождения, на котором расположены станции и цеха добычи и транспорта нефти и газа, включая тепловые объекты (ФУ). Данный участок сложен верхнечетвертичными аллювиальными песками с прослойками суглинков и глубиной слоя сезонного оттаивания от 2,6 до 2,2 м [2]. На эту территорию месторождения была сформирована коллекция КС Landsat-8, Sentinel-2, даты которых приближены к датам метеоданных на станции «Уренгой» [5]. По КС Landsat-8 построены карты температуры поверхности Земли в соответствии с методикой [6]. Для анализа границ и наличия снежного покрова по КС рассчитывается нормализованный индекс снега NDSI по формуле [7]:

$$NDSI = (G - SWIR_1) / (G + SWIR_1)$$

где G – значение пикселей в 3 канале КС Landsat-8 и Sentinel-2, $SWIR_1$ – значение пикселей в 6 и 11 каналах КС Landsat-8 и Sentinel-2 соответственно.

Из литературы [7] известно, что снежные поверхности имеют $NDSI > 0,4$. На метеостанции «Уренгой» число дней со снежным покровом по многолетним данным [5] составляет 235 дней. На метеостанции «Уренгой» и в южной части Уренгойского месторождения (площадки №№ 3 и 4) по КС Landsat-8 и Sentinel-2 определены ранняя дата разрушения устойчивого снежного покрова (снеж. п.) и поздняя дата образования устойчивого снежного покрова (табл. 1).

На площадке № 1 с действующей в 2021 г. ФУ во все даты вычисления (табл. 1) NDSI принимает минимальные отрицательные значения (-0,6 – -0,9). На площадке № 2 на расстоянии 257 м от ФУ наблюдается отсутствие устойчивого снежного покрова в приведенные даты. На фоновых площадках № 3 и № 4 на расстояниях 385 м и 1015 м от ФУ в даты 01.11.2021 г. и 21.04.2021 г. наблюдаются высокие значения NDSI (0,7–0,8), что соответствует устойчивому снеговому покрову. На дату 21.04.2021 г. температура пикселя с ФУ составила 30 °С, тогда как на площадках № 2, № 3, № 4 она равна -7,4, -11, -13 °С соответственно. Температура пикселя с ФУ максимальная (65 °С) 17.06.2021 г. и по мере удаления от ФУ она снижается. На площадке № 2 на расстоянии 257 от ФУ температура составила 24 °С, и на площадках № 3 и № 4 равна 23 °С.

Таблица 1 – Многолетние (1891–1980 гг.) климатические данные и индексы NDSI (2021 г.) на метеостанции Уренгой и в районе ФУ

	Дата образования устойчивого снежного покрова			Дата разрушения устойчивого снежного покрова			Дата схода снеж. п.	
	средняя	самая ранняя	самая поздняя	средняя	самая ранняя	самая поздняя	самая ранняя	
Даты «Уренгой»	08.10	21.09	01.11	25.05	23.04	11.06	16.05	
Спутник/даты	Sentinel-2 /19.10	Sentinel-2 /29.09	Sentinel-2 /01.11	Sentinel-2 /22.05	Landsat-8 /21.04	Landsat-8 /17.06	Landsat-8 /16.05	
NDSI «Уренгой»	0,2	-0,25	0,54	-0,27	0,62	-0,08	-0,3	
NDSI в районе ФУ	№ 1	-0,9	-0,9	-0,7	-0,6	-0,73	-0,8	-0,5
	№ 2	-0,36	-0,4	0,33	-0,35	0,32	-0,28	-0,22
	№ 3	-0,2	-0,25	0,7	-0,34	0,76	-0,39	-0,23
	№ 4	-0,05	-0,29	0,7	-0,24	0,78	-0,37	-0,2
Примечание: № 1 – площадка с ФУ, № 2, № 3, № 4 – площадки на расстояниях 257 м, 385 и 1015 м от ФУ								

Таким образом, на исследуемой территории с использованием КС выявлены ранняя дата разрушения устойчивого снежного покрова и поздняя дата образования устойчивого снежного покрова. Установлено отсутствие снегового покрова на территории отсыпки ФУ и температура поверхности Земли на расстоянии 257 м от ФУ больше на 1–4 °С, чем на расстоянии 1015 м от ФУ. Полученные данные о характеристиках снежного покрова и индексах снега расширяют знания о процессах изменения вечной мерзлоты на объектах нефтегазодобычи.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (НИОКТР 121031500048-1).

Литература

1. Долгополова Е. Н. // Арктика: экология и экономика. 2018. № 4. С. 70.
2. Камелин М. П., Жабин В. Ю. // Экспозиция нефть газ. 2017. № 1. С. 20.
3. Ахремчук В. Вечную мерзлоту на Ямале замораживают искусственно. Почему строителям предлагают отказаться от старых технологий? URL: <https://uralpolit.ru/article/yanao/11-01-2018/128218>.
4. Ваганова Н. А., Филимонов М. Ю. // XII Международная конференция «Российские регионы в фокусе перемен». Екатеринбург, 16–18 ноября 2017 г. : сборник докладов. Екатеринбург: Издательство УМЦ УПИ, 2018. Ч. 1. С. 463.
5. Научно-прикладной справочник по климату СССР. Многолетние данные. Тюменская и Омская область. 1998. Вып. 17. 702 с.
6. Алексеева М. Н., Яценко И. Г. // Оптика атмосферы и океана. 2019. Т. 32. № 6. С. 490.
7. Шошин Е. Л. // Вестник кибернетики. 2021. № 1. С. 20.

**ГИДРАТНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ХРАНЕНИЯ/ТРАНСПОРТИРОВКИ ГАЗА И СЕПАРАЦИИ СМЕСЕЙ:
СПОСОБЫ УСКОРЕНИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ГАЗОВЫХ ГИДРАТОВ**

А. С. Стопорев^{1,2,3}, А. П. Семенов², Р. С. Павельев¹, А. Ю. Манakov³, М. А. Варфоломеев¹

¹*Казанский федеральный университет, Россия, Казань*

²*РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина, Россия, Москва*

³*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Россия, Новосибирск*

**HYDRATE-BASED TECHNOLOGIES FOR GAS STORAGE/TRANSPORTATION AND MIXTURES
SEPARATION: METHODS FOR ACCELERATING GAS HYDRATE FORMATION**

A. S. Stoporev^{1,2,3}, A. P. Semenov², R. S. Pavelyev¹, A. Yu. Manakov³, M. A. Varfolomeev¹

¹*Kazan University, Russia, Kazan*

²*Gubkin University, Russia, Moscow*

³*NIIC SB RAS, Russia, Novosibirsk*

e-mail: andrey.stoporev@kpfu.ru, semenov.a@gubkin.ru, manakov@niic.nsc.ru

Стремительный рост энергопотребления неизбежно приведет к смещению добычи таких ресурсов, как нефть и газ, в северные и арктические зоны. Однако это может нанести ущерб хрупкой экосистеме этих регионов. Например, остро стоит проблема утилизации попутного нефтяного газа, который может резко увеличить вклад в глобальное потепление [1]. Необходимо разрабатывать технологии, минимизирующие нагрузку на окружающую среду и выбросы парниковых газов (CO₂ от сжигания природного газа, утечки природного газа). Суровые климатические условия при этом нужно рассматривать не в качестве препятствие, а как возможность, поскольку использование естественного холода снижает затраты энергии, требуемые для получения газовых гидратов – соединений, способных заключать в себе до 170 объемов газа (при стандартных условиях). Кристаллический каркас гидратов выстроен из молекул воды, связанных водородными связями, и имеет полости молекулярного размера. Атомы/молекулы гостя могут полностью или частично заполнять эти полости [2]. Широкий спектр газов, способных образовывать гидраты (обычно инертные газы, углеводороды C₁-C₄, диоксид углерода, некоторые органические растворители), высокая емкость по газу и отсутствие высоких давлений и криогенных температур делает газовые гидраты перспективным «сосудом» для хранения и транспортировки газа [3]. Не вызывает сомнений, что газогидратные технологии транспортировки и хранения газа имеют серьезные перспективы в условиях холодного климата [4].

Процесс образования гидратов из сложных смесей приводит к преимущественному поглощению определённых газов и к селективному переходу молекул воды в гидратное состояние (например, при формировании гидрата из рассола). Это обуславливает возможное применение гидратов в технологиях сепарации газовых смесей, стабилизации газового конденсата, опреснения воды и концентрирования соков [5]. Тем не менее высокие затраты энергии на компримирование газа и охлаждение системы вкуче с малой скоростью образования гидрата сдерживает применение данных соединений.

Образование газовых гидратов обычно происходит на границе раздела водной и газовой фаз (или органической жидкости, насыщенной газом-гидратообразователем). В отсутствие добавок поверхностно-активных веществ на контактных поверхностях возникает плотная газогидратная пленка. Дальнейший рост этой пленки в толщину происходит за счет диффузии газа и/или воды в зону протекания реакции. В настоящее время лимитирующей стадией роста гидрата считается массоперенос [6]. Перспективным способом увеличения скорости образования газовых гидратов и степени превращения воды в гидрат являются применение промоторов – вспомогательных гидратообразователей (промоторы термодинамического типа), поверхностно-активных веществ, наночастиц различного типа (металлы, оксиды металлов, углеродные материалы, диоксид кремния; промоторы кинетического типа) и их комбинации. Добавки могут сокращать индукционный период нуклеации гидратов, предотвращать агломерацию их кристаллов, интенсифицировать теплообмен, что приводит к ускорению роста гидратов (например, [7, 8]), и даже повышать стабильность гидратов (за счет промоторов термодинамического типа) [9]. Последние часто занимают практически все крупные полости в гидратном каркасе, что существенно снижает содержание газа в гидрате. Однако высокая скорость гидратообразования в таких системах и стабильность смешанного гидрата в условиях,

близких к комнатным, позволяют рассматривать эти соединения для эффективного разделения газовых смесей. Следует отметить, что при отнесении реагентов к промоторам или ингибиторам как кинетического, так и термодинамического действия, необходимо оговаривать диапазон условий (температура, давление, концентрация реагента, pH раствора), в которых они применимы. Даже такой типичный термодинамический ингибитор образования гидратов, как метанол, может быть индифферентным компонентом системы (не оказывает влияния на равновесные условия образования гидрата при температуре ниже точки кристаллизации льда). При этом широко известно, что он значительно ускоряет процесс нуклеации и роста гидратов. А этанол и вовсе сдвигает равновесную кривую образования гидрата метана в более благоприятные условия (в некотором диапазоне температуры и давления). Основным преимуществом таких соединений является то, что они не встраиваются в полости гидрата и, тем самым, не снижают его емкость по газу. Это может стать основой для развития гидратных технологий в условиях холодного климата.

Другим способом ускорения гидратообразования является направленное увеличение площади контакта вода-газ за счет применения пористых материалов, способных удерживать воду. Тип субстрата (его состав, состояние поверхности, режим смачивания) оказывает существенное влияние как на нуклеацию гидратов, так и на их последующий рост. В качестве материалов, способных значительно ускорить процесс гидратообразования, можно привести «сухой гель» на основе поливинилового спирта, вспененный алюминий, песок/глину различного состава и микрофибриллярную целлюлозу [10]. Мы полагаем, что тщательный подбор промоторов и/или материалов для ускорения образования газовых гидратов позволит не только оптимизировать условия их получения, но и как можно эффективнее извлекать требуемые компоненты системы.

Работа выполнена при поддержке Программы стратегического академического лидерства Казанского федерального университета (ПРИОРИТЕТ-2030) и профинансирована за счет субсидии, выделенной Казанскому федеральному университету на выполнение государственного задания в области научной деятельности (проект № FZSM-2021-0025).

Литература

1. Howarth R. W. // Energy Science & Engineering. 2014. V. 2. No. 2. P. 47.
2. Sloan E. D., Koh C. A. Clathrate hydrates of natural gases. Boca Raton: CRC Press, 2007. 756 p.
3. Veluswamy H. P., Kumar A., Seo Y., Lee J. D., Linga P. // Applied Energy. 2018. V. 216. P. 262.
4. Obara S. Y., Kikuchi Y., Ishikawa K., Kawai M., Kashiwaya Y. // Energy. 2014. V. 74. P. 810.
5. Манakov А. Ю., Стопорев А. С. // Успехи химии. 2021. Т. 90. № 5. С. 566.
6. Vlasov V. A. // Heat and Mass Transfer. 2019. V. 55. No. 12. P. 3537.
7. Sagidullin A., Skiba S., Adamova T., Stoporev A., Strukov D., Kartopol'cev S., Manakov A. // ACS Sustainable Chemistry & Engineering. 2022. V. 10. No. 1. P. 521.
8. Farhadian A., Stoporev A. S., Varfolomeev M. A., Zaripova Y. F., Yarkovoi V. V., Semenov M. E., Kiiamov A. G., Pavelyev R. S., Aimaletdinov A. M., Mohammad T., Nurgaliev D. K. // ACS Sustainable Chemistry & Engineering. 2022. V. 10. No. 30. P. 9921.
9. Zhang Y., Bhattacharjee G., Vijayakumar M. D., Linga P. // Applied Energy. 2022. V. 311. 118678.
10. Gong Y., Semenov M. E., Emelianov D. A., Kiiamov A. G., Cherednichenko K. A., Novikov A. A., Semenov A. P., Li T., Vinokurov V., Stoporev A. S. // ACS Sustainable Chemistry & Engineering. 2022. V. 10. No. 31. P. 10119.

ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИМЕРА ХИТОЗАНА НА РЕЖИМ РОСТА ГИДРАТА МЕТАНА

М. Е. Семенов, Р. С. Павельев, А. С. Стопорев, М. А. Варфоломеев, П. Ю. Казакова
 Казанский (Приволжский) федеральный университет, Россия, Казань

INFLUENCE OF THE MODIFIED CHITOSAN POLYMER ON THE METHANE HYDRATE GROWTH MODE

M. E. Semenov, R. S. Pavelev, A. S. Stoporev, M. A. Varfolomeev, P. Yu. Kazakova
 Kazan University, Russia, Kazan
 e-mail: kpolina2288@gmail.com

Сокращение количества реагентов, используемых в области нефтехимии, а также переход на биоразлагаемые и малотоксичные соединения является актуальной задачей на сегодняшний день [1–3]. В этой работе было изучено влияние химической модификации хитозана на образование гидрата метана. Исходными полимерами были деацелированные на 98 % хитозаны с молекулярными массами 45 и 6 кДа.

Исходные первичные хитозаны (коммерчески доступные в виде гидрохлоридов) растворяли в воде и нейтрализовывали эквимольным количеством гидроксида натрия. Образовавшийся осадок хитозана отделяли от растворителя и сушили в вакууме. Полученный таким образом хитозан использовали для дальнейшего сульфирования.

Сульфирование проводили в дистиллированной воде с использованием 1,3-пропансультона при комнатной температуре. В ходе реакции сульфирования наблюдалось растворение исходного хитозана в воде. Затем растворитель удаляли в вакууме, продукт промывали горячим изопропанолом. Ацилирование пропионовым ангидридом также проводили в воде при комнатной температуре в присутствии триэтиламина. Продукт был очищен таким же образом, как и на первом этапе.

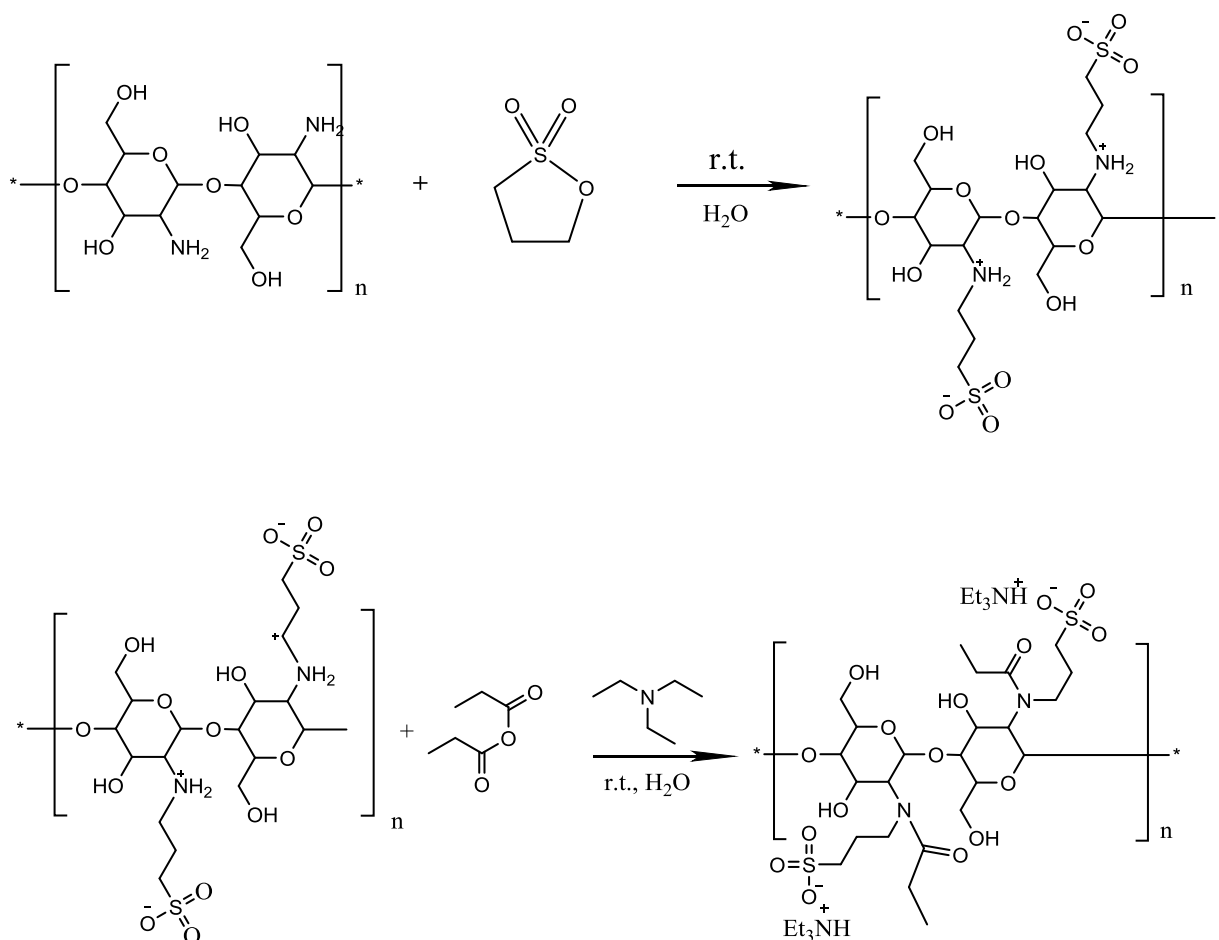


Рисунок 1 – Схема модификации хитозана

Было обнаружено, что сульфированный хитозан с молекулярной массой 6 кДа на стадии охлаждения раствора проявляет ингибирующие свойства, сравнимые с коммерческим

ингибитором Luvicap 55W. Увеличение ингибирующих свойств было обнаружено в ряду – сульфированный и ацилированный хитозан < исходный деацилированный хитозан < сульфированный хитозан.

Работа выполнена в рамках Программы стратегического академического лидерства Казанского федерального университета (ПРИОРИТЕТ-2030) и финансируется за счет субсидии выделенной по государственному заданию в сфере научной деятельности (проект № 0671-2020-0048 государственного задания № 075-00216-20-05 от 04.06.2020 (Часть II Раздел I)).

Литература

1. Sloan E. D., Koh C. A. Clathrate hydrates of natural gases. 3rd ed.; CRC Press: Boca Raton. FL. USA; London. UK; New York. NY. USA. 2008. 752 p.
2. Charlton Th. B., Di Lorenzo M., Zerpa L. E., Koh C. A., Johns M. L., May E. F., Aman Z. M. // Energy & Fuels. 2018. V. 32. No. 2. P. 1012. URL: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b02199>.
3. Farhadian A., Kudbanov A., Varfolomeev M. A., Dalmazzone D. // Scientific Reports. 2019. V. 9. No. 1. P. 9797. URL: <https://doi.org/10.1038/s41598-019-46274-w>.

НЕФТЕПРОМЫСЛОВЫЕ РЕАГЕНТЫ НА ОСНОВЕ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ И ХИТОЗАНА ДЛЯ ПРЕДОТВРАЩЕНИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ГИДРАТНЫХ ПРОБОК

А. И. Лунева¹, Р. С. Павельев¹, А. С. Стопорев^{1,2}, А. П. Семенов², М. А. Варфоломеев¹

¹Казанский федеральный университет, Казань, Россия

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

OILFIELD REAGENTS BASED ON QUATERNARY AMMONIUM SALTS AND CHITOSAN TO PREVENT THE HYDRATE PLUGS FORMATION

A. I. Luneva¹, R. S. Pavelyev¹, A. S. Stoporev^{1,2}, A. P. Semenov², M. A. Varfolomeev¹

¹Kazan University, Russia, Kazan

²Gubkin University, Russia, Moscow

email: moonlanka23@gmail.com, stopor89@bk.ru

Природный газ, нестабильный газовый конденсат и попутный нефтяной газ содержат алкановые углеводороды C₁-C₄, диоксид углерода, сероводород, азот, которые при определенных температурах и давлениях могут образовывать с водой соединения включения – газовые гидраты. При добыче и транспортировке углеводородов, например, в стволах скважин, трубопроводах и нефтепромысловом оборудовании, зачастую создаются подходящие для образования газовых гидратов термобарические условия. Агломерация частиц гидратов может ограничивать свободное течение флюидов вплоть до полной остановки, что приводит к различного рода техногенным происшествиям. Среди доступных методов борьбы с гидратными образованиями (снижение давления, повышение температуры, обезвоживание и т.д.), химическая обработка ингибиторами (термодинамического и кинетического действия) является наиболее экономически эффективным методом.

В этой работе проводился синтез ингибиторов кинетического действия – антиагломерантов, а также исследования их свойств. Для подтверждения структуры полученных соединений использовались методы ИК- и ЯМР спектроскопии, а целевые антигидратные свойства были исследованы методом качающихся сапфировых ячеек (RCS6).

В первой части работы представлен синтез малых молекул на основе четвертичных аммониевых солей с различной длиной углеводородного радикала при атоме азота (рис. 1). В ходе синтеза и исследования свойств целевых соединений были выявлены некоторые закономерности «структура-свойства».

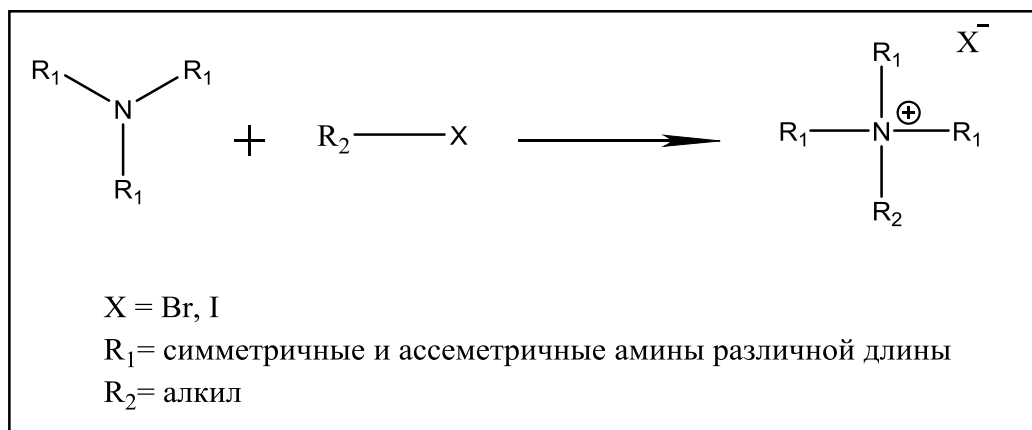


Рисунок 1 – Схема реакции получения аммониевых солей

Второй частью работы является модификация хитозана и исследование свойств его производных (рис. 2). Для синтеза были взяты образцы исходного коммерчески доступного хитозана с различной молекулярной массой от 6 до 150 кДа и различной степенью деацелирования. Исходные хитозаны (в виде гидрохлоридов) растворяли в воде и нейтрализовали эквимолярным количеством гидроксида натрия. Полученные таким образом хитозаны использовали для дальнейшего сульфирования, которое проводили в дистиллированной воде с использованием 1,3-пропансультона. Далее было проведено ацилирование аминокрупп пропионовым ангидридом в присутствии триэтиламина. Показано, что полученные соединения обладают хорошими антиагломерационными свойствами.

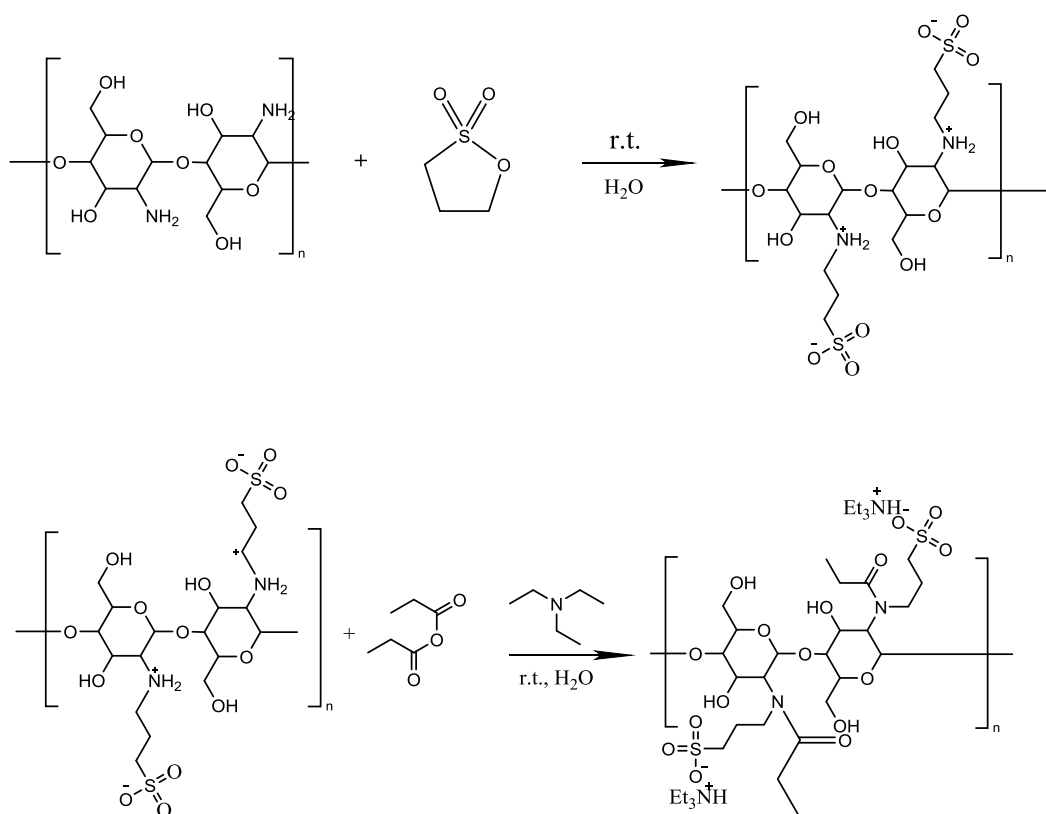


Рисунок 2 – Схема реакции получения модифицированного хитозана

Работа выполнена в рамках Программы стратегического академического лидерства Казанского федерального университета (ПРИОРИТЕТ-2030) и финансируется за счет субсидии, выделенной Министерством науки и высшего образования Российской Федерации по договору № 075-15-2022-299 от 15.04.2022 для реализации программы научно-исследовательского центра мирового уровня «Рациональное освоение запасов жидких углеводородов планеты».

Литература

1. Farhadian A., Varfolomeev M. A., Shaabani A., Nasiri S., Vakhitov I., Zaripova Yu. F., Yarkovoi V. V., Sukhov A. V. // Carbohydrate polymers. 2020. V. 236. 116035.
2. Stoporev A. S., Semenov A. P., Medvedev V. I., Mendgaziev R. I., Istomin V. A., Sergeeva D. V., Manakov A. Yu., Vinokurov V. A. // Journal of Petroleum Science and Engineering. 2019. V. 176. P. 952.
3. Koh C. A. Westacott R. E., Zhang W., Hirachand K., Creek J. L., Soper A. K. // Fluid Phase Equilibria. 2002. V. 194–197. P. 143.

РАЗРАБОТКА НЕФТЕПРОМЫСЛОВЫХ РЕАГЕНТОВ МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНОГО ДЕЙСТВИЯ

*Д. О. Гнездилов, Р. С. Павельев, А. С. Стопорев, М. А. Варфоломеев, М. Е. Семенов, Ю. Ф. Зарипова
Казанский (Приволжский) федеральный университет, Институт геологии и нефтегазовых технологий,
Россия, Казань*

DEVELOPMENT OF MULTIFUNCTIONAL OILFIELD REAGENTS

*D. O. Gnezdilov, R. S. Pavelyev, A. S. Stoporev, M. A. Varfolomeev, M. E. Semenov, Y. F. Zaripova
Institute of Geology and Petroleum Technology KFU, Russia, Kazan
e-mail: DOGnezdilov@kpfu.ru*

Одной из важнейших проблем добычи и транспортировки углеводородного сырья является образование газовых гидратов. Наряду с увеличением добычи природного газа все более актуальной становится проблема гидратов, образующихся при определенных значениях давления и температуры в процессе добычи и транспортировки газа в скважинах, трубопроводах и другом оборудовании. Газовые гидраты представляют собой нестехиометрические кристаллические твердые вещества, состоящие из углеводородных газов, захваченных в полости жесткой ячеистой решетки молекул воды [1].

Другой немаловажной проблемой, помимо образования газовых гидратов, является коррозия стальных частей оборудования. Коррозионные процессы наблюдаются при наличии в потоке водной фазы и кислых газов (углекислого газа, сероводорода), что приводит к сокращению срока службы оборудования. С другой стороны, наличие в потоке различных солей в высокой концентрации приводит к их отложению на контактной поверхности трубопровода или другого оборудования, что также негативно сказывается на стабильности транспортировки углеводородов. Эффективными методами борьбы с этими явлениями является использование специальных нефтепромысловых реагентов – ингибиторов гидратообразования, коррозии и солеобразования [2].

В ходе проекта были получены новые образцы водорастворимых полиуретанов, которые проявили свойства ингибирования на уровне или выше промышленных образцов кинетических ингибиторов гидратообразования низкой дозировки [3].

Следующим нашим шагом была модификация имеющейся структуры и синтеза водорастворимых полиуретанов. Нами были синтезированы полимеры, обладающие способностью ингибирования гидратообразования, коррозии и солеотложения. Структура полученных соединений была доказана комплексом физико-химических методов (ИК-спектроскопия, ЯМР-спектроскопия, гель-электрофорез). Выявлены некоторые зависимости целевых свойств полимеров от их структуры. Эффективность ингибирования гидратообразования путем добавления синтезированных соединений в водную фазу была проверена для модели природного газа при различных концентрациях реагентов, включая модели водонефтяных эмульсий. Эксперименты проводились в статическом (режим остановки потока) и динамическом режимах (трубопроводный транспорт) с использованием следующих методов исследования: реактор высокого давления с перемешиванием, качающиеся ячейки и дифференциально-сканирующая калориметрия. Данные соединения ингибировали процессы гидратообразования на уровне коммерческого ингибитора LuwiCap 55W или лучше. Также были исследованы антикоррозионные свойства синтезированной серии соединений. Некоторые полиуретаны ингибировали коррозию на уровне коммерческих ингибиторов. Оказалось, что полиуретан на основе N-бутилдиэтанолamina и глутаминовой кислоты обладает умеренными антикоррозионными свойствами по сравнению с коммерческим ингибитором коррозии Armohib CI-28. Кроме того, ингибирующие свойства данного полиуретана были продемонстрированы в качественном тесте на ингибирование карбонатных и сульфатных отложений.

Таким образом нами в данной работе был рассмотрен класс перспективных соединений на основе водорастворимых полиуретанов – ингибиторов гидратообразования, некоторые из которых одновременно являлись ингибиторами коррозии и солеотложения. Данный класс соединений имеет потенциал применения в нефти-газовой промышленности.

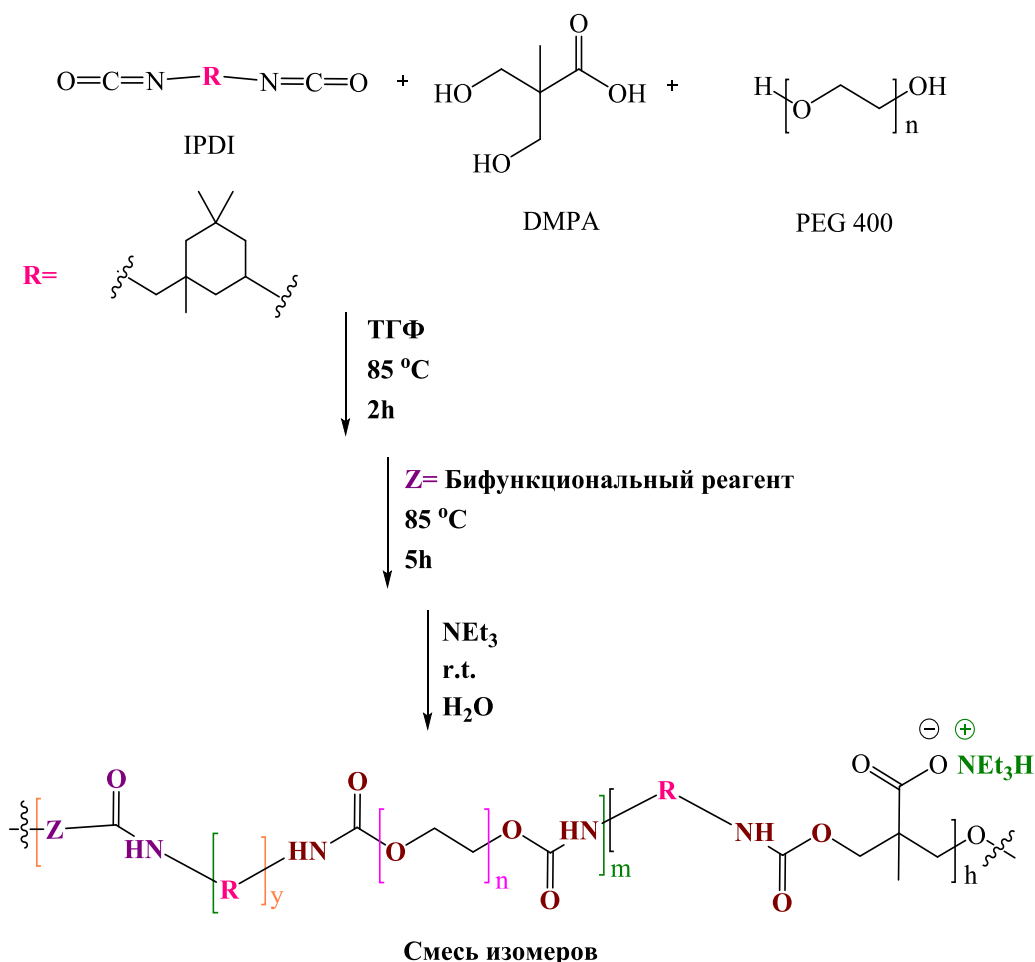


Рисунок 1 – Принципиальная схема синтеза водорастворимых полиуретанов многофункционального действия

Работа выполнена за счёт средств Российского фонда фундаментальных исследований и Исследовательского совета Норвегии в рамках совместного проекта № 20-55-20010.

Литература

1. Hassanpouryouzband A., Joonaki E., Farahani M. V., Takeya S., Ruppel C., Yang J., English N. J., Schicks J. M., Edlmann K., Mehrabian H., Aman Z. M., Tohidi B. // *Chem. Soc. Rev.* 2020. V. 49. P. 5225.
2. Farhadian A., Varfolomeev M. A., Rahimi A., Mendgaziev R. I., Semenov A. P., Stoporev A. S., Vinogradova S. S., Karwt R., Kelland M. A. // *Energy & Fuels.* 2021. V. 35. P. 6113.
3. Pavelyev R. S., Zaripova Y. F., Yarkovoi V. V., Vinogradova S. S., Razhabov S., Khayarov K. R., Nazarychev S. A., Stoporev A. S., Mendgaziev R. I., Semenov A. P., Valiullin L. R., Varfolomeev M. A., Kelland M. A. // *Molecules.* 2020. V. 25. P. 5664.

ПРОМОТОРЫ ГИДРАТООБРАЗОВАНИЯ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОНОВ И АМИНОКИСЛОТ

Ш. Э. Гайнуллин, П. Ю. Казакова, Р. С. Павельев, М. Е. Семенов, Ю. Ф. Зарипова,

А. С. Стопорев, М. А. Варфоломеев

*Казанский (Приволжский) федеральный университет, Россия, Казань***PROMOTERS OF HYDRATE FORMATION BASED ON COMPLEXONS AMINOACIDS**

Sh. E. Gaynullin, P. Yu. Kazakova, R. S. Pavelyev, M. E. Semenov, Yu. F. Zaripova,

A. S. Stoporev, M. A. Varfolomeev

*Kazan University, Russia, Kazan**e-mail: gse.suns@gmail.com*

Газовые гидраты представляют собой нестехиометрические кристаллические соединения, в которых молекула газа заключена в ячейке из молекул воды, образующиеся в условиях низких температур и высоких давлений. Формирование газовых гидратов в трубопроводах расценивается как серьезная проблема для нефтегазовой промышленности, так как данный процесс может привести к аварийным ситуациям. С другой стороны, разработка технологий на основе гидратообразования важна для использования в процессах улавливания углекислого газа, опреснения воды, и, в особенности, хранения и транспортировки природного газа, поскольку один объем гидрата способен вместить до 160 объемов газа. Транспортировка и хранение природного газа в твердом виде (в виде гидратов) [1] является потенциальной альтернативой существующим методам, таким как сжатый [2], адсорбированный или сжиженный природный газ [3]. Лимитирующим фактором, затрудняющим широкое внедрение газогидратных технологий, является низкая скорость роста гидратов и низкая конверсия [4]. Данную проблему можно решить путём использования промотирующих агентов – соединений, облегчающих процесс гидратообразования. [3]

В одном из исследований [5] уже было изучено и доказано, что этилендиаминтетраацетамид (ЭДТАМ) может способствовать образованию газовых гидратов метана при различных начальных давлениях и различных концентрациях. Результаты исследования ясно показывают, что присутствие небольших количеств ЭДТАМ в воде может значительно повысить температуру начала образования гидратов и увеличить количество образующихся гидратов. Это подтверждает, что ЭДТАМ может быть эффективным промотором образования гидрата метана. В работе [6] была исследована промотирующая активность бисамидов ЭДТА, содержащих различные предельные амины. В другом исследовании [7] была доказана промотирующая способность некоторых аминокислот.

Целью данной работы было исследование промотирующего действия гибридных амидов комплексонеров (ЭДТА и НТК), содержащих фрагменты различных аминокислот.

Амиды ЭДТА были получены из тетраметилового эфира по схеме 1.

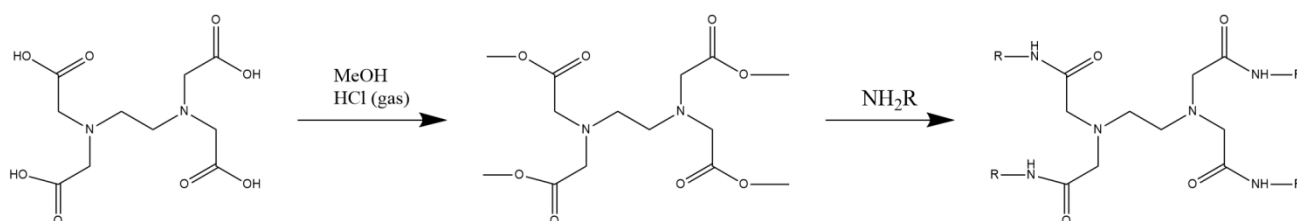


Схема 1

Амиды НТК были получены из триметилового эфира по схеме 2.

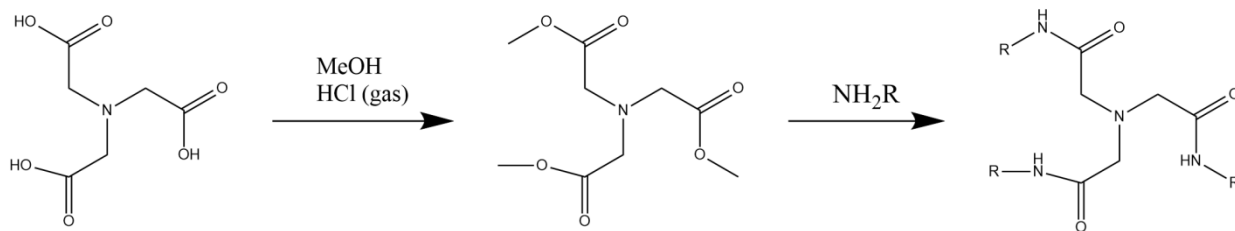


Схема 2

Промотирующая активность всех синтезированных образцов определяли на установке с качающимися ячейками RC5 (PSL Systemtechnik GmbH, Германия). Данная методика за счет эффективного перемешивания позволяет уравнивать двухфазную систему газ-водный раствор на каждом этапе эксперимента, что приводит к хорошей воспроизводимости результатов. Показано, что некоторые полученные соединения ускоряют образование газовых гидратов и увеличивают конверсию газа.

Работа выполнена в рамках программы стратегического академического лидерства (Приоритет-2030) за счет средств субсидии, выделенной Казанскому федеральному университету для выполнения государственного задания в сфере научной деятельности (проект FZSM-2021-0025).

Литература

1. Men'shchikov I., Shiryaev A., Shkolin A., Vysotskii V., Khozina E., Fomkin A. // Korean J. Chem. Eng. 2021. V. 38. P. 276.
2. Veluswamy H. P., Kumar A., Seo Y., Lee J. D., Linga P. // Appl. Energy. 2018. V. 216. P. 262.
3. Bahadori A. Natural Gas processing. Gulf Professional Publishing, 2014. 872 p.
4. Sloan E. D., Koh C. A. Clathrate hydrates of natural gases. CRC Press. 2008. 721 p.
5. Farhadian A., Varfolomeev M. A., Abdelhay Z., Emelianov D., Delaunay A., Dalmazzone D. // Ind. Eng. Chem. Res. 2019. V. 58. No. 19. P. 7752.
6. Pavelyev R. S., Gainullin S. E., Semenov M. E., Zaripova Y. F., Yarkovoi V. V., Luneva A. I., Farhadian A., Varfolomeev M. A. // Energy & Fuels. 2022. V. 36. No. 1. P. 290.
7. Veluswamy H. P., Hong Q. W., Linga P. // Crystal Growth and Design. 2016. V. 16. No. 10. P. 5932.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРСПЕКТИВНЫХ ПРОМОТОРОВ ГИДРАТООБРАЗОВАНИЯ НА ОСНОВЕ СУЛЬФОСУКЦИНАТОВ ЖИРНЫХ СПИРТОВ ДЛЯ ТЕХНОЛОГИИ ХРАНЕНИЯ И ТРАНСПОРТИРОВКИ ГАЗА

У. Ж. Мирзакимов¹, Р. С. Павельев¹, М. А. Варфоломеев^{1,2}, М. Е. Семенов¹, Ю. Ф. Зарипова²

¹*Институт геологии и нефтегазовых технологий КФУ, Россия, Казань*

²*Химический институт им. А. М. Бутлерова КФУ, Россия, Казань*

SYNTHESIS AND STUDY OF PROMISING HYDRATE FORMATION PROMOTERS BASED ON FATTY ALCOHOL SULPHOSUCCINATES FOR GAS STORAGE AND TRANSPORTATION TECHNOLOGY

U. Zh. Mirzakimov¹, R. S. Pavelyev¹, M. A. Varfolomeev^{1,2}, M. E. Semenov¹, Y. F. Zaripova²

¹*Institute of Geology and Petroleum Technology KFU, Russia, Kazan*

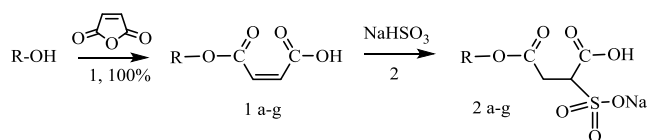
²*Alexander Butlerov Institute of Chemistry KFU, Russia, Kazan*

e-mail: mirzakimovqs@gmail.com

Метан – один из самых чистых источников энергии, оценочные запасы которого в естественных резервах могут достигать более 186,6 трлн м³. Потребление природного газа в качестве источника энергии во всем мире значительно увеличивается в связи с его многочисленными преимуществами, включая низкие выбросы парниковых газов, высокую эффективность и относительно низкую стоимость. Отсутствие отходов сгорания газа и коррозионных компонентов дает метану неоспоримые термические преимущества перед другими видами топлива. Однако известные на сегодняшний день способы хранения и транспортировки газа, такие как сжиженный, сжатый или адсорбированный газ, обладают серьезными недостатками и ограничены в применении, поскольку требуют либо крайне низких температур, либо очень высоких давлений [1].

Перспективной альтернативой вышеперечисленным способам может стать газогидратная технология. Газовые гидраты представляют собой нестехиометрические кристаллические соединения, в которых молекула газа заключена в ячейке из молекул воды. Внешне они напоминают снег или рыхлый лед. Гидраты образуются в результате водородной связи воды, которая образует ячейку, внутри которой молекула гостя взаимодействует с молекулами воды с помощью сил Ван-дер-Ваальса. Они стабильны при низких температурах и высоком давлении; при нарушении этих условий газовые гидраты легко распадаются на воду и газ за счет нарушения слабых сил Ван-дер-Ваальса [2]. О гидратах метана сообщается в литературе еще с конца 1930-х годов, когда газовые гидраты были обнаружены в газопроводах, что иногда блокировало потоки природного газа [3]. В отличие от сегодняшнего дня, это рассматривалось скорее как проблема, чем как решение. Теоретически один объем гидрата способен вместить до 170 объемов газа [4], что делает данную технологию транспортировки и хранения природного газа многообещающим вариантом, поскольку искусственно синтезированные гидраты обеспечивают более экономичный, экологически чистый и безопасный способ хранения энергии [5]. Однако низкая скорость образования газовых гидратов считается критической проблемой, препятствующей промышленному применению гидратных технологий. В настоящее время многие исследовательские усилия направлены на хранение газа, а точнее на хранение метана путем образования гидратов с целью долгосрочного хранения и транспортировки метана. В связи с этим в данной работе были синтезированы и исследованы сульфосукцинаты жирных спиртов, облегчающие рост газовых гидратов.

Основной целью данной работы является исследование новых синтезированных промоторов, полученных из линейных жирных спиртов, на образование газовых гидратов, особенно изучение их способности стимулировать кинетику образования газовых гидратов, а также увеличить степень конверсии газа в гидрат. В качестве исходных соединений были выбраны такие спирты, как бутиловый, пентиловый, гексиловый, гептиловый, октиловый, дециловый, лауриловый, миристиловый и цетиловый. Исследования промотирующих свойств проводились с помощью автоклава и ДКС высокого давления. Наблюдалось короткое время индукции у образцов: C8 (0,05, 0,5 % мас.), C12 (0,05 % мас.). Скорость гидратообразования выше у образца C12 при концентрации 0,05 % мас. Высокое значение конверсии у образцов C4, C10, C12 при концентрации 0,05 % мас.



R = C₄H₉ (a), C₆H₁₃ (b), C₈H₁₇ (c), C₁₀H₂₁ (d), C₁₂H₂₅ (e), C₁₄H₂₉ (f), C₁₆H₃₁ (g)

1) 60 C°, 12 h
2) iPrOH/H₂O - 1/2, 100 C°, 24 h

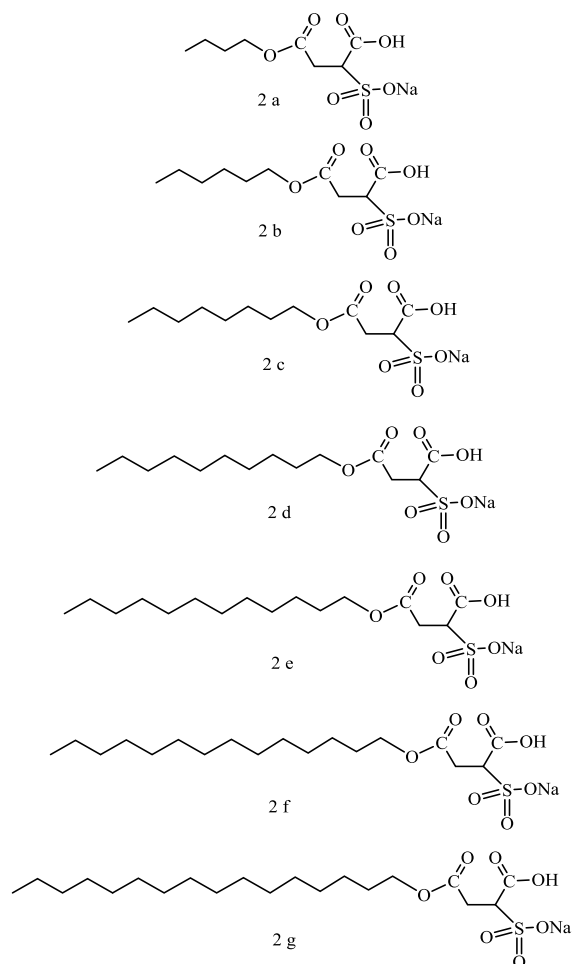


Рисунок 1 – Общая схема реакции получения промоторов

Работа выполнена за счет средств субсидии, выделенной Казанскому федеральному университету для выполнения государственного задания в сфере научной деятельности (проект FZSM-2021-0025).

Литература

1. Liu X. C., Dongyan Xu S. L., Rongbo G. // *Energy & Fuels*. 2021. No. 35 (6). P. 5153.
2. Veluswamy H. P., Kumar A., Seo Y., Lee J. D., Linga P. // *Applied Energy*. 2018. V. 216. P. 262.
3. Ando N., Kuwabara Y., Mori Y. H. // *Chemical Engineering Science*. 2012. V. 73 (7). 79.
4. Song Y. M., Wang F., Guo G., Luo S.-J., Guo R.-B. // *Applied Energy*. 2018. No. 224. P. 175.
5. Chaturvedi E., Prasad N., Mandal A. // *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. 2018. No. 56. P. 246.

СИНЕРГИЗМ СУЛЬФИРОВАННОГО КАСТОРОВОГО МАСЛА И ПОРИСТОЙ СРЕДЫ В ПРОМОТИРОВАНИИ ОБРАЗОВАНИЯ ГАЗОВЫХ ГИДРАТОВ ДЛЯ РАЗВИТИЯ ТЕХНОЛОГИИ ХРАНЕНИЯ ГАЗА В ГИДРАТНОЙ ФОРМЕ

Ю. Ф. Зарипова, А. С. Стопоров, Р. С. Павельев, М. А. Варфоломеев
Казанский федеральный университет, Россия, Казань

SYNERGISM OF SULFONATED CASTOR OIL AND POROUS MEDIUM IN GAS HYDRATES FORMATION PROMOTING FOR THE DEVELOPMENT OF GAS STORAGE TECHNOLOGY IN HYDRATE FORM

Y. F. Zaripova, A. S. Stoporev, R. S. Pavelyev, M. A. Varfolomeev
Kazan University, Russia, Kazan
e-mail: yu-ya98@yandex.ru

Газовые гидраты в последние годы вызывают повышенный интерес в качестве объекта исследований, так как представляют собой потенциальный источник энергии, а также экологически чистую альтернативу существующим способам хранения и транспортировки природного газа [1]. Лимитирующим фактором, затрудняющим широкое внедрение газогидратных технологий, является низкая скорость роста гидратов [2]. Данную проблему можно решить путём использования промотирующих агентов, в частности, химических промоторов и пористых сред. Наличие пористой среды обеспечивает большое количество центров зародышеобразования, а также улучшает теплоперенос. При этом образование гидратов идёт преимущественно на границе раздела вода-газ. Добавление в систему поверхностно активных веществ снижает поверхностное натяжение жидкости и тем самым уменьшает сопротивление массообмену [3]. В данной работе был изучен синергетический эффект нового промотирующего реагента – сульфированного касторового масла (SCO) – и пористой среды на образование и разложение гидратов метана и метан-пропановой смеси в сравнении с додецилсульфатом натрия (SDS) с использованием метода дифференциальной сканирующей калориметрии высокого давления (ДСК). ДСК измерения показали, что конверсия воды в присутствии SCO в пористой среде достигает 95 % при высоком водонасыщении в случае гидрата метана.

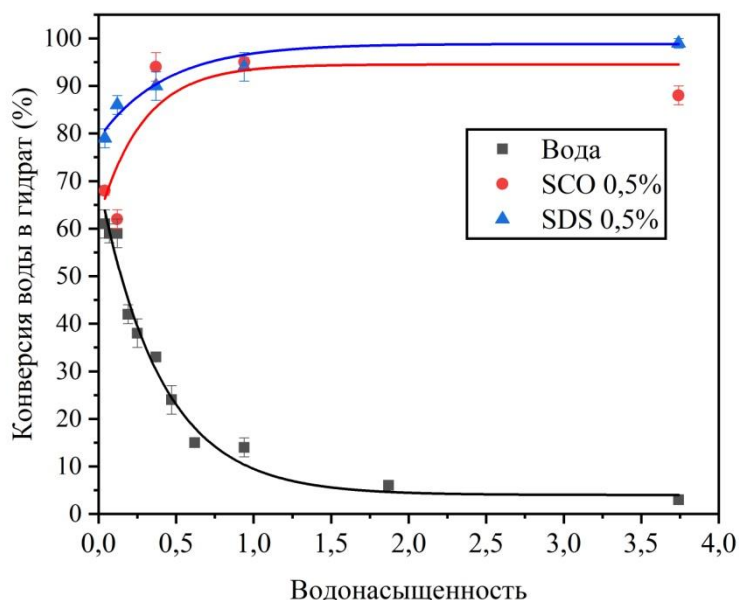


Рисунок 1 – Зависимость конверсии воды в гидрат от водонасыщенности для гидрата метана в системах с водой и 0,5 % раствором сульфированного касторового масла или додецилсульфата натрия

Однако для гидрата метан-пропановой смеси эта величина не превышала 60 %, что свидетельствует о различиях в механизме промотирования гидратов типа sI и sII.

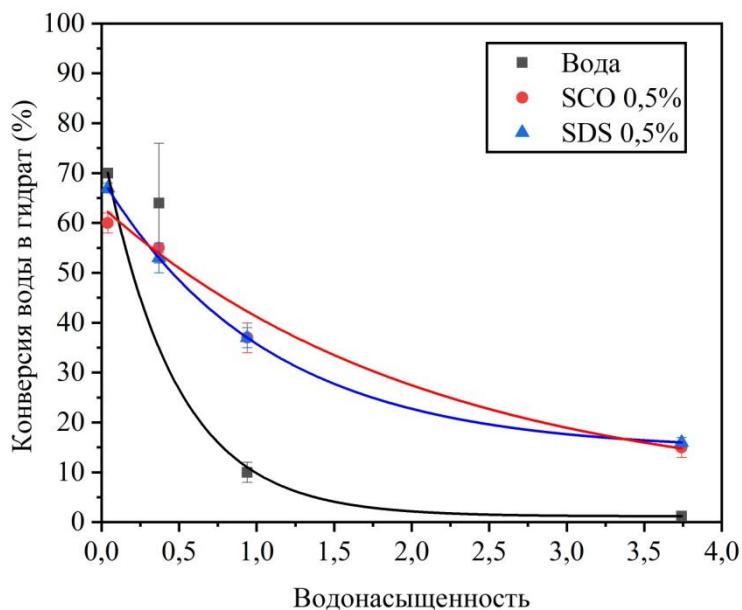


Рисунок 2 – Зависимость конверсии воды в гидрат от водонасыщенности для гидрата метан-пропановой смеси в системах с водой и 0,5 % раствором сульфированного касторового масла или додецилсульфата натрия

Как показали кинетические расчеты по модели Авраами, как SDS, так и SCO интенсифицируют процесс гидратообразования, но для SCO это возможно при меньшем переохлаждении. Результаты калориметрических измерений и расчетов кинетических параметров продемонстрировали, что по промотирующей активности в пористой среде с разной водонасыщенностью SCO не уступает известному коммерческому реагенту SDS.

Работа выполнена в рамках Программы стратегического академического лидерства Казанского федерального университета (Приоритет-2030) и при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации по договору № 075-15-2022-299 от 15.04.2022 в рамках программы развития научного центра мирового уровня «Рациональное освоение запасов жидких углеводородов планеты».

Литература

1. Veluswamy H. P., Kumar A., Seo Y., Lee J. D., Linga P. // Applied Energy. 2018. V. 216. P. 262.
2. Sloan E. D., Koh C. A. Clathrate Hydrates of Natural Gases. 3rd ed. CRC Press, 2008.
3. Pan Z., Wu Y., Shang L., Zhou L., Zhang Z. // Front Energy. 2020. V. 14. P. 463.

ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКА НА СКОРОСТЬ ФИЛЬТРАЦИИ НЕФТИ

В. Г. Прачкин

Нефтесервисная компания «Илмасоник», Россия, Москва

INFLUENCE OF ULTRASOUND ON OIL FILTRATION RATE

V. G. Prachkin

Ilmasonic LLC, Russia, Moscow

e-mail: prachckin@yandex.ru

В настоящее время широко исследуется возможность применения ультразвуковой обработки (УЗО) для интенсификации добычи нефти с целью повышения коэффициента нефтеотдачи [1–5]. Перспективна методика комбинированного применения УЗО совместно с другими методами интенсификации добычи и переработки нефти, в частности термоакустического воздействия на призабойную зону скважины (ПЗС) [6–8]. Имеется богатый опыт испытания УЗ-технологии на скважинах Самотлорского месторождения [9–11]. Немаловажным преимуществом УЗ-воздействия является их экологическая безопасность, как для недр, так и окружающей среды.

Цель данной работы экспериментальное исследование влияния ультразвука на скорость фильтрации нефти что является продолжением работ [12, 13]. В работе использовалась насыпная модель на стенде, представленном на рис. 1. В экспериментах использовали нефть Самотлорского месторождения, физико-химические свойства и групповой состав приведены в табл. 1.

Таблица 1 – Групповой состав и физико-химические свойства нефти Самотлорского месторождения

Наименование		Значение
Плотность, кг/м ³ при 20 °С		851
Вязкость динамическая, мПа·с, при 20 °С		5,9
Массовое содержание, %	Серы	1,1
	Смол силикагелевых	8,7
	Асфальтены	1,2
	Масла (в том числе н-алканы)	90,1 (3,7)

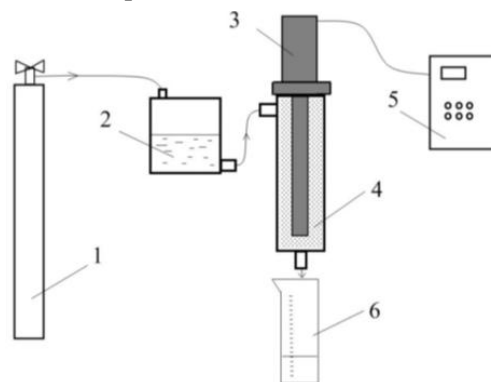


Рисунок 1 – Экспериментальный стенд: 1 – баллон с азотом, 2 – исходная ёмкость, 3 – УЗ скважинный прибор, 4 – насыпная модель, 5 – УЗ-генератор, 6 – приёмная ёмкость.

Стенд содержит исходную ёмкость 2 с пластовой нефтью, реактор 3 с введённым в нее ультразвуковым скважинным прибором. Реактор представляет собой цилиндрическую камеру диаметром 225 мм и высотой – 1960 мм, изготовленную из толстостенной бесшовной трубы с пределом прочности до 50 МПа, оснащённый манометром, термопарой и виброметром для измерения давления, температуры и амплитуды ультразвуковых колебаний в камере, а также имеет патрубки для залива и слива нефти.

Для имитации горной породы была использована насыпная модель 4 из промытого и просеянного песка с размерами фракций 0,1–0,4 мм и 0,4–0,8 мм с пористостью 42 %, который утрамбовывался в реакторе вокруг скважинного прибора. Нефть поступает в реактор из исходной ёмкости под давлением азота из баллона 1.

В экспериментах фиксировались объём и время фильтрации пластовой нефти. После очередного опыта насыпная модель промывалась спиртом, а также продувалась воздухом. Результаты проведённых экспериментов представлены на рис. 2.

Эксперименты с насыпной моделью показали, что без УЗ-воздействия скорость фильтрации пластовой нефти в течение 12 часов для более крупной фракции песка уменьшается в среднем на 35–40 %, а для более мелкой – на 45–50 %. В то же время скорость фильтрации в УЗ-поле возрастала и в дальнейшем фильтрация происходила в стационарном режиме.

Механизм акустического воздействия достаточно сложен и имеет комбинированный характер, одни эффекты в определённые моменты времени доминируют над другими. Такое поведение при фильтрации пластовой нефти предположительно связано с изменением проницаемости пористых сред и как следствие ведёт к увеличению скорости фильтрации, снижению вязкости, изменению смачиваемости на границе раздела порода-флюид.

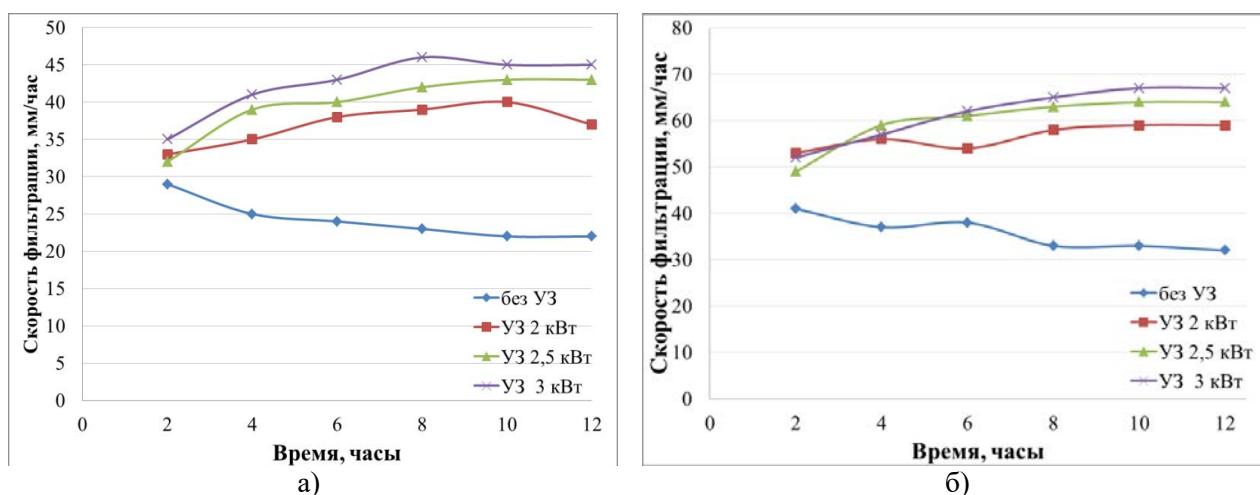


Рисунок 2 – Зависимость скорости фильтрации пластовой нефти от времени в ультразвуковом поле: а) фракции 0,1–0,4 мм; б) фракции 0,4–0,8 мм

Результаты модельных экспериментов подтверждаются литературными данными:

– результаты экспериментов, выполненных в работе, показали возникновение акустических течений, возникающих в жидкости, связанные с поглощением энергии этой волны в среде, причём характер акустических течений вихревой;

– при распространении продольной волны в пористой среде возникают акустические потоки [14];

– при вибрационной обработке устанавливается особый режим упругой фильтрации [15];

– увеличение мощности акустического воздействия не влияет существенно на процесс фильтрации, что позволяет получить эффект и при небольших интенсивностях разработанных скважинных приборов.

Литература

1. Abramov V., Mullakaev M., Abramova A., Esipov I., Saltikov Y., Mason T. J. // *Ultrasonics Sonochemistry*. 2013. V. 20. Iss. 5. P. 1289.
2. Прачкин В. Г. Ультразвуковая интенсификация технологических процессов добычи и переработки нефти, очистки нефтезагрязненных вод и грунтов: дис. ... канд. техн. наук. Уфа, 2018. 148 с.
3. Муллакаев М. С. Ультразвуковая интенсификация технологических процессов добычи и переработки нефти, очистки нефтезагрязненных вод и грунтов: дис. ... докт. техн. наук. Москва, 2011. 391 с.
4. Муллакаев М. С. Ультразвуковая интенсификация добычи и переработки нефти. Москва: ОАО "ВНИИОЭНГ", 2014. 168 с.
5. Mullakaev M. S. *Ultrasonic intensification of the processes of enhanced oil recovery, processing of crude oil and oil sludge, purification of oil-contaminated water*. M.: HELRI, 2018. 376 p.
6. Mullakaev M., Asylbaev D., Prachkin V., Volkova G. // *Chemical and Petroleum Engineering*. 2014. No. 1. P. 49.
7. Муллакаев М. С., Сарваров Д. Г., Рухман А. А., Муллакаев Р. М. // *Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений*. 2021. № 11. С. 39.
8. Муллакаев М. С., Салтыков А. А., Салтыков Ю. А., Муллакаев Р. М., Раянов А. Р., Прачкин В. Г. // *Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений*. 2019. № 10. С. 60.
9. Mullakaev M. S., Abramov V. O., Abramova A. V. // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 2015. V. 125. P. 201.
10. Mullakaev M. S., Abramov V. O., Abramova A. V. // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 2017. V. 158. P. 529.
11. Mullakaev M. S., Abramov V. O., Abramova A. V. // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 2017. V. 159. P. 1.
12. Прачкин В. Г., Галяутдинов А. Г., Баранов Д. А. // *Нефтепромысловое дело*. 2015. № 6. С. 58.
13. Прачкин В. Г., Галяутдинов А. Г., Прачкин В. Г. // *Нефтегазовое дело*. 2015. № 5. С. 215.
14. Неретин В. Д., Юдин В. А. // *Вопросы нелинейной геофизики*. Москва: ВНИИЯГТ, 1981. С. 132.
15. Заславский Ю. М. // *Геофизика*. 2004. № 3. С. 40.

СОНОХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ТРАНСПОРТИРОВКИ ВЫСОКОВЯЗКОЙ НЕФТИ

М. С. Муллакаев^{1,2}, Р. М. Муллакаев¹¹РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина, Россия, Москва²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Россия, Москва

SONOCHEMICAL TECHNOLOGY FOR TRANSPORTATION OF HIGH VISCOUS

M. S. Mullakaev^{1,2}, R. M. Mullakaev¹¹Gubkin University, Russia, Moscow²IGIC RAS, Russia, Moscow

e-mail: mullakaev@mail.ru

Цель работы – разработка сонохимической технологии транспортировки высоковязкой нефти (ВВН) за счёт снижения ее вязкости и температуры застывания, что позволит уменьшить нагрузку на станции перекачки нефти.

В основу разработки данной технологии положены результаты экспериментальных исследований влияния ультразвукового (УЗ) воздействия на нефти различного группового состава и физико-химических свойств при различных режимных и технологических параметрах [1–5]. Спроектирована и разработана опытно-промышленная установка УЗ-обработки высоковязкой нефти для ее транспортировки в полевых условиях за счёт снижения вязкости и температуры застывания, технологическая схема которой представлена на рисунке 1.

Установка представляет собой модульный блок, смонтированный на базе трубы диаметром 530 мм и толщиной 10 мм, состоящий из смесительной камеры и блока УЗ-воздействия на нефть, рассчитанная на работу в проточном режиме при давлениях до 5 атм. и температурах до 90 °С. В состав установки входят следующие основные узлы и системы: модуль УЗ-воздействия на нефть, включающий двухканальный УЗ-генератор мощностью 10 кВт (3), четыре магнестрикционных преобразователя ПМС-2,5 (4), соединённых с волноводно-излучающей системой (5), штуцер для отбора проб, измерения температуры, газосброса и слива нефти во входной смесительной камере (1).

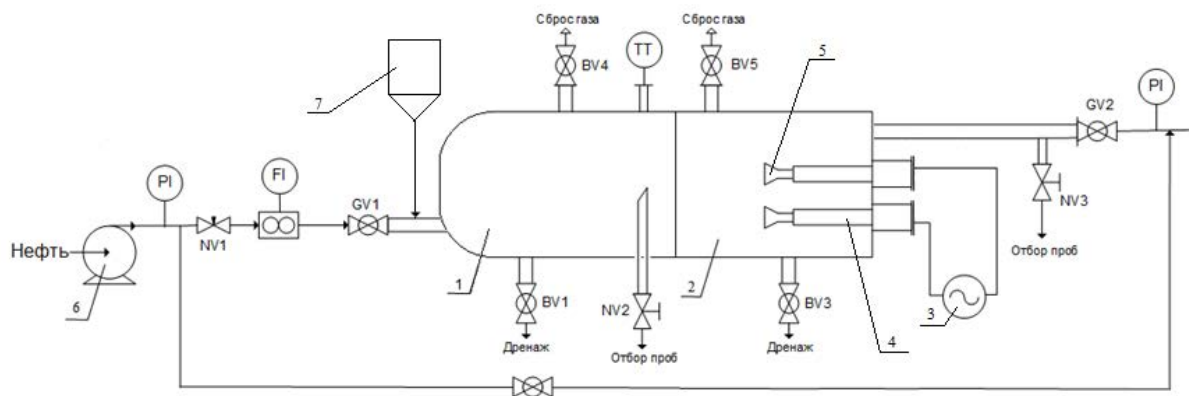


Рисунок 1 – Технологическая схема установки: 1 – смесевая камера; 2 – УЗ-реактор; 3 – УЗ генератор; 4 – магнестрикционный преобразователь; 5 – волноводно-излучающая система; 6 – насос; 7 – ёмкость реагента; BV1–BV5 – краны; NV1–NV3 – игольчатые вентили; GV1–GV2 – клапана

Опытно-промышленные испытания (ОПИ) установки и технологии проводили на нефти Ашальчинского месторождения, характеристики которой приведены в таблице 1. В таблице 2 приведены технологические режимы работы установки.

Для проведения ОПИ установка монтировалась на байпасной линии к нефтепроводу. Нефть подаётся насосом (6) на вход смесительной камеры, для чего перекрываются краны на дренажных штуцерах камер BV1 и BV3 и открываются краны на штуцерах сброса газа BV4 и BV5, через которые вытесняется воздух в камерах. После заполнения ректора нефтью выставляются режимные параметры для УЗ-обработки нефти. Открывается отсечной клапан на выходе из установки GV2 и устанавливается необходимый расход нефти с помощью

игольчатого вентиля NV1 и контролируется при помощи расходомера FI, расположенного на трубопроводе перед входом в установку.

Таблица 1 – Физико-химические свойства нефти Ашальчинского месторождения		Таблица 2 – Технологические режимы работы установки	
Показатели	Величины	Режимные параметры	Пределы
Плотность при 15 °С, кг/м ³	966,9	Режим обработки	проточный
Вязкость кинематическая при 20 °С, мм ² /с	2495	Объёмный расход нефти, м ³ /ч	2–4
Содержание серы, % мас.	4,18	Температура нефти до УЗО, °С	20–30
Температура застывания, °С	– 15	Температура нефти после УЗО, °С	25–35
Массовая доля парафинов, %	2,2	Давление в камере, атм	2–5
Компонентный состав, % мас.	59,7	Режимы УЗ-обработки:	15–20
– углеводороды	32,1	- объёмная плотность мощности, Вт/л	24 ± 1
– смолы	8,2	- резонансная частота УЗО, кГц	20–30
– асфальтены		- время обработки, мин	
Содержание воды, % мас.	0,650		

Таким образом сонохимическое воздействие на реологические характеристики ВВН Ашальчинского месторождения снижает ее эффективную вязкость на 35–40 %, температуру застывания на 15–20 °С.

Проведённые ОПИ показали преимущества использования сонохимической технологии [6–9]: снижает нагрузку на насосные станции перекачки нефти, позволяет сократить количество станций «горячей» перекачки нефти; возможность транспорта ВВН при пониженных температурах нефтей с высокой температурой застывания и снижением при этом энергетических затрат; востребована при перекачке высокосернистой нефти из-за выброса большого количества органических соединений серы в атмосферу при нагреве нефти, что оказывает губительное воздействие на окружающую среду; сонохимические аппараты легко встраиваются в существующие технологические линии, относительно просты в использовании, имеют низкие капитальные и операционные затраты, малую материалоемкость и габаритные размеры.

Литература

1. Муллакаев М. С. Ультразвуковая интенсификация добычи и переработки нефти. Москва: ОАО «ВНИИОЭНГ», 2014. 168 с.
2. Mullakaev M. S. Ultrasonic intensification of the processes of enhanced oil recovery, processing of crude oil and oil sludge, purification of oil-contaminated water. М.: HELRI, 2018. 376 p.
3. Муллакаев М. С. Ультразвуковая интенсификация процессов добычи и переработки нефти, очистки нефтезагрязненных вод и переработки нефтешламов. Москва: НИИ ИЭП, 2019. 412 с.
4. Волкова Г. И., Прозорова И. В., Ануфриев Р. В., Юдина Н. В., Муллакаев М. С., Абрамов В. О. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2012. № 2. С. 3.
5. Mullakaev M. S., Volkova G. I., Gradov O. M. // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2015. V. 49. No. 3. P. 287.
6. Abramov O. V., Abramov V. O., Mullakaev M. S., Artemev V. V. // Acoustical Physics. 2009. V. 55. No. 6. P. 894.
7. Abramov V. O., Abramova A. V., Bayazitov V. M., Mullakaev M. S., Marnosov A. V., Ildiyakov A. V. // Ultrasonics Sonochemistry. 2017. V. 35. P. 389.
8. Муллакаев М. С., Муллакаев Р. М., Волкова Г. И. // Neftegaz.RU. 2020. № 12. С. 64.
9. Муллакаев М. С., Муллакаев Р. М., Волкова Г. И. // Современная научная мысль. 2019. № 3. С. 222.

СТРУКТУРОННАЯ МОДЕЛЬ АНОМАЛИИ ВЯЗКОСТИ ГИДРОГЕЛЕВЫХ СИСТЕМ

М. Ю. Долomatov^{1,2}, А. Г. Телин³¹ФГБУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет», Россия, Уфа²ФГБУ ВО «Уфимский университет науки и технологии», Россия, Уфа³ООО «Уфимский НТЦ», Россия, Уфа

STRUCTURONIC MODEL OF VISCOSITY ANOMALY OF HYDROGEL SYSTEMS

M. Y. Dolomatov^{1,2}, A. G. Telin³¹USPTU, Russia, Ufa²University of Science and Technology, Russia, Ufa³Ufa Scientific and Technical Center, Russia, Ufa

e-mail: mdolomatov@bk.ru

В настоящее время разнообразные гелеобразующие полимерные среды широко используются при разработке месторождений, химической технологии и других технических приложениях. В литературе имеются сведения о существовании ярко выраженных эффектов аномалий вязкости, которые выражаются в экстремумах кривых напряжения сдвига – скорость сдвига в коллоидных системах технического и природного происхождения, а также сшитых гелеобразующих полимерных составах [1].

В данной работе авторами развивается подход к решению задачи в рамках классической теории жидкостей Я. И. Френкеля – Г. Эйринга, в которой нахождение температурной зависимости вязкости сводится к определению числа возможных переходов молекулярно-кинетических единиц через потенциальный барьер при различных температурах согласно зависимости (1):

$$\eta = \left[\frac{hN}{V} \exp(-\Delta S^*/R) \right] \cdot \exp(\Delta H/RT), \quad (1)$$

где η – динамическая вязкость; h – постоянная Планка; N – число Авогадро; V – мольный объем; ΔS^* , ΔH – энтропия и теплота активации процесса вязкого течения соответственно; R – газовая постоянная; T – абсолютная температура.

Поскольку мольный объем изменяется незначительно в широком диапазоне температур, а величину ΔS^* принимают независимой от температуры, уравнение можно переписать в виде формулы Аррениуса-Френкеля-Эйринга:

$$\eta = A \cdot \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right), \quad (2)$$

где E_a – энергия активации вязкого течения, Дж/моль. Предэкспонента A является функцией энтропии вязкого течения F_s , которая выражается через логарифм предэкспоненты:

$$A = \frac{hN}{V} \exp(-\Delta S^*/R) = \exp(F_s). \quad (3)$$

Мы предлагаем феноменологический подход, в котором активная среда геля рассматривается как статистический дискретный ансамбль квазичастиц – структуронов, проявляющих себя во внешнем поле механических сил [2, 3].

Для структуронов характерны собственная температура, собственная колебательная частота и собственное время релаксации, которое выражается следующим уравнением:

$$\tau_s = \tau_0 e^{U_s/RT}, \quad (4)$$

где τ_s – время релаксации структурона, τ_0 период собственных колебаний атомов (10^{-12} – 10^{-13} сек); U_s – энергия активации соответствующего структурного фрагмента полимера (энергия активации разрыва межмолекулярных зацеплений или химической связи), учитывающая природу вещества. Эта энергия соответствует энергии активации вязкого течения.

Рассмотрим реодинамику систем с позиции изменения энергии и энтропии структуронов тиксотропной или химически взаимодействующей системы под влиянием внешних сил. Поскольку точное выражение для энергии активации неизвестно, разложим энергию и соответствующее значение функции энтропии в ряд в окрестностях некоторого

начального значения этих величин, ограничиваясь возмущениями первого и второго порядков.

$$E = E_0 + \frac{\partial E}{\partial \tau} \tau + \frac{\partial^2 E}{\partial \tau^2} \tau^2 + O(\tau^3), \quad (5)$$

где $\frac{\partial E}{\partial \tau} = a_1$ – скорость изменения энергии активации под влиянием внешних сил;
 $\frac{\partial^2 E}{\partial \tau^2} = a_2$ – мера изменения скорости (ускорение или торможение процессов структурирования в системе);
 $O(\tau^3)$ – остаточный член ряда.

Аналогичным образом для функции от энтропии получим:

$$F(S) = \ln A = b_0 + b_1 \tau + b_2 \tau^2 + O(\tau^3) \quad (6)$$

Соответствующие значения энергий и логарифмов предэкспонент, полученных в ходе соответствующих реологических экспериментов, приведены на рисунке 1.

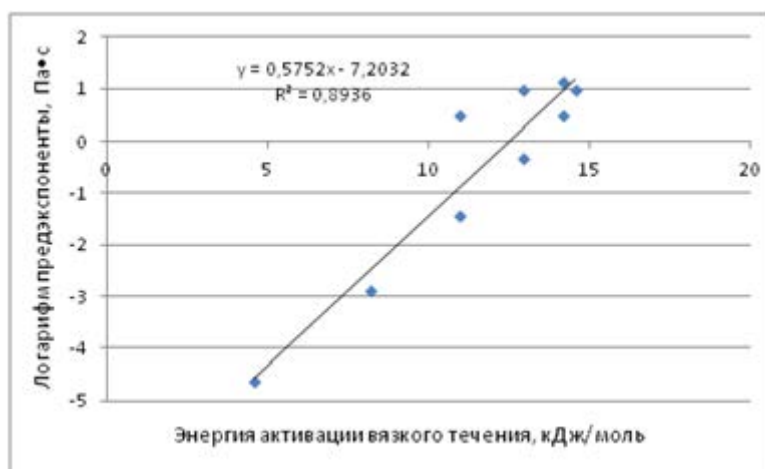


Рисунок 1 – КЭФ динамической вязкости [2]

КЭФ объясняется тем, что с ростом энергии межмолекулярного взаимодействия увеличиваются размеры структурных единиц, которые перемещаются в процессе вязкого течения. Эмпирическую зависимость КЭФ подтверждает высокий коэффициент корреляции $R = 0,90$.

Согласно результатам исследований, с ростом энтропии, независимо от температурного интервала вязкости, снижается энергия активации вязкого течения. Беспорядок в структуре геля снижает энергетические затраты для перехода структуронов с образованием дырок.

Таким образом, авторами предложена модель температурно-временной реодинамики полимерного геля, которая качественно объясняет результаты экспериментов существованием дискретного энергетического спектра структуронов.

Литература

1. Алтунина Л. К. Кувшинов В. А., Стасьева Л. А. // Химия в интересах устойчивого развития. 2011. № 2. С. 127.
2. Долوماتов М. Ю., Телин А. Г. // Нефть. Газ. Новации. 2017. № 4. С. 48.
3. Долوماتов М. Ю., Фахреева А. В., Леченкова Л. Е., Волошин А. И., Телин А. Г. // Булатовские чтения : материалы VI Международной научно-практической конференции (31 марта 2022 г.) : сборник статей. Краснодар, 2022. Т. 1. С. 185.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГЛИЦЕРИНА И БОРНОЙ КИСЛОТЫ МЕТОДОМ КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА В НЕФТЕВЫТЕСНЯЮЩИХ КОМПОЗИЦИЯХ И ПЛАСТОВОЙ ВОДЕ

Е. А. Рождественский, В. А. Кувшинов
Институт химии нефти СО РАН, Россия, Томск

DETERMINATION OF GLYCEROL AND BORIC ACID BY CAPILLARY ELECTROPHORESIS IN OIL-DISPLACEMENT COMPOSITIONS AND PRODUCTION WATER

E. A. Rozhdestvenskiy, V. A. Kuvshinov
IPC SB RAS, Russia, Tomsk
e-mail: rea876@ipc.tsc.ru

Актуальной проблемой является определение содержания глицерина и борной кислоты в нефтевытесняющих композициях и пластовых водах нефтяных месторождений.

В данной работе приведены результаты разработки экспресс-методики определения глицерина и борной кислоты методом капиллярного электрофореза в нефтевытесняющей композиции МИКА и попутно добываемой пластовой воде из скважин пермокарбонатной залежи Усинского месторождения.

Исследование проводилось с применением систем капиллярного электрофореза Капель105М.

Использовали глицерин дистиллированный 99,5 % и химически чистую борную кислоту (ГОСТ 965675). Буфер готовили из стандарт-титра $pH=9,18$ ($C_{исх} (Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O)=10$ mM) и раствора ЦТАБ, используемого в стандартной методике определения анионов, ($C_{исх} (СТАВ)=8,24$ mM).

Состав буфера: $C (Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O)=9,1$ mM; $C (СТАВ)=0,75$ mM.

Условия определения глицерина и борной кислоты: кварцевый капилляр 60/50 см, $D_{внутр}=75$ μm , $T=20$ °C, $U=-15$ kV, давление во время анализа 10 мбар, $\lambda=190$ nm, ввод пробы гидродинамический 5 сек 4 мбар (20 мбар*сек).

На рисунке 1 приведены калибровочные графики для растворов глицерина и борной кислоты в дистиллированной воде.

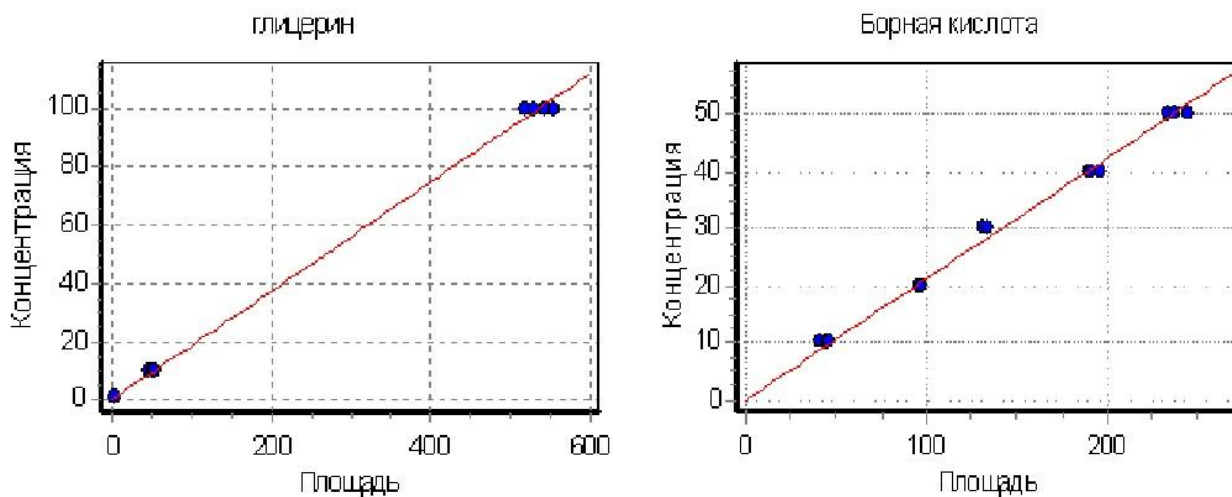


Рисунок 1 – Зависимость концентрации (в г/л) раствора глицерина и борной кислоты в дистиллированной воде от площади их пиков

Методом изомолярных серий были определены концентрации глицерина и борной кислоты на электрофореграммах при их совместном присутствии в водном растворе. Результаты эксперимента представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Определение концентраций борной кислоты и глицерина методом капиллярного электрофореза

№ Раствора	$C_{\text{глиц}}/C_{\text{НЗВОЗ}}$	$C_{\text{глиц теор}}$, г/л	$C_{\text{глиц факт}}$, г/л	$\Delta_{\text{глиц}}$, %	$C_{\text{НЗВОЗ теор}}$, г/л	$C_{\text{НЗВОЗ факт}}$, г/л	$\Delta_{\text{НЗВОЗ}}$, %
1	0,3	19,8	19,2	3,2	40,2	39,3	2,0
2	0,9	39,7	32,2	18,9	30,1	35,7	18,5
3	2,0	59,6	57,2	4,0	20,0	22,4	11,6
4	5,3	79,5	73,4	7,6	10,0	8,0	20,2
5	-	99,3	97,3	2,0	0	0	-
6	0	0	0	-	50,2	50,0	0,4

Из данных таблицы следует, что в ряде случаев существует ошибка определения борной кислоты и глицерина методом капиллярного электрофореза. Объяснением этого факта может быть возможное образование комплексного соединения борной кислоты и глицерина, не обнаруживаемого электрофоретически.

На рисунке 2 представлена электрофореграмма нефтewытесняющей композиции МИКА в состав которой входит глицерин.

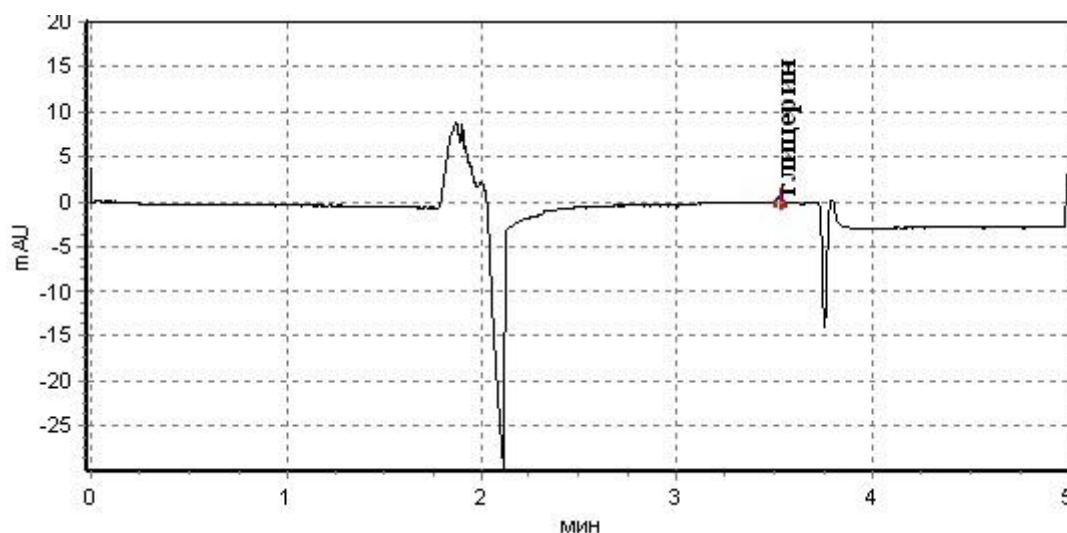


Рисунок 2 – Электрофореграмм нефтewытесняющей композиции МИКА, разбавленной в 100 раз

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (НИОКТР № 121031500048-1).

Литература

1. Комарова Н. В., Каменцев Я. С. Практическое руководство по использованию систем капиллярного электрофореза «КАПЕЛЬ». Санкт-Петербург: ООО «Веда», 2006. 212 с.
2. Altunina L. K., Kuvshinov V. A., Kuvshinov I. V., Stasyeva L. A. // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. 2021. V. 14. No. 1. P. 30.

РАЗРАБОТКА ЭФФЕКТИВНОГО АДСОРБЕНТА ДЛЯ ОСУШКИ ПНГ

Е. П. Мещеряков¹, И. А. Курзина¹, Л. А. Исупова²¹Национальный исследовательский Томский государственный университет, Россия, Томск²Институт катализа СО РАН, Россия, Новосибирск

DEVELOPMENT OF AN EFFECTIVE ADSORBENT FOR APG DRYING

E. P. Meshcheryakov¹, I. A. Kurzina¹, L. A. Isupova²¹Tomsk State University, Russia, Tomsk²Boreskov Institute of Catalysis, Russia, Novosibirsk

e-mail: mev@mail.tsu.ru, isupova@catalysis.ru

Транспортировка попутного нефтяного газа (ПНГ) в условиях Сибири и Арктического региона предъявляет повышенные требования к глубине осушки и очистки ПНГ, поскольку наличие влаги при низкой среднегодовой температуре приводит к образованию гидратов углеводородов, которые, скапливаясь в газопроводах, могут вызвать частичную или полную их закупорку и тем самым нарушить нормальный режим работы магистрали [1]. Поэтому перед транспортировкой производится предварительная осушка газа различными способами, в том числе и активированными твердыми адсорбентами-осушителями.

Основным способом получения активного оксида алюминия за рубежом в настоящее время является «флаш-процесс» (flash process), в России используется близкий к «флаш-процессу» способ – метод термохимической активации (ТХА) [2].

Для улучшения адсорбционных свойств осушителей необходима оптимизация текстурных характеристик (удельной поверхности и пористой структуры), фазового состава, а также химическое модифицирование поверхности оксида алюминия, влияющее на количество и силу центров адсорбции. Применение более энергоэффективного и экологически безопасного способа термической обработки гиббсита, который получил название – центробежная термическая активация (ЦТА) и осуществляется в устройствах (барабанах) с вращающейся поверхностью нагрева без использования «пневмотранспорта» представляется нам перспективным, поскольку позволяет снизить себестоимость получения адсорбента и улучшить его характеристики. В зависимости от типа гидроксида алюминия на стадии гидратации и условий ее проведения формируются низкотемпературные оксиды алюминия с требуемыми потребителю и легко контролируемыми свойствами (рис. 1) [3].

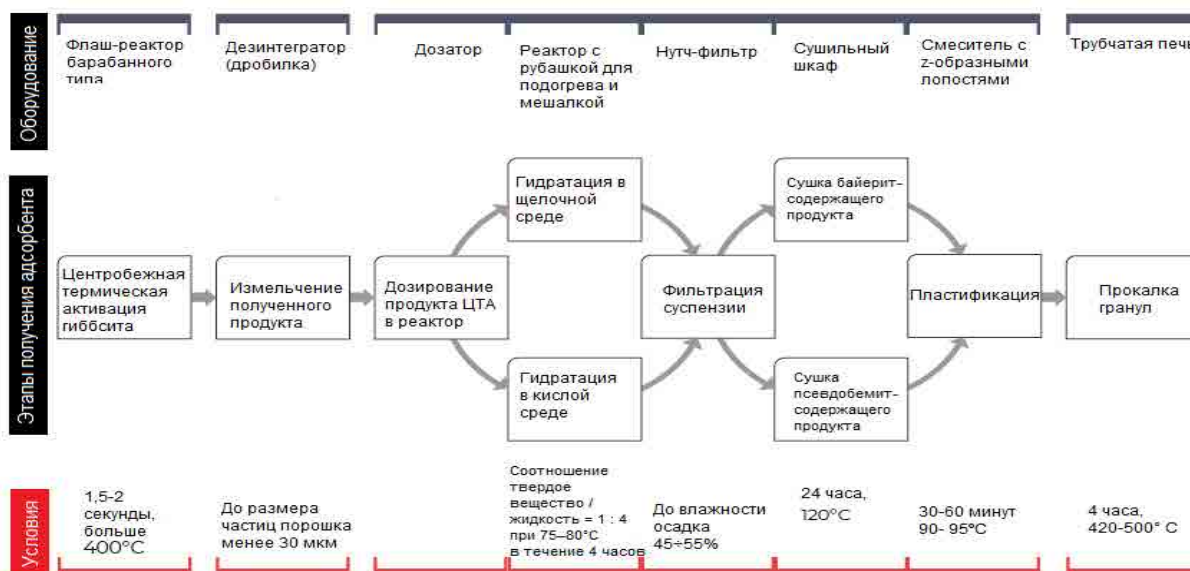


Рисунок 1 – Технологические стадии получения адсорбентов методом ЦТА

В данной работе рассмотрены различные способы модификации катионами натрия оксида алюминия, синтезированного с использованием технологии центробежно-термической активации гиббсита (ЦТАГ) с последующей гидратацией продукта ЦТАГ и термообработкой [2], с целью повышения его водопоглотительной способности: добавление щелочи в пластическую массу на стадии экструзионного формования (образец 2), проведение гидратации продукта ЦТАГ в щелочной среде в ходе синтеза адсорбента

(образец 3), пропиткой гранул исходного алюмооксидного адсорбента (образец 1) водным раствором щелочи из избытка раствора (образец 4) с последующей сушкой и термообработкой гранул на воздухе при температуре 500 °С в течение 4 ч.

По данным рентгенофазового анализа, представленные в работе адсорбенты-осушители являлись смесью низкотемпературных модификаций оксида алюминия ($\gamma + \eta + \chi$)-Al₂O₃ [4]. В таблице 1 приведены текстурные, адсорбционные и прочностные характеристики образцов с близким содержанием натрия и образца, не содержащего модификатора. Из таблицы видно, что наибольшее значение величины удельной поверхности, статической емкости (СЕ) по воде и прочности гранул имеет не содержащий добавленных катионов натрия образец 1. При вводе в образцы оксида алюминия натрия на уровне 2 % мас. наблюдается тенденция к увеличению динамической емкости (ДЕ) и снижению статической емкости. Для образцов 2 и 3 наблюдалось небольшое снижение прочностных характеристик, а для образца 4 некоторое их повышение по сравнению с исходным образцом. После модификации образца 1 оксида алюминия методом пропитки гранул наблюдалось уменьшение удельной поверхности образца 4 оксида с увеличением суммарного объема и среднего диаметра пор. Можно отметить, что ввод катионов натрия на стадии гидратации (образец 3) позволяет минимизировать снижение удельной поверхности по сравнению с другими способами и получить адсорбент с высокой динамической емкостью по отношению к воде, статической емкостью выше 20 г/100г адсорбента и хорошей механической прочностью. Наименее удачным следует признать ввод катионов натрия в адсорбент при пропитке гранул из-за снижения удельной поверхности адсорбента и полученных невысоких значений статической и динамической емкости образца по воде. Показано, что для модифицированных образцов наблюдается линейная зависимость динамической емкости от содержания в них щелочных катионов.

Методом рН-метрии исследованы кислотнo-основные свойства данных образцов. Установлено, что модифицированные катионами натрия образцы имеют более щелочную поверхность по сравнению с образцом 1 вследствие появления сильных основных центров апротонного и протонного типа.

Таблица 1 – Результаты сравнительных испытаний синтезированных адсорбентов

Образец	S _{БЭТ} , м ² /г	Суммарный объем пор, см ³ /г	Средний диаметр пор, нм	Содержание Na, %	ДЕ при ТТР* = – 40 °С, г/100 см ³	СЕ, при влажности 60 %, г/100 г	Прочность, МПа
1	290	0,34	4,7	0,07	3,7	23,4	7,1
2	263	0,41	6,4	1,94	4,8	21,5	5,4
3	280	0,27	4,6	2,20	6,5	20,2	5,3
4	212	0,39	5,5	1,85	4,4	11,6	9,1

Примечание: *ТТР – температура точки росы

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования (проект номер FSWM-2020-0037).

Литература

1. Бык С. Ш., Макогон Ю. Ф., Фомина В. И. Газовые гидраты. Москва: Химия. 1980. 296 с.
2. Золотовский Б. П., Буянов Р. А., Бухтиярова Г. А., Тарабан Е. А., Мурин В. И., Грунвальд В. Р., Демин В. В., Сайфуллин Р. А. // Журнал прикладной химии. 1997. Т. 70. № 2. С. 299.
3. Данилевич В. В., Лахмостов В. С., Захаров В. П., Танашев Ю. Ю., Соколов Д. Н., Исупова Л. А., Пармон В. Н. // Катализ в промышленности. 2016. № 1. С. 13.
4. Meshcheryakov E. P., Reshetnikov S. I., Sandu M. P., Knyazev A. S., Kurzina I. A. // Applied Sciences. 2021. V. 11. No. 6. 2457.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ОБРАБОТКИ НА СВОЙСТВА ЭМУЛЬСИЙ

Е. Ю. Смирнова¹, Г. И. Волкова^{1,2}, А. В. Морозова²

¹Национальный исследовательский Томский государственный университет, Россия, Томск

²Институт химии нефти СО РАН, Россия, Томск

EFFECT OF ULTRASONIC PROCESSING CONDITIONS ON THE PROPERTIES OF EMULSIONS

E. Yu. Smirnova¹, G. I. Volkova^{1,2}, A. V. Morozova²

¹Tomsk State University, Russia, Tomsk

²IPC SB RAS, Russia, Tomsk

e-mail: galivvol@yandex.ru

Добываемые нефти при длительной эксплуатации скважин содержат значительное количество воды, что приводит к образованию стойких водонефтяных эмульсий. Обводненная нефть вызывает активное образование асфальтосмолопарафиновых отложений, повышает температуру застывания нефти, увеличивает вязкость, что создает дополнительные проблемы при её транспорте и хранении.

Цель настоящего исследования: выявить оптимальные параметры ультразвуковой обработки (УЗО) водонефтяных эмульсий для подготовки нефти к трубопроводному транспорту. В качестве объекта исследования выбрана 30 % мас. устойчивая эмульсия нефти, характеристики которой представлены в таблицах 1 и 2.

Готовили эмульсию в течение 10 минут с использованием верхнеприводного перемешивающего устройства ЕС 8300D (скорость вращения мешалки 1500 об/мин). В качестве дисперсной фазы использовали пластовую воду. Эмульсию обрабатывали ультразвуком (частота поля 22 кГц, интенсивность 2, 6 и 18 Вт/см²) при комнатной температуре в течение 2 и 5 мин при непрерывном режиме и импульсном режиме (5 раз по 5 с при интенсивности поля 18 Вт/см²).

Таблица 1 – Физико-химические характеристики и групповой состав нефти

Тз, °С	Плотность, г/см ³	Содержание, % мас.			ПУ/САК
		Масла (ПУ)	Смолы	Асфальтены	
+6	0,871	79,8 (8,9)	16,9	3,3	0,44

Таблица 2 – Нормированные оптические плотности полос поглощения в ИК-спектрах нефти

Положение полосы поглощения, см ⁻¹										
720+1380/1600*	1730	1700	1650	1600	1380	1030	850	805	760	725
Нормированные оптические плотности относительно полосы 1465 см ⁻¹ , отн.ед.**										
6,33	0,016	0,040	0,046	0,109	0,491	0,095	0,083	0,108	0,119	0,199
Примечания: * – степень алифатичности, **отн. ед. – относительные единицы										

Исходная эмульсия и обработанная ультразвуком остаются устойчивыми в течение 7 дней. Эмульсии, обработанные полем низкой интенсивности (2, 6 Вт/см²), имеют более высокую вязкость. Из рисунков 1 и 2 видно, что снижение вязкости и напряжения сдвига эмульсий наблюдается только после УЗО в непрерывном режиме при интенсивности поля 18 Вт/см² в течение 5 минут. Импульсная обработка ультразвуком не оказывает существенного влияния на реологические свойства.

Согласно данным оптической микроскопии в эмульсиях, обработанных в течение 2 минут при 2, 6 и 18 Вт/см² (непрерывный режим) повышается степень дисперсности, что объясняет их большую устойчивость и вязкость по сравнению с исходным образцом. УЗО полем 18 Вт/см² (непрерывный режим) в течение 5 минут приводит к значительному снижению реологических параметров (рис. 3). Импульсное воздействие при интенсивности 2, 6 и 18 Вт/см² лишь незначительно снижает реологические параметры.

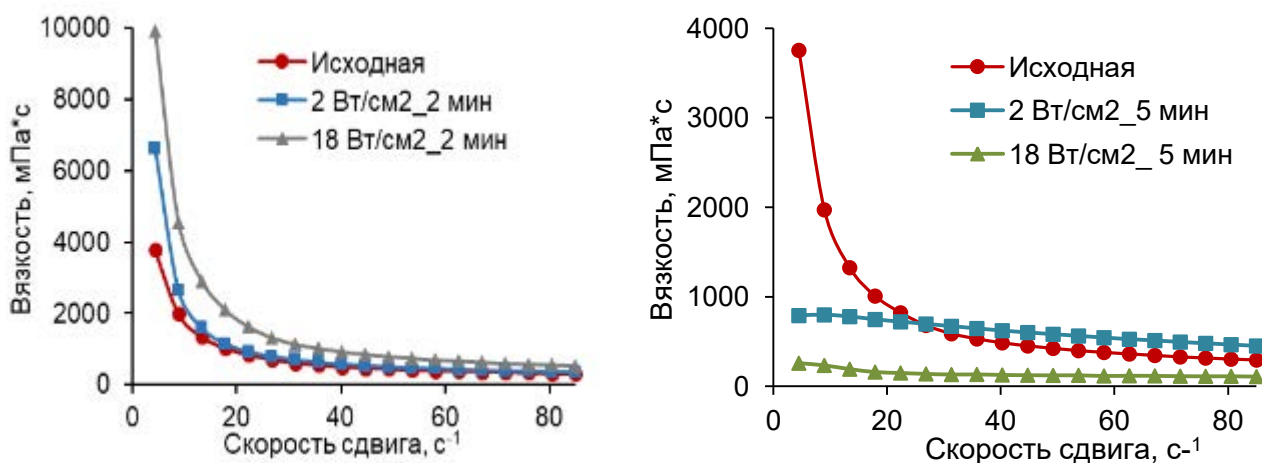


Рисунок 1 – Влияние условий УЗО на вязкость 30 % мас. эмульсии нефти

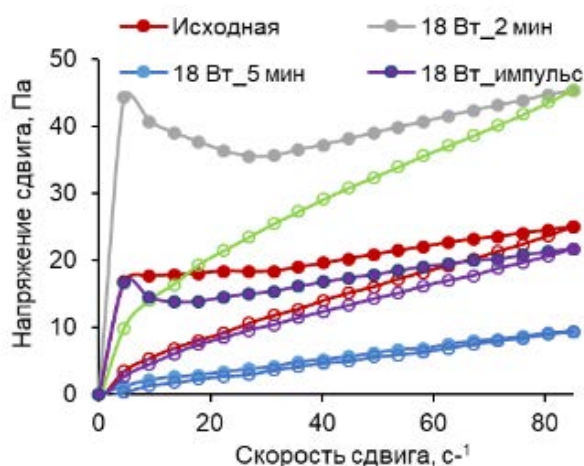


Рисунок 2 – Кривые течения 30 % мас. эмульсий нефти

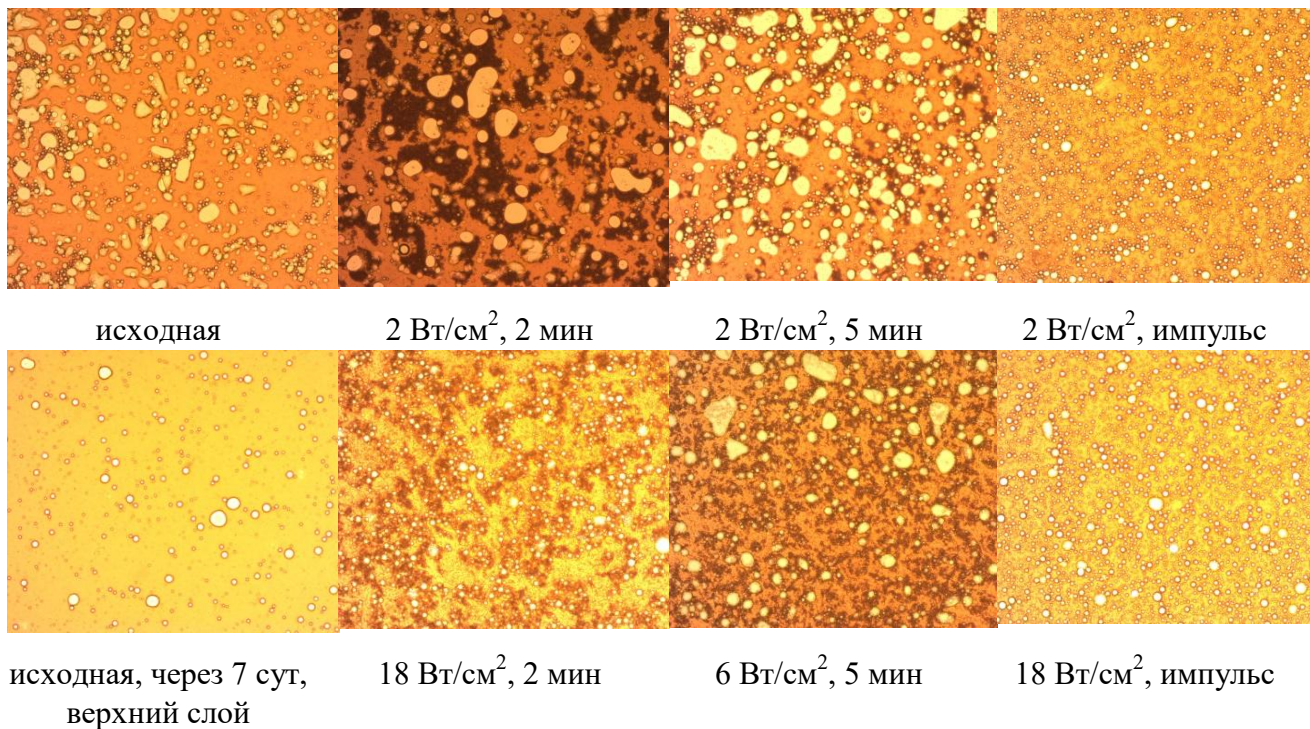


Рисунок 3 – Микрофотографии эмульсий

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.

ВЛИЯНИЕ АМФИФИЛЬНОГО ПОЛИМЕРА И КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ НА СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОПАРАФИНИСТОЙ НЕФТИ

И. В. Прозорова¹, Н. В. Юдина¹, Д. С. Корнеев²

¹Институт химии нефти СО РАН, Россия, Томск

²Институт нефти и газа Югорского государственного университета, Россия, Ханты-Мансийск

INFLUENCE OF AMPHIPHILIC POLYMER AND CARBOXY ACIDS ON THE STRUCTURAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF HIGH-PARAFFIN OIL

I. V. Prozorova¹, N. V. Yudina¹, D. S. Korneev²

¹IPC SB RAS, Russia, Tomsk

²Institute of Oil and Gas Yugra State University, Russia, Khanty-Mansiysk

e-mail: piv@ipc.tsc.ru

На современном этапе развития нефтяной промышленности увеличилось число месторождений с высокопарафинистыми нефтями, что осложняет их добычу и транспортировку. Интенсивное образование асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО) приводит к полному или частичному перекрытию подземных труб, что вызывает необходимость проведения ремонтных работ в целях депарафинизации нефтепромыслового оборудования. Наиболее эффективным способом борьбы с нефтяными осадками является введение химических реагентов, предотвращающих или ингибирующих процесс образования парафиновых отложений в нефтяных системах. В качестве ингибирующих компонентов используют полимерные присадки, в состав которых для улучшения их действия часто вводят различные поверхностно-активные вещества (ПАВ).

В данной работе в качестве объекта исследования была выбрана нефть с содержанием парафиновых углеводородов (ПУ) 7 %. В качестве присадок использованы композиции на основе амфифильного азотсодержащего полимера и ПАВ (насыщенные карбоновые кислоты с различным содержанием атомов углерода (C₁₂ – C₁₈)).

Для определения количества нефтяного осадка использовали установку, основанную на методе «холодного стержня». Применение только полимера (П) характеризуется значительным снижением количества нефтяного осадка; степень ингибирования полимера (I) составляет 82 % (табл. 1). Использование кислот с увеличением количества атомов углерода в молекуле, приводит к увеличению их степени ингибирования с 6 % до 45 %. Применение композиций, состоящих из полимера и карбоновых кислот, характеризуется повышением степени ингибирования с 86 % до 91 %.

Таблица 1 – Влияние добавки полимера (П) и карбоновых кислот на осадкообразование нефти

Образец	Количество АСПО, г/100 г	I, %
Исх. нефть	33,0	–
нефть + П	6,0	82
нефть + C ₁₂ H ₂₄ O ₂	31,0	6
нефть + П + C ₁₂ H ₂₄ O ₂	4,6	86
нефть + C ₁₄ H ₂₈ O ₂	29,5	11
нефть + П + C ₁₄ H ₂₈ O ₂	4,3	87
нефть + C ₁₅ H ₃₀ O ₂	22,5	32
нефть + П + C ₁₅ H ₃₀ O ₂	3,6	89
нефть + C ₁₈ H ₃₆ O ₂	18,3	45
нефть + П + C ₁₈ H ₃₆ O ₂	3,1	91

Депрессорные свойства композиций исследовали по изменению динамической вязкости и температуры застывания нефти. Полученные результаты показывают, что самостоятельно амфифильный полимер обладает значительной депрессией (температура застывания снижается на 36 °С), в то время как исследуемые кислоты практически не оказывают влияния на температуру застывания нефти (табл. 2).

Таблица 2 – Влияние композиции (полимер (П) + карбоновые кислоты) на температуру застывания нефти

Образец	Температура застывания, °С
Исх. нефть	7
нефть + П	-29
нефть + C ₁₂ H ₂₄ O ₂	6
нефть + C ₁₂ H ₂₄ O ₂ + П	-40
нефть + C ₁₄ H ₂₈ O ₂	7
нефть + C ₁₄ H ₂₈ O ₂ + П	-42
нефть + C ₁₅ H ₃₀ O ₂	+7
нефть + C ₁₅ H ₃₀ O ₂ + П	-49
нефть + C ₁₈ H ₃₆ O ₂	+7
нефть + C ₁₈ H ₃₆ O ₂ + П	-51

Применение карбоновых кислот совместно с полимером позволило получить значительный синергетический эффект. Для лауриновой кислоты (C₁₂H₂₄O₂) снижение температуры застывания составило 11 °С. С увеличением количества атомов углерода синергетический эффект увеличивается до 29 °С.

Исследуемый полимер также показывает высокую депрессию для нефти при измерении динамической вязкости. При использовании только полимера наблюдается снижение значений динамической вязкости: при температуре -5 °С – в 2,5 раза (рис. 1, а). Применение карбоновых кислот приводит к увеличению значений динамической вязкости относительно исходного образца на всем интервале температур (рис. 1, б).

При совместном использовании полимера и кислот наблюдается значительное снижение динамической вязкости относительно образца нефти с полимером при -5 °С: для лауриновой кислоты (C₁₂H₂₄O₂) в 2,5 раза, миристиновой кислоты (C₁₄H₂₈O₂) и пентадекановой кислоты (C₁₅H₃₂O₂) – в 2,6 раза, стеариновой кислоты (C₁₈H₃₆O₂) – в 2,7 раза (рис. 1, в).

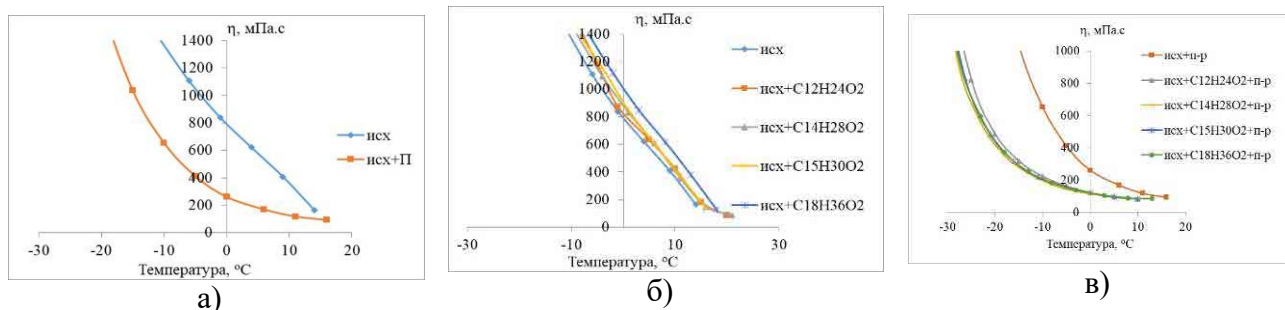


Рисунок 1 – Вязкостно-температурные зависимости нефти для (а) исх. нефть, исх. нефть + полимер, (б) исх. нефть, исх. нефть + карбоновые кислоты, (в) исх. нефть + полимер, исх. нефть + карбоновые кислоты + полимер

Таким образом, в работе было изучено влияние амфифильного полимера и карбоновых кислот на процесс образования АСПО, вязкостно-температурные характеристики высокопарафинистой нефти. Установлено, что индивидуально полимер показывает высокую степень ингибирования и значительные депрессорные свойства. Добавление композиции, состоящей из полимера и стеариновой кислоты, приводит к максимальному снижению количества нефтяного осадка, температуры застывания и вязкости нефти.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ФГБУН Института химии нефти СО РАН при финансовой поддержке МИНОБРНАУКИ РФ.

ИССЛЕДОВАНИЕ ИНГИБИРУЮЩЕГО ВЛИЯНИЯ ПРИРОДНЫХ НЕФТЯНЫХ СМОЛ НА ПРОЦЕСС КОАГУЛЯЦИИ АСФАЛЬТЕНОВ

В. Е. Тарасов, К. Б. Кривцова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, Томск

STUDY OF THE INHIBITING EFFECT OF NATURAL PETROLEUM RESINS ON THE PROCESS OF ASPHALTENES COAGULATION

V. E. Tarasov, K. B. Krivtsova

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk

e-mail: vet8@tpu.ru

Истощение запасов легких углеводородов приводит к все более активному вовлечению в работу нетрадиционных источников сырья, в том числе тяжелых нефтей, что, однако, требует модернизации имеющихся технологий. На данный момент особенности процессов добычи, транспортировки и переработки данного сырья еще мало изучены, и, как следствие, нерентабельны [1]. Одной из проблем, характерных для тяжелой нефти, является высокое содержание асфальтенов, отличающихся склонностью к агрегации, что приводит к нарушению устойчивости нефтяной дисперсной системы [2].

Склонность асфальтенов к образованию надмолекулярных структур обуславливается обменными и резонансными взаимодействиями свободных радикалов и парамагнитных комплексов, наличие которых является следствием сложного строения данных веществ [3]. Авторами исследования [4] экспериментально доказана способность природных нефтяных смол, при введенные в нефть в некотором количестве, ингибировать процесс коагуляции асфальтенов в высоковязкой нефти Поселковского месторождения, тем самым повышая устойчивость нефтяных дисперсных систем.

Целью данной работы является исследование ингибирующего влияния природных нефтяных смол на процесс коагуляции асфальтенов в легких и средних нефтях.

В качестве объектов исследования были выбраны нефти «Верхнесалатского» и «Снежного» месторождений.

Для приготовления ингибиторов были использованы выделенные ранее две фракции природных нефтяных смол: бензоловая и спирт-бензоловая.

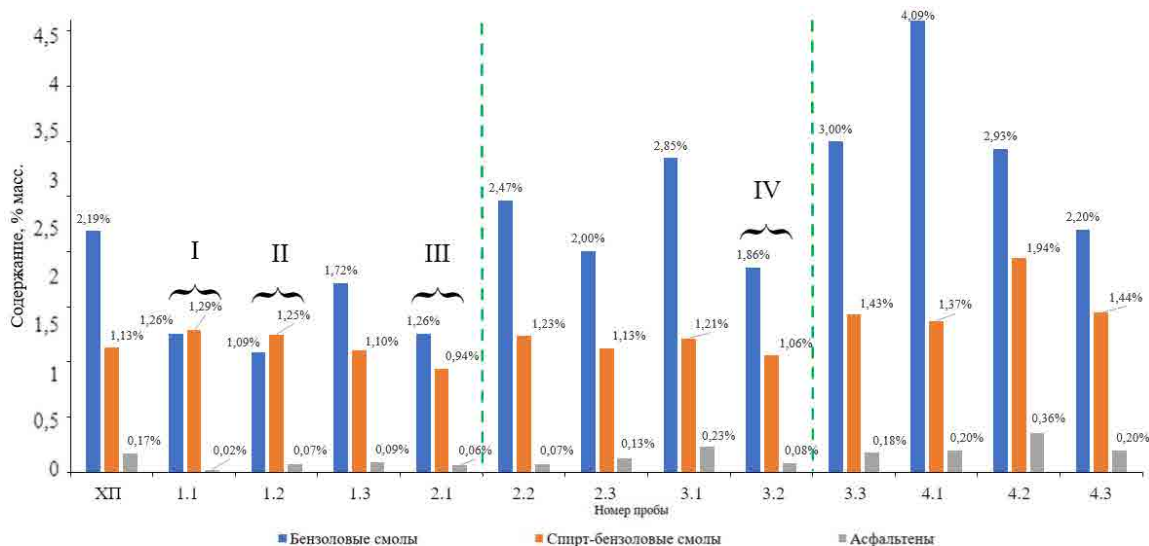
В ходе исследования было изготовлено четыре линейки ингибиторов по три образца в линейке. Первая характеризуется наличием только смол бензоловой фракции в различной концентрации, вторая – наличием только спирт-бензоловой фракции, а третья и четвертая линейки содержат обе фракции в пропорции 1:1 и 1:2 соответственно.

Компонентный состав был определен согласно методике «СТО 1246-2011. Массовая доля смолисто-асфальтовых веществ».

Результаты исследования компонентного состава для нефти «Верхнесалатское» м/р (рис. 1) и «Снежное» м/р (рис. 2) представлены ниже.

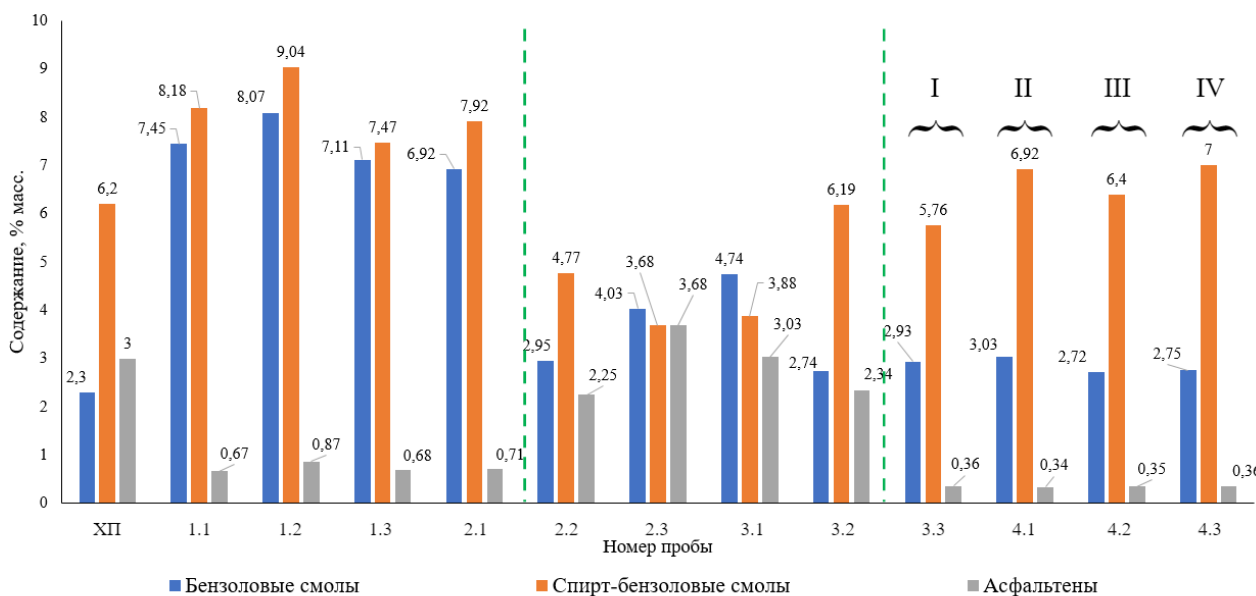
В ходе исследования компонентного систем «нефть+ингибитор» нефти м/р «Верхнесалатское», были получены следующие результаты: 7 из 12 образцов показали снижение количества асфальтенов. Наилучший результат показали образцы 1.1, 1.2, 2.1 и 3.2, в которых произошло снижение на 53–88 % мас. Данный результат обусловлен особенностью состава данной нефти: в слоях ССЕ содержится высокое количество полициклоароматических соединений, которые при нарушении коллоидного равновесия в системе в следствии изменения строения ССЕ, высвобождаются и мигрируют в масляную фракцию нефти.

В ходе исследования компонентного систем «нефть+ингибитор» нефти м/р «Снежное», были получены следующие результаты: 10 из 12 образцов показали снижение количества асфальтенов, однако в двух из них снижение незначительно: 22–25 % мас. Наилучший результат показали образцы 3.3, 4.1, 4.2 и 4.3, в которых произошло снижение на 88–89 % мас. Образцы этой группы отличаются наименьшим содержанием асфальтенов и высоким содержанием смол с двукратным преобладанием фракции спирт-бензоловых смол над бензоловыми.



* - Содержание масел не приведено ввиду малой информативности

Рисунок 1 – Компонентный состав смесей «нефть + ингибитор» нефти месторождения «Верхнесалатское»



* - Содержание масел не приведено ввиду малой информативности

Рисунок 2 – Компонентный состав смесей «нефть + ингибитор» нефти месторождения «Снежное»

Таким образом, экспериментально доказана способность природных нефтяных смол снижать количество осаждаемых асфальтенов в легких и средних нефтях, что является подтверждением возможности данных смесей повышать устойчивость НДС.

Из 2 линеек по 12 исследуемых смесей-ингибиторов четыре в каждой линейке показали наиболее выраженное снижение концентрации асфальтенов: «Верхнесалатское» м/р на 53–88 % мас., «Снежное» м/р на 88–89 % мас.

Литература

1. Орлов С. В. // Сибирская нефть. 2020. № 8 / 175. С. 8.
2. Сюняев З. И. Физико-химическая механика нефтей и основы интенсификации процессов их переработки : учебное пособие. Москва: МИНХ и ГП им. И.М. Губкина, 1979. С. 93.
3. Унгер Ф. Г., Андреева Л. Н. Фундаментальные аспекты химии нефти. Природа смол и асфальтенов. Новосибирск: Наука. Сибирская издательская фирма РАН, 1995. 192 с.
4. Кривцова К. Б., Стреляев А. Д. // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. 2021. № 1. С. 20.

**КОМПЬЮТЕРНАЯ МЕТОДИКА ПОДБОРА СОЛЕВОГО СОСТАВА ЖИДКОСТИ ГЛУШЕНИЯ
ТРЕБУЕМОЙ ПЛОТНОСТИ**

И. В. Кувшинов, В. А. Кувшинов, Л. К. Алтунина, Л. Д. Тихонова
Институт химии нефти СО РАН, Россия, Томск

**COMPUTER METHOD FOR SELECTING THE SALT COMPOSITION OF THE WELL-KILLING LIQUID
OF THE REQUIRED DENSITY**

I. V. Kuvshinov, V. A. Kuvshinov, L. K. Altunina, L. D. Tikhonova
IPC SB RAS, Russia, Tomsk
e-mail: edrung@ipc.tsc.ru, kiv@ipc.ac.ru

Работникам служб текущего и капитального ремонта нефтегазодобывающей отрасли нередко требуется быстро подобрать из имеющегося набора солей состав жидкости глушения скважин требуемой плотности и экономически наиболее рентабельный. Проблема актуальна ввиду отсутствия общепринятых способов её решения.

В данной работе представлена компьютерная экспресс-методика подбора наиболее рентабельного состава жидкости глушения требуемой плотности. В ней используется базовый набор минеральных солей, их весовые коэффициенты и стоимости.

Алгоритм расчета реализован в пакете Mathcad и базируется на модифицированном методе Эзрохи [1]. Расчетная формула для плотности имеет вид функции двух переменных – концентрации солей и их стоимости. Нужные для неё весовые коэффициенты солей и плотность пресной воды затворения для заданной температуры рассчитываются по известным эмпирическим формулам на основе справочных данных [2].

Пользователь вводит требуемую плотность жидкости глушения при заданной температуре. Продолжительность счета по программе – несколько секунд.

Основные расчетные формулы показаны на рисунке 1.

$$f_{\rho}(cx, cz) = 10^{\log(\rho_0) + \sum_i (At_i \cdot cx_i \cdot cz)}$$

$$\rho_0 = 1000 - 0.062 \cdot t - 0.00355 \cdot t^2$$

$$At_i = a_{0i} + a_{1i} \cdot t + a_{2i} \cdot t^2$$

$$f_{\text{price}}(cx) = 10^{-3} \cdot \sum_i (\text{price}_i \cdot cx_i)$$

Рисунок 1 – Расчетные формулы экспресс-методики подбора жидкости глушения

Обозначения в основной формуле: ρ – плотность многокомпонентного раствора; ρ_0 – плотность пресной воды затворения; At_i – весовой коэффициент i -той соли; cx_i и cz – концентрация i -той соли, (кг соли)/(кг раствора) и стоимость.

Программа позволяет решать две задачи:

- для заданного пользователем состава жидкости глушения рассчитать её плотность и стоимость,
- для жидкости глушения требуемой плотности при конкретной температуре подобрать из базового набора солей наиболее рентабельную комбинацию солей и их концентраций. Для решения второй задачи в программе есть блок оптимизации, согласующий стоимость жидкости глушения с требуемой плотностью путем перебора различных комбинаций базовых солей и их концентраций.

На рисунке 2 показан заключительный фрагмент mathcad-файла методика для заданной плотности жидкости глушения.

$$\rho_{\text{desire}} := 1750 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \quad \text{требуемая плотность}$$

$$\text{optimize1} := \text{optimize}(\rho_{\text{desire}}, c_{\text{desire}} := \text{optimize1}_0, cz_{\text{desire}} := \text{optimize1}_1)$$

$$\rho_{\text{calc}} := f_{\rho}(c_{\text{desire}}, cz_{\text{desire}})$$

$$\rho_{\text{calc}} = 1.752 \times 10^3 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

$$cz_{\text{desire}} = 0.7$$

$$f_{\text{price}}(c_{\text{desire}}) = 27.5$$

$$c_{\text{desire}} = \begin{pmatrix} 0.5 \\ 0.5 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{names} = \begin{pmatrix} \text{"CaCl2"} \\ \text{"Ca(NO3)2"} \\ \text{"ZnCl2"} \\ \text{"CaBr2"} \end{pmatrix}$$

Рисунок 2 – Подбор наиболее рентабельного состава жидкости глушения с требуемой плотностью

Согласно рисунку 2, наиболее рентабельный вариант состава жидкости глушения с требуемой плотностью 1750 кг/м^3 и стоимостью 27,5 тыс. рублей за тонну – это водный 70 %-ный раствор смеси равных весовых частей солей хлорида и нитрата кальция.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (НИОКТР № 121031500048-1).

Литература

1. Эзрохи Л. Л. // Труды Всесоюзного научно-исследовательского института галургии. Ленинград: Госхимиздат, 1959. № 36. С. 37.
2. Зайцев И. Д., Асеев Г. Г. Физико-химические свойства бинарных и многокомпонентных растворов неорганических веществ. Справ. изд. Москва: Химия, 1988. 416 с.

КРИОГЕЛИ, НАПОЛНЕННЫЕ ФТОРСОДЕРЖАЩИМИ СОЕДИНЕНИЯМИМ. С. Фуфаева¹, В. Н. Манжай¹, В. Г. Бондалетов²¹Институт химии нефти СО РАН, Россия, Томск²Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, Томск**CRYOGELS FILLED WITH FLUORINE-CONTAINING COMPOUNDS**M. S. Fufaeva¹, V. N. Manzhai¹, V. G. Bondaletov²¹IPC SB RAS, Russia, Tomsk²Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk

e-mail: maria81@ipc.tsc.ru, bondaletovvg@mail.ru

Токсичные фторорганические соединения (ФС) чаще всего имеют жидкое состояние (масла), поэтому для длительного хранения и последующей утилизации предложен способ перевода их в твердое агрегатное состояние с помощью криогелей, которые получают из водного раствора поливинилового спирта (ПВС) после цикла замораживания – оттаивания. Для формирования криогелей, содержащих ФС, вначале получали устойчивую эмульсию, а затем проводили цикл замораживания – оттаивания коллоидной системы (рис. 1).



1



2

Рисунок 1 – Эмульсия, содержащая ПВС и ФС;
2 – Криогель, содержащий ПВС и ФС

Устойчивость эмульсии, содержащей ПВС 5 % и ФС 20 %, более 5 часов. Этого времени достаточно для ее замораживания.

Исследовали реологические свойства эмульсии и установили, что они являются типичными неньютоновскими жидкостями. Вязкость эмульсий заметно выше вязкости исходного раствора ПВС.

В работе [1] было установлено, что величина времени релаксации более объективно характеризует упругие свойства криогелей. Поэтому полученным образцам криогелей задавали деформацию 0,03 и измеряли убывающее напряжение во времени (рис. 2). После проведения математических преобразований рассчитывали их время релаксации (табл. 1).

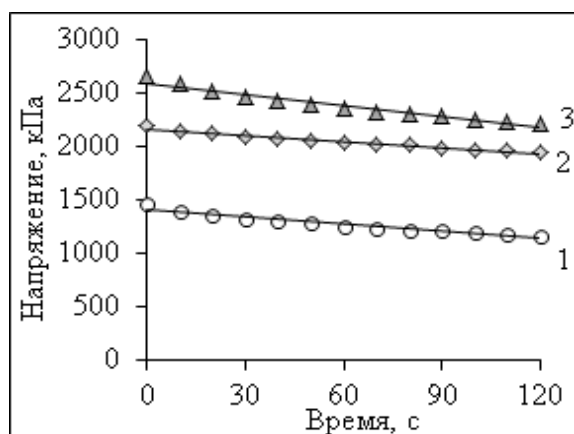
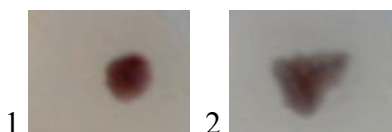


Рисунок 2 – Зависимость напряжения от времени криогелей:
1 – ПВС 5 %; 2 – ПВС 5 %, ФС 20 %; 3 – ПВС 5 %, ФС 30 %

Для определения гидрофобных свойств криогелей на их поверхность наносили капли воды или нефти [2] и регистрировали изменение размеров капель через определенные промежутки времени (рис. 3).



1

2

Рисунок 3 – Капля воды на поверхности двухкомпонентного криогеля:
1 – начальный момент времени; 2 – через 120 секунд

Измеряли площадь капель (рис. 4) и рассчитывали степень гидрофобности криогелей. В таблице 1 приведены физико-химические и реологические свойства полученных образцов.

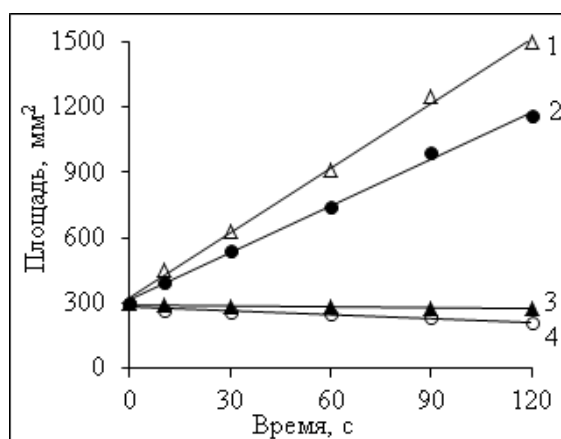


Рисунок 4 – Изменение площади капли на поверхности образцов с течением времени:

- 1 – капля воды на поверхности двухкомпонентного криогеля ПВС (5 %);
- 2 – капля нефти на поверхности криогеля ПВС (5 %), содержащего ФС (20 %);
- 3 – капля нефти на поверхности двухкомпонентного криогеля ПВС (5 %);
- 4 – капля воды на поверхности криогеля ПВС (5 %), содержащего ФС (20 %)

Таблица 1 – Физико-химические и реологические свойства криогелей

Состав, %	Модуль упругости, кПа	Время релаксации, с	Степень набухания, %	Степень гидрофобности, %	Температура плавления, °С
ПВС 5	50	555	0	0	70
ПВС 5 ФС 20	73	1000	0.1	30	71
ПВС 5 ФС 30	89	680	0.1	50	70

Криогели, содержащие фторорганические соединения могут применяться во многих областях хозяйственной деятельности. Наличие таких специфических свойств, как гидрофобность, негорючесть, антифрикционность, антикоррозионность и т.д., позволяет эксплуатировать их в экстремальных условиях.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (НИОКТР № 121031500048-1).

Литература

1. Фуфаева М. С., Кашлач Е. С., Манжай В. Н., Алтунина Л. К. // Химия в интересах устойчивого развития. 2020. № 3. Т. 28. С. 315.
2. Fufaeva M. S., Manzhay V. N., Altunina L. K., Bondaletov V. G. // AIP Conference Proceeding. 2017. V. 1909. 020056. URL: <https://doi.org/10.1063/1.5013737>

**ДИНАМИКА СОСТАВА ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ В Р. ТОМЬ НА ТЕРРИТОРИИ
КУЗБАССА**

П. Б. Кадычагов, И. В. Русских, Е. Б. Стрельникова
Институт химии нефти СО РАН, Россия, Томск

**DYNAMICS OF THE COMPOSITION OF ORGANIC POLLUTANTS IN THE TOM RIVER ON THE
TERRITORY OF KUZBASS**

P. B. Kadychagov, I. V. Russkikh, E. B. Strel'nikova
IPC SB RAS, Russia, Tomsk
e-mail: pkad@ipc.tsc.ru

В Западной Сибири в бассейне р. Томь расположен один из крупнейших промышленных регионов России – Кузбасс, где сосредоточены предприятия машиностроения, металлургии, химической, коксохимической и горнодобывающей промышленности. Город Юрга расположен ниже остальных населенных пунктов Кемеровской области по течению р. Томь. Состав органических примесей в этой точке, характеризует суммарные выбросы предприятий Кузбасса в р. Томь и далее в р. Обь и, в конечном счете, в Ледовитый океан. Наибольшую информацию о загрязнении речной системы несут донные отложения [1]. Цель работы – определение состава органических загрязнителей р. Томь за период 1995–2018 гг. для оценки динамики экологического состояния Кузнецкого бассейна.

В 1995, 2005 и 2018 годах были организованы экспедиции с целью отбора проб донных отложений (ДО) для мониторинга экологического состояния данного региона. Все пробы отбирали в соответствии с ГОСТ 17.1.5.01-80 ниже Юргинского городского канализационного коллектора – в районе железнодорожного моста (55.75489°N, 84.92545°E). Результаты исследований 1995 и 2005 гг. опубликованы [2, 3]. Анализ компонентного состава органических соединений в донных осадках проводили хромато-масс-спектрометрическим (ГХ/МС) методом. Хроматограммы органических компонентов построены по общему ионному току (ТIC) и характеристическим фрагментным ионам (SIM). Идентификацию соединений осуществляли компьютерным поиском в электронных библиотеках масс-спектров EPA-NIH и NIST-05 (USA).

Содержание наиболее значимых групп органических соединений в донных отложениях р. Томь в районе г. Юрга приведено в табл. 1.

Таблица 1 – Содержание органических компонентов в донных отложениях, мг/кг

Соединения	Год отбора		
	1995	2005	2018
<i>n</i> -Алканы C ₁₀ :C ₂₀	0,28	4,13	0,16
<i>n</i> -Алканы C ₂₁ :C ₃₄	0,27	3,64	0,46
Изоалканы	0,33	3,91	0,51
Нафтены	0,31	2,27	0,78
Алкилбензолы	0	0,11	0,07
ПАУ	2,50	5,05	2,95
Карбоновые кислоты	10,04	1,63	0,31
Этиловые эфиры карбоновых кислот	0,35	0,08	0,01
Пропиловые эфиры карбоновых кислот	0,14	0,03	0,06
Сумма	14,22	20,85	4,8

Наибольшее суммарное содержание органических компонентов приходится на 2005 г., а наименьшее – на 2018 год. К техногенным компонентам относятся полициклоароматические углеводороды (ПАУ), алкилбензолы, циклоалканы (нафтены), триалкилфосфаты и частично алканы, стеринны и некоторые кислородсодержащие соединения. Наиболее токсичными для окружающей среды являются полициклические ароматические углеводороды. Источники ПАУ – атмосферные выбросы продуктов сгорания (транспорт, предприятия топливной энергетики, металлургии, коксохимии) и розлив

нефтепродуктов. Максимальное содержание ПАУ приходится на 2005 г. Содержание ПАУ в зависимости от количества циклов в молекуле приведено на рис. 1.

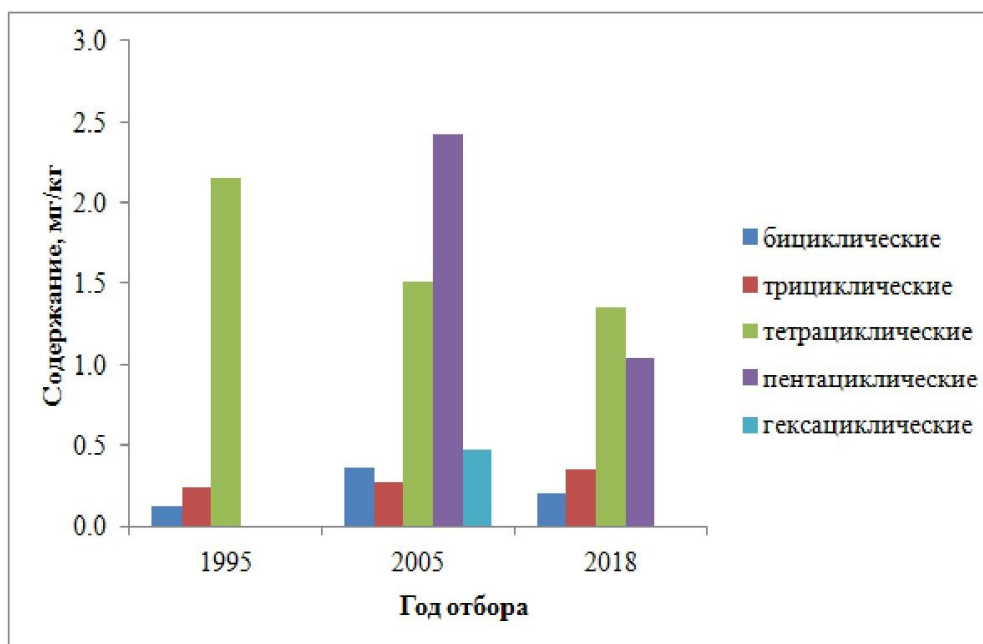


Рисунок 1 – Распределение би-, три-, тетра-, пента-, гексациклоароматических углеводородов в донных отложениях р. Томь

Значительный вклад в загрязнение р. Томь вносят тетра- и пентациклические ПАУ, которые имеют преимущественно пирогенное происхождение – это продукты сгорания твердого топлива и тяжелых нефтепродуктов. Тогда как основным источником би- и трициклических ПАУ являются нефтепродукты, а содержание тетра- и пентациклических ПАУ в них обычно значительно ниже.

n-Алканы представлены гомологами как нефтяного, так и биогенного происхождения. В ДО, отобранных в 2005 г., преобладают первые, а в остальных пробах вторые. Наибольший вклад среди кислородсодержащих соединений приходится на миристиновую, пальмитиновую, стеариновую кислоты и соответствующие эфиры с максимальным содержанием пальмитиновой кислоты и пальмитатов.

Таким образом, по результатам анализа органических компонентов показано, что наибольшая техногенная нагрузка на р. Томь в данном регионе приходится на 2005 г. Меньшая нагрузка в 1995 г. связана, по-видимому, с тяжелой экономической ситуацией в стране в целом и в соответствующих отраслях промышленности. Следовые количества тяжелых пирогенных ПАУ свидетельствуют о том, что металлургические и другие предприятия, связанные со сжиганием твердого и тяжелого нефтяного топлива, в 90-е годы не работали. К 2018 г. улучшение экологического состояния речной системы, скорее всего, связано с природоохранными мероприятиями.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (НИОКТР 121031500046-7).

Литература

1. Паничева Л. П., Кремлева Т. А., Волкова С. С. // Вестник Тюменского государственного университета. 2013. № 12. С. 204.
2. Turov Yu. P., Kadychagov P. B., Guznyayeva M. Yu. // 18th International Meeting on Organic Geochemistry, Maastricht, The Netherlands, 22–26 September, 1997. С. 877.
3. Кадычагов П. Б., Русских И. В., Белицкая Е. А. // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. 2008. № 7. С. 35.

ВЛИЯНИЕ ТОМСКОГО НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО КОМБИНАТА НА СОСТАВ ПОЧВЕННОЙ МИКРОФЛОРЫ И ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА

П. Б. Кадычагов, В. С. Овсянникова
Институт химии нефти СО РАН, Россия, Томск

IMPACT OF TOMSK PETROCHEMICAL INTERPRISE ON THE COMPOSITION OF SOIL MICROFLORA AND ORGANIC MATTER

P. B. Kadychagov, V. S. Ovsyannikova
IPC SB RAS, Russia, Tomsk
e-mail: varja@ipc.tsc.ru

Томский нефтехимический комбинат (ТНХК) – одно из крупнейших предприятий Томской области, выпускает полипропилен и полиэтилен разных марок. ТНХК расположен в 12 км на север от города Томска и в 6 км на восток от г. Северск. Преобладающим направлением ветра в Томском районе является юго-западное, что препятствует попаданию воздушных выбросов от предприятия в эти города.

Для выявления влияния ТНХК на экологическое состояние почвы были проанализированы образцы, отобранные с пяти точек в 1 км на север от предприятия в качестве фона и по углам территории в 200–300 м от забора с северо-западной стороны (1), с юго-западной (2), с юго-восточной (3) и северо-восточной (4). Пробы почвы отбирали в конце вегетационного периода (октябрь) с глубины 0–10, 10–20 и 20–30 см.

В образцах с глубины 0–10 см анализировали содержание углеводов (УВ), во всех образцах – катионно-анионный состав водной вытяжки и содержание микрофлоры основных групп, формирующих почвенное плодородие.

Максимальные суммарные содержания анализируемых органических веществ (ОВ) было определено в точках 1 и 3 на северо-запад и юго-восток от комбината (табл. 1).

Таблица 1 – Состав органических компонентов в почвенном покрове вокруг ТНХК

Класс веществ	Содержание (мг/кг) в образцах из точек:				
	фон	1	2	3	4
Н-алканы	3,56	4,88	2,21	3,97	4,85
Нафтеновые УВ	0,14	0,23	0,17	0,75	0,20
Нефтяные гопаны	0,06	4,19	1,55	1,44	1,29
Стераны	0,18	3,27	1,91	1,09	0,78
Полиароматические УВ	0,09	0,27	0,67	0,78	0,39
Карбоновые кислоты	1,87	1,88	1,12	2,55	1,03
Метилловые эфиры карбоновых кислот	1,96	2,14	1,78	3,33	1,43
Этиловые эфиры карбоновых кислот	3,83	4,02	2,90	5,87	2,46
Пропиловые эфиры карбоновых кислот	5,79	6,16	0,0	0,0	0,0
Кетоны	0,20	0,59	0,43	0,69	0,50
Альдегиды	0,29	2,34	1,68	2,69	1,35
Суммарное содержание ОВ	18,0	30,0	14,4	23,2	14,3
СРІ – индекс нечетности н-алканов	1,2	3,3	3,2	3,3	3,4

Доля н-алканов в пробах составляла 7–20 % от всех определяемых ОВ, причем нечетные гомологи преобладали над четными (СРІ = 3,2 – 3,4), что говорит об их нетехногенном происхождении (высшие растения) [1]. Исключение – проба с фоновой точки, где максимальное содержание приходилось на н-алканы C₂₁-C₂₇ и СРІ равен 1,2, что характерно, скорее, для старого биodeградированного нефтезагрязнения.

Полиароматические УВ (ПАУ) содержались в малых концентрациях, но были представлены широким рядом – от би- до гексациклических. Преобладание тетра- и пентациклических ПАУ над более легкими свидетельствовало о пирогеенном происхождении загрязнения исследуемых почв, возможно, вследствие сжигания легких отходов производства в факеле на самом ТНХК и близкого расположения тепловой станции ТЭЦ-3. Содержание бенз[а]пирена превышало ПДК в половине проб почвы.

В водной вытяжке из всех проб почв присутствовали ионы аммония, калия, натрия, магния, кальция, хлориды и сульфаты (табл. 2). Нитрат-ион обнаружен в верхних горизонтах на всех точках отбора, но не определялся глубже 10 см в фоновой и юго-западной точках (3). Почвенные профили в разных местах отбора отличались как по содержанию компонентов, так и по характеру их распределения (убыванию или нарастанию концентрации вглубь по профилю). В целом, почвы во всех точках содержали достаточное для роста растений и питания почвенной микрофлоры количество минеральных компонентов.

Таблица 2 – Катионно-анионный состав водных вытяжек почв вокруг ТНХК

Точка отбора	Глубина отбора, см	Содержание компонента, мг/кг почвы							
		NH_4^+	K^+	Na^+	Mg^{++}	Ca^{++}	Cl^-	SO_4^{--}	NO_3^-
фон	0–10	4,5	25	16	26	100,9	23	45	288
	20–30	3,4	7	36	19	68	35	35	0
1	0–10	6	81	42	30	114	37	31	27,6
	10–20	4,3	25	32	19	71	38	96	10
	20–30	4	12	36	15	49	43	93	22
2	0–10	11,6	33	53	29	114	49	83	19,1
	10–20	16,9	32	106	25	101	84	123	16,6
3	0–10	3,4	53	65	35	115	36	76	13
	10–20	4,1	13	33	16	57	22	26	0
4	0–10	8,9	15	30	28	103	45	103	4,5
	10–20	9,9	11	26	17	68	16	50	4,5
	20–30	5,3	10	30	15	53	18	37	3

Анализ почвенной микрофлоры показал достаточно высокое содержание всех исследуемых групп. Максимальной численностью (до 10–295 млн клеток/г) в основном характеризовались верхние слои, за исключением точки 4, где повышенное количество аммонификаторов и бактерий на КАА было отмечено глубже (рис. 1).

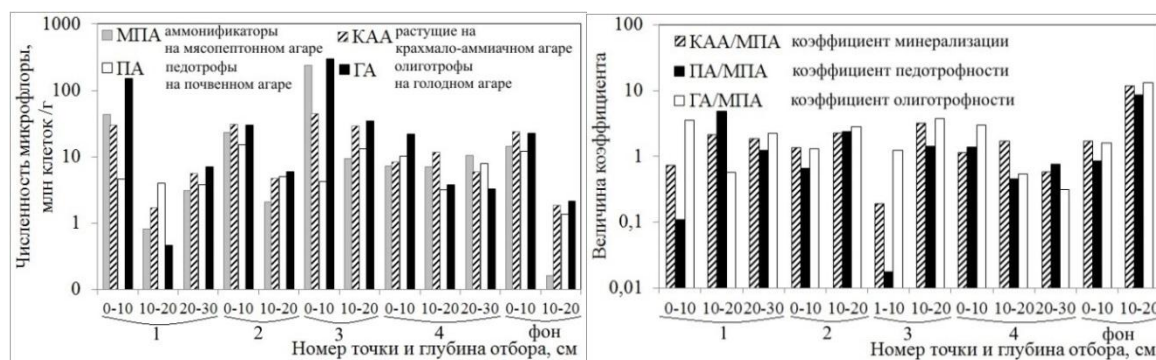


Рисунок 1 – Численность микрофлоры и эколого-трофические коэффициенты

Значения эколого-трофических коэффициентов свидетельствуют о более активном разложении полисахаридов, чем белков (коэффициент минерализации выше единицы). Коэффициент минерализации ниже 1 в трех пробах может быть следствием поступления свежего растительного опада в почву. Судя по количественному и качественному составу микрофлоры, признаки угнетения антропогенным воздействием отсутствовали: высокая численность микрофлоры, разнообразие форм, отсутствие явного доминирования 1–2 видов, низкое содержание плесневых грибов говорят о хорошем потенциале микрофлоры к восстановлению в случае повреждающих воздействий.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (НИОКТР 121031500046-7).

Литература

1. Зайнулгабидинов Э. Р., Игнатьев Ю. А., Петров А. М., Хабибуллин Р. Э. // Вестник технологического университета. 2015. Т. 18. № 4. С. 271.

ВЛИЯНИЕ МФК МИКА И ЕЕ КОМПОНЕНТОВ НА ПЛАСТОВУЮ МИКРОФЛОРУ УСИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

В. С. Овсянникова, А. Г. Щербакова
Институт химии нефти СО РАН, Россия, Томск

THE EFFECT OF MFC MIKA AND ITS COMPONENTS ON RESERVOIR MICROFLORA IN USINSK OILFIELD

V. S. Ovsyannikova, A. G. Shcherbakova
IPC SB RAS, Russia, Tomsk
e-mail: varja@ipc.tsc.ru

Коллективом ИХН СО РАН для увеличения нефтеотдачи разработана многофункциональная композиция МИКА (МФК МИКА), которая обладает как нефтеотмывающими свойствами за счет поверхностно-активных веществ и буферной системы в своем составе, так и способностью выравнивать фронт вытеснения, увеличивая охват пласта заводнением, за счет повышения своей вязкости под действием теплоносителя.

МФК МИКА содержит вещества как участвующие в микробном метаболизме (глицерин, карбамид), так и угнетающие его (борную кислоту). Влияние на бактерии и грибы этих и других веществ и их сочетаний ранее исследовались другими коллективами [1, 2].

В данной работе проведено тестирование МФК МИКА и ее компонентов на пластовой микрофлоре трех групп – углеводородоокисляющих (УОБ) и денитрифицирующих бактериях (ДНБ), как возможных агентах увеличения нефтеотдачи, и серувосстанавливающих бактериях (СВБ), как коррозионно-опасной группы (табл.).

Показано, что группа УОБ положительно реагировала на все варианты внесения компонентов: рост отмечен в присутствии карбамида и борной кислоты в концентрациях 1 и 0,1 %, а также 7 и 0,7 % глицерина (табл.). Максимальный рост отмечен в присутствии 0,7 % глицерина – до 4 млрд клет/см³ (в 500 раз), в остальных вариантах – в 3–5 раз.

Таблица – Влияние компонентов МФК МИКА на численность пластовой микрофлоры

Вариант опыта	Численность, млн клеток/см ³		
	УОБ	ДНБ	СВБ
Исходная численность	7	11	0,25
Карбамид 1 %	23	70	0,11
Карбамид 0,1 %	28	110	0,70
Глицерин 7 %	40	70	0,25
Глицерин 0,7 %	4000	230	0,25
Борная кислота 1 %	60	2,5	0,03
Борная кислота 0,1 %	25	7	0,07

На группу ДНБ стимулирующее влияние оказало внесение 1 и 0,1 % карбамида и 7 и 0,7 % глицерина, в присутствии которых численность возросла в 7–18 раз, а 1 и 0,1 % борной кислоты снижали численность ДНБ в 4 и 1,5 раза соответственно.

Рост СВБ отмечен лишь в присутствии 0,1 % карбамида, глицерин никак не повлиял на СВБ, а с 0,1 и 1 % борной кислоты численность упала в 10 и 3,5 раза.

Присутствие самой МФК МИКА показало положительное влияние на УОБ при разбавлении в 50 раз, на ДНБ – при разбавлении в 20 и 50 раз (рис. 1).

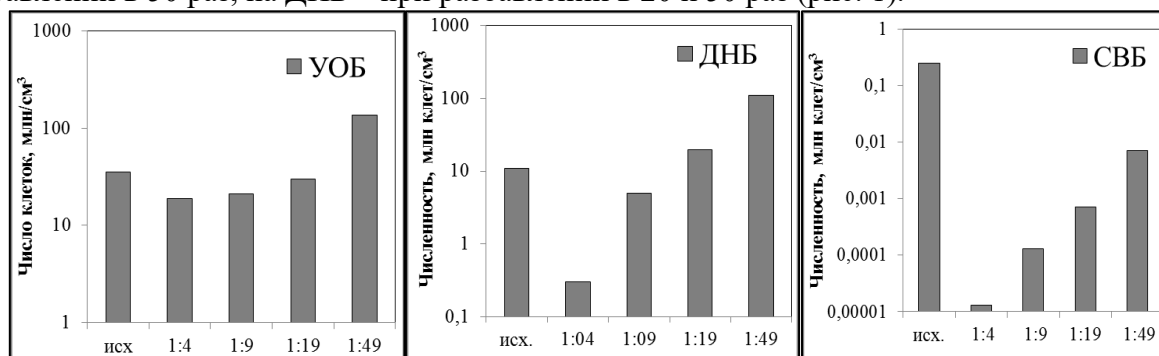


Рисунок 1 – Влияние разбавленной в 5, 10, 20 и 50 раз МФК МИКА на численность углеводородоокисляющей, денитрифицирующей и сульфатредуцирующей микрофлоры

Рост СВБ ингибировался при всех исследованных концентрациях МФК МИКА.

Влияние МФК МИКА в пластовых условиях на те же группы микрофлоры исследовано на Усинском месторождении, где в 2020–2021 гг. проведены ее опытно-промышленные испытания. До композиции на участке несколько месяцев шла закачка горячей воды. МФК МИКА вводили в 7 нагнетательных скважин, из реагирующих скважин в их очагах в течение двух лет вели отбор проб – до обработок, в ходе закачки горячей воды и после МФК МИКА. Приведены результаты изменения максимальных по датам отбора численностей микрофлоры для очагов двух нагнетательных скважин: №№ 9038 и 1140/2 (рис. 2).

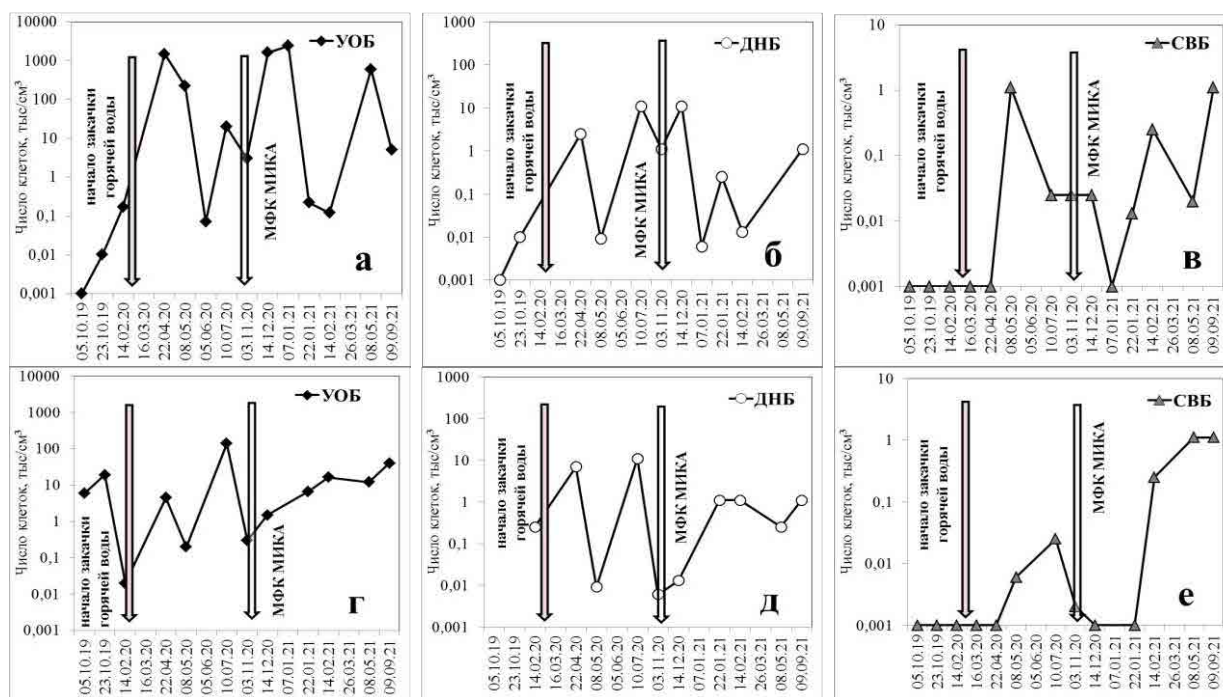


Рисунок 2 – Динамика численности пластовой микрофлоры в воде добывающих скважин из очагов скв. №№ 9038 (а, б, в) и 1140/2 (г, д, е) под влиянием горячей воды и МФК МИКА

Прогрев пласта горячей водой привел к колебаниям численности УОБ и ДНБ при изменении температуры от благоприятной (30–40 °С) до неблагоприятной (выше 70–80 °С). Для СВБ прогрев пласта привел к росту численности.

Сразу после закачки МФК МИКА отмечено снижение численности микрофлоры всех групп, с последующим быстрым (для УОБ и ДНБ) или плавным (для СВБ) восстановлением. Это связано с высокими концентрациями компонентов после закачки и последующим разбавлением композиции закачиваемой водой по мере продвижения по пласту.

Таким образом, МФК МИКА оказывает два положительных эффекта на пластовую микрофлору: вызывает рост численности УОБ и ДНБ, как потенциальных агентов нефтевытеснения, и подавляет СВБ, как агентов сульфидной коррозии оборудования.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (НИОКТР № 121031500048-1).

Литература

1. Пирог Т. П., Шевчук Т. А., Шулякова М. А. // Микробиол. журнал. 2012. Т. 74. № 4. С. 29.
2. Mbous Y. P., Nayyan M., Nayyan A., Wong W. F., Hashim M. A., Looi Ch. Y. // Biotechnology Advances. 2017. V. 35. No. 2. P. 105.

ВЛИЯНИЕ ГЭР И КОМПОЗИЦИЙ НА ИХ ОСНОВЕ НА ПЛАСТОВУЮ МИКРОФЛОРУ И БИОДЕГРАДАЦИЮ НЕФТИ

В. С. Овсянникова, А. Г. Щербакова
Институт химии нефти СО РАН, Россия, Томск

INFLUENCE OF DEEP EUTECTIC SOLVENTS AND COMPOSITIONS BASED ON THEM ON RESERVOIR MICROFLORA AND OIL BIODEGRATING

V. S. Ovsyannikova, A. G. Shcherbakova
IPC SB RAS, Russia, Tomsk
e-mail: varja@ipc.tsc.ru

Для повышения нефтеотдачи в северных регионах и Арктике коллективом Института химии нефти СО РАН разрабатываются новые композиции на основе глубоких эвтектических растворителей (ГЭР), имеющие регулируемые физико-химические, поверхностно-активные и реологические свойства.

Таблица 1 – Влияние некоторых компонентов ГЭР на численность углеводородокисляющей пластовой микрофлоры

Вариант опыта	Численность, млн клеток/см ³
Исходная численность	7
Пентаэритрит 1 %	35
Пентаэритрит 0,1 %	37
Глицерин 7 %	40
Глицерин 0,7 %	4000
Борная к-та 3,13 % + ПЭР 6,87 %	12
Борная к-та 0,3 % + ПЭР 0,7 %	20
Борная к-та 1,44 % + глицерин 8,56 %	24
Борная к-та 0,14 % + глицерин 0,86 %	800

Исследование влияния некоторых компонентов ГЭР и композиций на их основе на пластовую микрофлору показало, что глицерин индивидуально и в сочетании с борной кислотой повысил численность углеводородокисляющих (УОБ) бактерий в 3–600 раз, а пентаэритрит – в 2–5 раз, особенно в малых концентрациях (табл. 1).

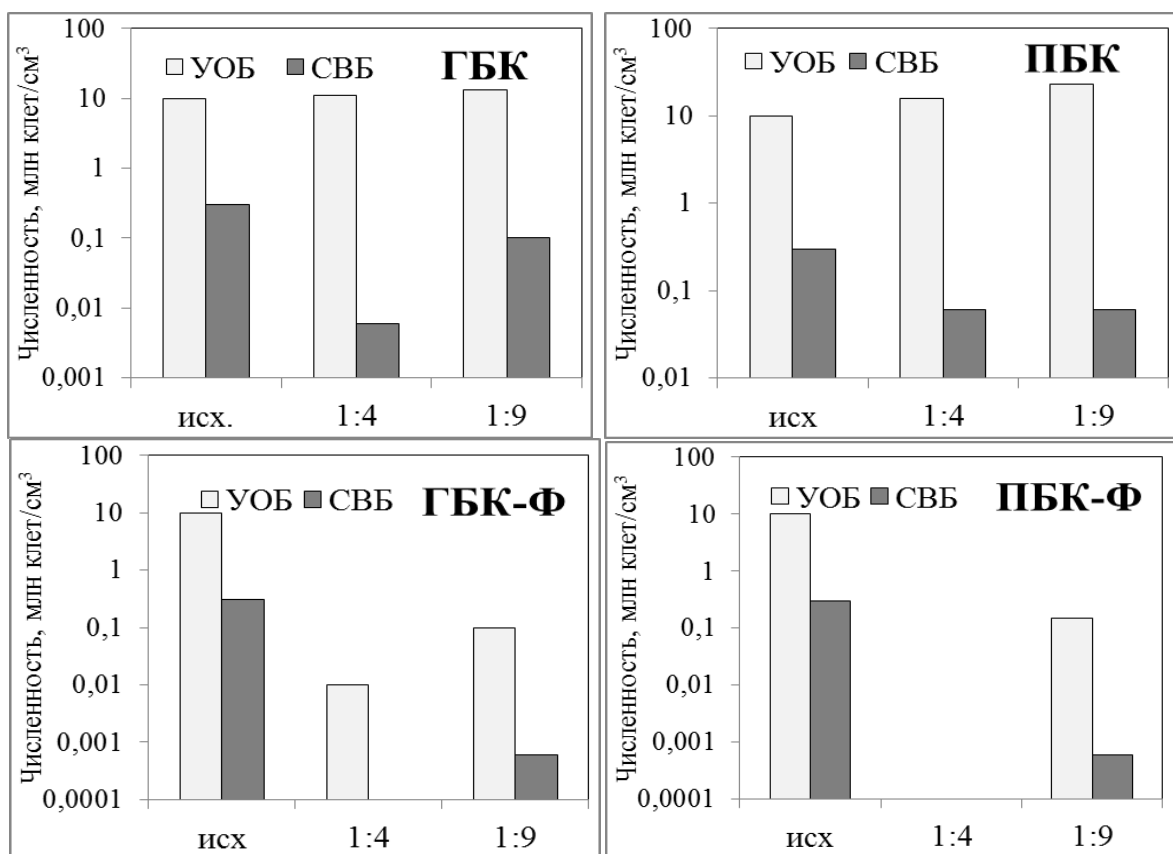


Рисунок 1 – Влияние разбавленных в 5 и 10 раз композиций на основе ГЭР на численность углеводородокисляющей и серовосстанавливающей микрофлоры

На численность серувосстанавливающих бактерий (СВБ) добавление глицерина не повлияло, с пентаэритритом опытов не проводили.

Композиции ГБК и ПБК, разбавленные в 5 и 10 раз, стимулировали рост УОБ и снизили число СВБ (рис. 1). Однако, те же композиции, но с добавлением HF (ГБК-Ф и ПБК-Ф) проявили ярко выраженный бактерицидный эффект по отношению и к УОБ, и к СВБ, полностью их уничтожив или снизив численность в 100–1000 раз (рис. 1).

Влияние сильно разбавленной композиции ГБК (0,5 %) на биодegradацию нефтей исследовано при культивировании ассоциации УОБ с нефтями трех месторождений: Ашальчинского, Кармальского и Усинского (рис. 2). На протяжении практически всего опыта (45 сут) во всех вариантах наблюдалась повышенная по сравнению с контролем численность бактерий, а в структурном составе максимальные изменения в присутствии ГБК были отмечены при деструкции нефтей Ашальчинского и Кармальского месторождений (табл. 2).

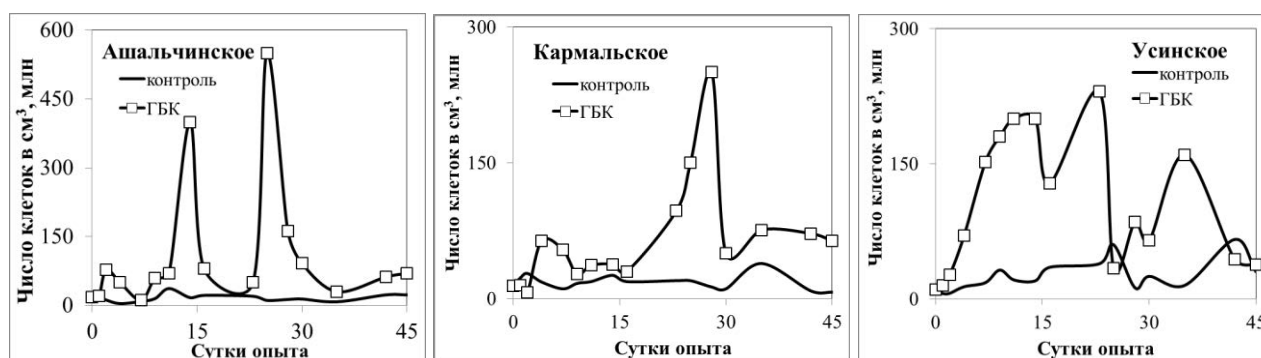


Рисунок 2 – Влияние композиции ГБК на численность УОБ при биодegradации нефтей

Таблица 2 – Изменение структурно-группового состава нефтей при биодegradации в присутствии композиции ГБК

Спектральные коэффициенты	Ашальчинская			Кармальская			Усинская 1322		
	Исх.	Контр.	ГБК	Исх.	Контр.	ГБК	Исх.	Контр.	ГБК
$C_1 = D_{1610}/D_{750}$	1,19	1,31	1,37	1,03	1,21	1,24	1,47	1,85	1,74
$C_2 = D_{750}/D_{720}$	1,04	1,02	1,11	1,00	1,03	0,99	1,32	1,28	1,30
$C_3 = D_{720}/D_{1380}$	0,22	0,23	0,30	0,21	0,25	0,24	0,21	0,20	0,24
$A_1 = D_{825}/D_{750}$	1,14	1,11	0,96	1,08	1,07	1,06	1,04	1,03	1,00
$A_2 = D_{875}/D_{720}$	0,89	0,89	1,03	0,78	0,86	0,83	0,83	0,86	0,85
$A_3 = D_{825}/D_{875}$	1,33	1,27	1,04	1,38	1,29	1,28	1,25	1,21	1,18
$A_4 = (D_{720} + D_{1380})/D_{1610}$	4,59	4,13	3,17	5,53	4,18	4,10	3,85	3,20	2,92
$C_0 = D_{1710}/D_{1380}$	0,11	0,33	0,39	0,10	0,30	0,34	0,12	0,33	0,31

Таким образом, ГЭР на основе полиолов, карбамида и борной кислоты способны стимулировать рост и активность углеводородокисляющей пластовой микрофлоры, что может быть полезным для повышения нефтеотдачи за счет появления промежуточных продуктов окисления углеводородов с поверхностно-активными свойствами. Те же композиции подавляют рост коррозионно агрессивной сульфатредуцирующей группы бактерий. Присутствие плавиковой кислоты в составе композиций оказывает сильный бактерицидный эффект на обе исследованные группы микрофлоры.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (НИОКТР № 121031500048-1).

ВЫСОКОПАРАФФИНИСТЫЕ НЕФТИ РОССИЙСКОЙ АРКТИКИ

И. Г. Ященко, Ю. М. Полищук
Институт химии нефти СО РАН, Россия, Томск

HIGH-PARAFFIN OILS OF RUSSIAN ARCTIC

I. G. Yashchenko, Yu. M. Polishchuk
IPC SB RAS, Russia, Tomsk
e-mail: sric@ipc.tsc.ru

Для России Арктика становится одной из главной движущей силой роста энергетических и других секторов экономики. В государственной политике Российской Федерации разработка перспективных арктических месторождений признается основой стабильного экономического роста, а также драйвером разработки и внедрения инновационных технико-экологических решений. Масштабное освоение нефтегазовых ресурсов Арктики является ключевым фактором роста удаленных регионов, решая не только отраслевые задачи, но и способствуя социально-экономическому развитию северных территорий. Активная разработка арктических месторождений способствует ускоренному развитию инфраструктурного каркаса, что стимулирует запуск новых проектов и формирует социальные эффекты.

Основными целями развития нефтегазового комплекса в Арктической зоне России (АЗР) являются следующие: производство высокотехнологичной продукции для обеспечения национальных потребностей в энергоресурсах и стабильного экспорта; развитие собственных инновационных технологий и снижение импортозависимости отечественной промышленности; реализация геополитических интересов страны в арктическом регионе и увеличение грузопотока по Северному Морскому пути; содействие социально-экономическому развитию северных территорий и повышение устойчивости экономики в целом. Суровые погодные-климатические и геологические условия предопределяет сложность реализации проектов по освоению углеводородных ресурсов на арктических территориях. Любого типа арктическая нефть по физико-химическим свойствам или условиям залегания является трудноизвлекаемой нефтью [1] и требует для ее добычи принципиально новых технологических решений и значительных финансовых вложений.

Разработка таких нефтей в Арктике связана с высокими геологическими и финансовыми рисками и требует разработки новых технологических решений и значительных финансовых вложений. Особенно высоки риски возникновения осложнений при добыче и транспортировке высокопарафинистой нефти (ВПН) в условиях низких температур Арктического региона. Одним из значимых рисков является образование парафиновых отложений на элементах погружного и наземного оборудования. Данные отложения значительно ухудшают технологические параметры работы оборудования и снижают его межремонтный период, тем самым увеличивая себестоимость добычи нефти и создавая значительные риски производства, в т.ч. экологические. Разработка технологических проблем разведки и добычи высокопарафинистых нефтей требует изучения особенностей физико-химических свойств и условий залегания высокопарафинистых нефтей, располагающихся в Арктической зоне России, что и явилось целью настоящей работы.

Анализ показал, что арктические месторождения ВПН располагаются в 5 нефтегазоносных бассейнах России: Енисейско-Анабарский (Таймырский и Ямало-Ненецкий а. о.), Лено-Вилуйский (Якутия), Западно-Сибирский (Ямало-Ненецкий а. о.), Притихоокеанский (Чукотка) и Тимано-Печорский (Шельф Печорского моря, остров Колгуев, Республика Коми и Ненецкий а. о.).

Ниже в табл. 1 представлены результаты анализа физико-химических свойств высокопарафинистых нефтей в Арктической зоне России (АЗР) в сравнении с физико-химическими свойствами высокопарафинистых нефтей из месторождений на территории вне АЗР. Как видно из табл. 1, нефти рассматриваемого вида из арктических и неарктических территорий имеют значимые различия между собой по физико-химическим свойствам.

Таблица 5 – Сравнение физико-химических свойств высокопарафинистых нефтей Арктической зоны России со свойствами нефтей из месторождений вне Арктики

Показатель	Россия (без АЗР)	Количество образцов	Арктическая зона России	Количество образцов
Плотность, г/см ³	0,8480	830	0,8431	343
Вязкость при 20 °С, мм ² /с	71,90	543	94,47	136
Вязкость при 50 °С, мм ² /с	7,40	349	11,67	38
Температура застывания, °С	-3,28	283	11,56	85
Содержание серы, % мас.	0,98	710	0,41	312
Содержание парафинов, % мас.	10,80	917	10,25	379
Содержание смол, % мас.	7,40	792	4,13	295
Содержание асфальтенов, % мас.	1,81	724	1,22	260
Содержание кислорода, % мас.	0,41	42	0,31	4
Содержание азота, % мас.	0,16	210	0,08	44
Газосодержание, м ³ /т	108,32	305	133,01	99
Коксуемость, % мас.	3,22	170	1,12	11
Содержание ванадия, % мас.	0,0046	42	0,0013	29
Содержание никеля, % мас.	0,0008	17	0,0017	28

Всего объем информации, использованной в анализе, составляет около 343 описаний образцов ВПН из 97 арктических месторождений и 830 описаний ВПН из 345 месторождений других регионов. Установлено, что неарктические ВПН отличаются от арктических тем, что имеют повышенное содержание серы (более в 2 раза), смол (почти 2 раза), асфальтенов (на 33 %), кислорода и азота (в 2 раза), ванадия (больше в 3 раза). Арктические ВПН характеризуются тем, что являются более вязкими как при 20 °С, так и при 50 °С на 24 и 26 % соответственно, имеют в среднем положительную температуру застывания, что однозначно ухудшает реологические параметры нефти и ведет к проблемам при разработке, добычи и транспортировке. Нефти АЗР малосернистые, более насыщены нефтяным газом (больше на 23 %) и имеют высокое содержание никеля – более чем в 2 раза по сравнению с неарктической нефтью. В целом ВПН характеризуются средней плотностью, повышенной вязкостью, содержание парафинов в среднем выше 10 %, малосмолистые (содержание смол менее 8 %), малоасфальтеновые (содержание асфальтенов менее 3 %), с низким газосодержанием (менее 200 м³/т) и обеднены металлами.

Литература

1. Яценко И. Г., Полищук Ю. М. // Химия и технология топлив и масел. 2016. № 4 (596). С. 50.

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА ВНУТРИПЛАСТОВОЕ ОБЛАГОРАЖИВАНИЕ ТЯЖЕЛОЙ НЕФТИ

Т. А. Холмуродов, О. О. Мирзаев

Институт геологии и нефтегазовых технологий КФУ, Россия, Казань

INFLUENCE OF SURFACTANTS ON IN-SITU UPGRADING OF HEAVY OIL

T. A. Xolmurodov, O. O. Mirzaev

Institute of Geology and Petroleum Technology KFU, Russia, Kazan

e-mail: tima.xolmuradov@mail.ru

Перспективы промышленного освоения месторождений высоковязких нефтей и природных битумов в мире, в том числе и в России, обусловлены ростом потребности в углеводородах, изменением структуры запасов нефти с преобладанием доли тяжелого углеводородного сырья, а также развитием эффективных технологий их добычи [1]. Особенности состава тяжелых нефтей и природных битумов обуславливают необходимость постановки специальных исследований по разработке новых технологий облагораживания, в том числе в пластовых *in situ* или наземных условиях, главной целью которых является перевод высокомолекулярных компонентов в легкокипящие углеводороды с применением термических и паротепловых технологий [2].

В последние годы опубликовано несколько работ [3, 4] по изучению механизма влияния поверхностно-активных веществ (ПАВ) на свойства нефти. ПАВ всё более подробно изучаются для случаев закачки при добыче трудноизвлекаемой высоковязкой нефти. Учитывая нетоксичность и экологичность этих добавок, можно предположить, что использование таких продуктов повышает эффективность воздействия на нефть, изменяя ее физико-химические характеристики.

Объектом исследования служила тяжелая нефть Ашальчинского месторождения с плотностью $0,9727 \text{ г/см}^3$. Тяжелая нефть, используемая в данном исследовании, была предоставлена ПАО «Татнефть» с месторождения Ашальча (Россия).

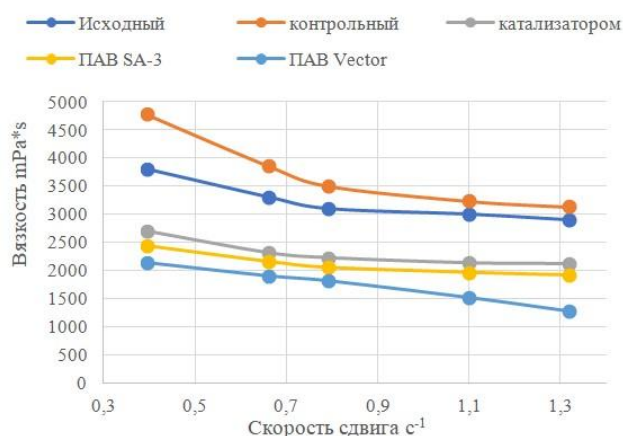


Рисунок 1 – Зависимость вязкости от скорости сдвига при температуре $20 \text{ }^\circ\text{C}$

В качестве поверхностно-активных веществ выбрали готовые продукты компании ГК «Миррико» маркой SA-3 и ПАВ «Vector», синтезированные авторами Д.Р. Нургалиевым и др. [5]. Опыты проведены в автоклаве (Part Instruments, США) емкостью 300 мл при $200 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 48 ч при закачке азота в систему с начальным давлением 10 бар в целях симуляции пластовых условий. В автоклав загружали смесь: нефть, ПАВ, прекурсор таллата никеля и уайт-спирит в качестве донора водорода. Результаты исследования показали, что после добавления поверхностно-активных веществ значительно изменяется вязкость, как показано на рисунке 1. Это обусловлено тем, что в результате реакции крекинга происходит деструкция асфальтенов, а образовавшиеся свободные радикалы гидрируются, тем самым переходя в легкую фракцию. Результаты SARA анализа подтвердили наши предположения (табл. 1).

Таблица 1 – Результаты SARA анализа

Углеводороды	Исходный образец	Контрольный образец	С катализатором (Ni)	ПАВ (SA-3)	ПАВ (Vector)
Насыщенные	29,30	28,81	30,71	30,21	31,30
Ароматические	32,51	30,68	33,02	34,96	33,92
Смолы	32,10	33,46	30,28	29,23	30,62
Асфальтены	6,15	7,04	5,99	5,59	4,15

Результаты исследования свидетельствуют о том, что добавляя поверхностно-активные вещества в тяжелую нефть в пластовых условиях, можно снизить вязкость на 60 % относительно исходного образца, как показано на рисунке 2, а также снизить концентрацию асфальтенов в составе тяжелой нефти.

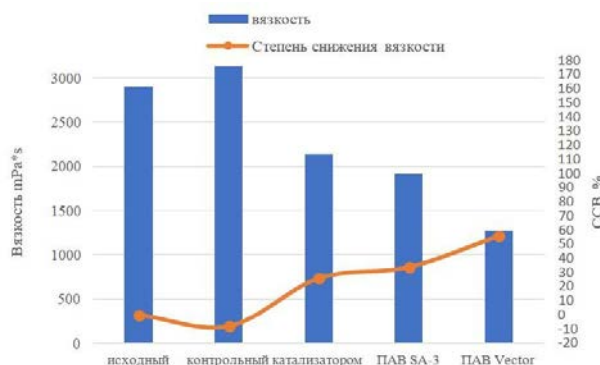


Рисунок 2 – Степень снижения вязкости образцов при 20 °C с одинаковой скоростью сдвига

Таким образом, совместная закачка ПАВ и пара является перспективным подходом к нетрадиционной добыче тяжелой нефти, а полученные результаты являются первым шагом к модификации новых зарождающихся технологий. Установлено, что использованные ПАВ обеспечивают наиболее глубокую конверсию нефти, а именно, снижают содержание высокомолекулярных компонентов нефти, в частности, смол и асфальтенов, при этом увеличивается содержание ароматических и насыщенных фракций. Термокаталитическое воздействие также обеспечивает необратимое снижение вязкости добываемой нефти и может повысить коэффициент извлечения нефти.

Литература

1. Бахтизина Н. В. // Научно-технический вестник ОАО «НК» Роснефть». 2011. № 3. Р. 30.
2. Gorbacheva S. N., Ilyin S. O. // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2021. V. 618. 126442.
3. Mousavi S.-P., Hemmati-Sarapardeh A., Norouzi-Apourvari S., Jalalvand M., Schaffie M., Ranjbar M. // Journal of Molecular Liquids. 2021. V. 321. 114672.
4. Yang Y., Li L., Wang X., Fu Y., Zhang S. L., Guo J. X. // Energies. 2020. V. 13. No. 17. P. 4525.
5. Патент № 2765453 РФ, № 2021123383. Заявл. 05.08.2021 : опубл. 31.01.2022; бюлл. изобр. № 4 / Нурғалиев Д. К., Успенский Б. В., Нафиков И. М., Вахин А. В., Ситнов С. А., Мухаматдинов И. И.
6. Mohsenzadeh A., Al-Wahaibi Y., Al-Hajri R., Jibril B., Mosavat N. // Fuel. 2017. V. 187. P. 417.
7. Iglauer S., Wu Y., Shuler P., Tang Y., Goddard III W. A. // Journal of Petroleum Science and Engineering. 2010. V. 71. No. 1-2. P. 23.
8. Barrios N., Pereira J., Salas C. // Fuel. 2021. V. 306. 121756.
9. Sitnov S. A., Mukhamatdinov I. I., Aliev F. A., Khelkhal M. A., Slavkina O., Bugaev K. // Journal of Petroleum Science and Technology. 2020. V. 38. No. 6. P. 574.
10. Vakhin A.V., Aliev F. A., Mukhamatdinov I. I., Sitnov S. A., Kudryashov S. I., Afanasiev I. S., Petrashov O. V., Nurgaliev D. K. // Catalysts. 2021. V. 11. No. 2. 189.

АКВАТЕРМОЛИЗ НЕФТИ АШАЛЬЧИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ РЕСПУБЛИКИ ТАТАРСТАН

О. О. Мирзаев, Ф. А. Алиев, Т. А. Холмуродов, А. В. Вахин, С. А. Долгих

*Институт геологии и нефтегазовых технологий КФУ, Россия, Казань***AQUATHERMOLYSIS OF OIL OF ASHALCHINSKOYE OILFIELD OF TATARSTAN**

O. O. Mirzaev, F. A. Aliev, T. A. Xolmurodov, A. V. Vakhin, S. A. Dolgikh

*Institute of Geology and Petroleum Technology KFU, Russia, Kazan**e-mail: mr.mirzayev92@mail.ru*

Изучено поведение нефти Ашальчинского месторождения Республики Татарстан в условиях акватермолиза при температуре 200 и 300 °С в течение 48 ч в присутствии CO₂ и катализатора на основе никеля. Проведено сравнительное исследование состава и свойств нефти в процессе модельного лабораторного эксперимента. Анализ компонентного состава обработанной нефти проведён с помощью газовой хроматографии. Для идентификации и определения содержания углеводородных соединений использовалась ИК спектроскопия, элементный анализ. Элементный состав и ИК-спектры исследуемых образцов подтверждают изменения в составе экстрагированной нефти после каталитического акватермолиза. Установлено, что катализатор на основе никеля обеспечивает глубокую конверсию высокомолекулярных углеводородов, что позволяет повысить эффективность паротеплового воздействия, снизить вязкость нефти и увеличить долю светлых фракций после её обработки при разных температурах и времени воздействия.

Критериями оценки эффективности введения катализатора служили результаты измерений вязкостно-температурных характеристик с помощью ротационного вискозиметра FUNGILAB Alpha L, а также определение группового состава исходной нефти и продуктов опытов методом жидкостно-адсорбционной хроматографией на оксиде алюминия. Результаты элементного состава нефти после паротеплового воздействия с катализатором, а также исходной нефти (табл. 1) показали улучшение соотношений Н/С после термокаталитической обработки нефти. Совместное действие никелевого катализатора и углекислого газа с водяным паром в реакциях акватермолиза обеспечивает значительное повышение содержания водорода при температуре 300 °С. При этом радикальные частицы, образующиеся в реакциях акватермолиза, дезактивируются водородом и содержание легких углеводородов возрастает.

Таблица 1 – Результаты газовой хроматографии с катализатором при 200 °С и 300 °С

200 °С									
Выход газа, % об.									
C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	H ₂	CO ₂	N ₂	O ₂	CO	Др.
0,020	0,007	0,095	0,044	0,001	94,819	0,852	0,414	-	3,748
300 °С									
Выход газа, % об.									
C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	H ₂	CO ₂	N ₂	O ₂	CO	Др.
1,142	0,214	0,195	0,060	0,082	41,432	0,459	0,161	0,119	56,136

Полученные данные позволяют оценить состояние компонентов (газов и легких УВ) в процессе акватермолиза при высоких температурах, что проиллюстрировано на рисунке 1.

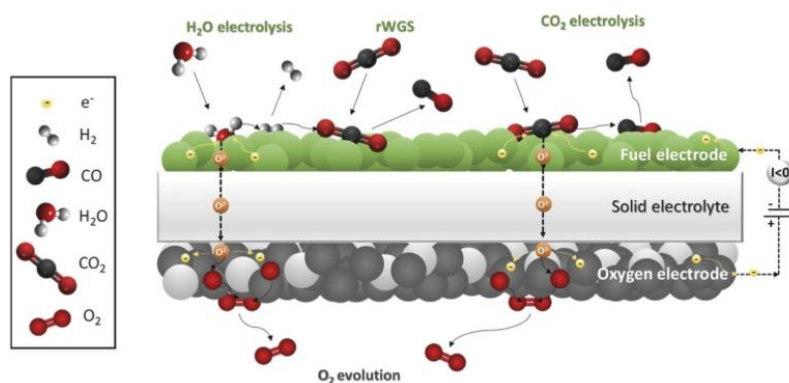


Рисунок 1 – Состояние газов в процессе аквотермолиза при высоких температурах

На основе хроматографических исследований установлено, что концентрация алканов ряда C1-C4 в составе пробы нефти при 200 °С с добавлением никеля и углекислого газа при воздействии аквотермолиза составляет 0,17 %.

Установлено, что с увеличением температуры воздействия на 100 °С концентрация УВ возрастает до 1,61 %.

По данным ИК-спектроскопии для нефти и асфальтенов после обработки характерно увеличение интенсивности основных полос. Спектры поглощения битумоида, экстрагированного из нефти Ашальчинского месторождения, а также нефти, подвергнутых термическому воздействию в присутствии катализатора и CO₂, показаны на рисунке 2.

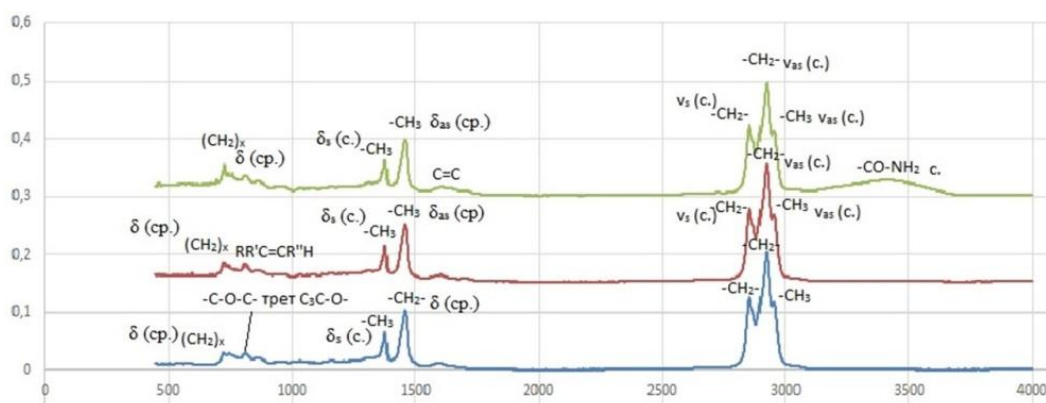


Рисунок 2 – ИК-спектра исходной нефти и нефти, обработанной с катализатором

В результате проведенных исследований установлено, что аквотермолиз в присутствии никеля и CO₂ способствует значительному снижению количества тяжелых компонентов. А сравнительное исследование состава и свойств нефти в процессе модельного лабораторного эксперимента показало увеличение доли углеводородов в групповом составе в результате деструкции смолисто-асфальтеновых компонентов. Таким образом, применение современных методов изучения состава и свойств сверхвязкой нефти одновременно с использованием системного подхода с учетом изменения состава ашальчинской нефти, технологических рисков и взаимовлияния технологических процессов позволяет обосновать необходимость дальнейших экспериментальных исследований поведения нефти Ашальчинского месторождения Республики Татарстан в условиях аквотермолиза.

Литература

1. Алиев Ф. А., Шарифуллин А. В., Афанасьев И. С., Вахин А. В. // Вестник технологического университета. 2020. Т. 23. № 6. С. 24.
2. Meyer R. F., Attanasi E. D., Freeman P. A. Heavy Oil and Natural Bitumen Resources in Geological Basins of the World: U.S. Geological survey open-file report 2007–1084. URL: <http://pubs.usgs.gov/of/2007/1084/>.
3. Рой С., Черевотан А., Питер С. С. // ACS Energy Lett. 2018. V. 3. P. 1938.

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ ПРОТИВОТУРБУЛЕНТНОЙ ДОБАВКИ К ВЫСОКОВЯЗКИМ НЕФТЕПРОДУКТАМ С ПАРАФИНАМИ И АСФАЛЬТЕНАМИ

А. И. Щербань, И. Н. Гришина, В. А. Любименко

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

COMPUTER MODELING OF INTERACTIONS OF AN ANTI-TURBULENT ADDITIVE TO HIGH-VISCOSITY PETROLEUM PRODUCTS WITH PARAFFINS AND ASPHALTENES

A. I. Shcherban, I. N. Grishina, V. A. Lubimenko

Gubkin University, Russia, Moscow

e-mail: com@gubkin.ru

Нефтяные компании столкнулись с проблемой транспортировки высоковязкой нефти, поэтому требуется разработка новых компонентов для улучшения транспортировки вязких нефтей. В качестве такой присадки был предложен высокоокисленный и среднеокисленный атактический полипропилен (ВО и СО АПП). Образцы ВО и СО АПП исследованы методами ИК-спектроскопии, гель-проникающей хроматографии, структурной вязкости и набухания. В результате была выбрана присадка ВО АПП.

Для изучения механизма действия ВО АПП в качестве антитурбулентной присадки проведено моделирование структуры полимера и его взаимодействие с парафиновыми УВ и асфальтенами полуэмпирическим квантовохимическим методом РМ6. При моделировании взаимодействия фрагментов ВО АПП с молекулами парафинов полимер способен поддерживать линейную структуру, тем самым способен поддерживать ламинарность потока. Моделирование взаимодействия фрагментов ВО АПП с молекулами асфальтена (рис. 1) показало, что присутствие полимера может препятствовать отложению асфальтенов на стенках трубопроводов, улучшая тем самым транспортировку высоковязких нефтей и НП. Поэтому мы можем предположить, что ВО АПП проявляет депрессорные свойства.

В дальнейших исследованиях предполагается расширить данные исследования депрессорных свойств.

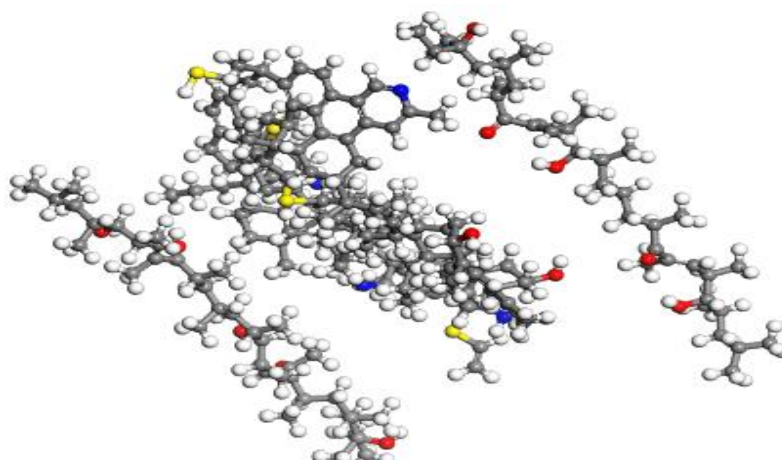


Рисунок 1 – Оптимизированная структура межмолекулярного комплекса 2 фрагментов ВО АПП и молекулы асфальтена (РМ6)

Литература

1. Дац Тханг Н., Серебренникова Т. Е., Гришина И. Н., Любименко В. А. // 23-й Международный конгресс по химической и технологической инженерии (CHISA 2018), 25–29 августа 2016 г. Прага, Чешская Республика.
2. Серебренникова Т. Е., Гришина И. Н., Любименко В. А., Дац Тханг Н., Винокуров В. А. // 23-й Международный конгресс по химической и технологической инженерии (CHISA 2018), 25–29 августа 2016 г. Прага, Чешская Республика.

**РАЗРАБОТКА КОМПЛЕКСНОЙ ТЕХНОЛОГИИ ОБЛАГОРАЖИВАНИЯ ВЫСОКОВЯЗКОЙ НЕФТИ
НА СТАДИЯХ ДОБЫЧИ И ТРАНСПОРТИРОВКИ**

Д. З. Валиев, Р. А. Кемалов, А. Ф. Кемалов

Институт геологии и нефтегазовых технологий ФГАОУ ВО КФУ, Россия, Казань

**DEVELOPMENT OF INTEGRATED TECHNOLOGY FOR UPGRADING HIGH-VISCOSITY OIL AT THE
STAGES OF PRODUCTION AND TRANSPORTATION**

D. Z. Valiev, R. A. Kemalov, A. F. Kemalov

Institute of Geology and Petroleum Technology KFU, Russia, Kazan

e-mail: valievdz@bk.ru

В связи с выработкой запасов легких нефтей в эксплуатацию все чаще вводятся месторождения нефтей с повышенным содержанием парафиновых углеводородов и смолисто-асфальтеновых компонентов. Такие нефти характеризуются высокими значениями вязкости, температуры застывания и плотности. В процессе добычи, транспортировки и хранения высоко- и парафинистых нефтей нередко образуются отложения асфальтосмолопарафиновых веществ (АСП-В), высоковязкие эмульсии (ВВЭ), коррозия оборудования, отложения минеральных солей, механические примеси на поверхности нефтяного оборудования. Все выше перечисленные причины приводят к снижению объема добычи нефти, увеличению капитальных и материальных затрат на добычу, подготовку и транспортировку нефти. В связи с этим необходимо разработать новые технологии и решения обеспечивающие ресурсо- и энергоэффективность [1].

В последние годы значительно возрос интерес к возможности применения физических методов обработки, в частности ультразвуковых технологий, которые предлагается использовать для интенсификации процессов добычи и транспорта нефти, очистки нефтяного оборудования от отложений АСП-В [2].

Цель работы является разработка комплексного метода для предотвращения образования отложений АСП-В, увеличения нефтеотдачи, сокращения потерь нефти при добыче и транспортировке, а также снижение экологического ущерба.

Наилучшие результаты достигаются при использовании высокопроизводительных волновых аппаратов – ультразвуковых и виброакустических генераторов. Литературные данные [1, 3] и опыт авторов свидетельствуют, что из разрешенного диапазона рабочих частот, оптимальной является частота 22 кГц. Время пребывания компонентов в этом случае минимальное, что способствует предотвращению расслаивания, тем самым созданию высокодисперсных систем, характеризующихся оптимальным комплексом физико-химических свойств. Применение в комплексе специальных присадок (ингибиторов парафиноотложения, деэмульгаторов) и ультразвуковых аппаратов позволят предотвратить образование отложений АСП-В, увеличить время релаксации (в среднем 2–6 месяцев).

Для прогнозирования модели образования отложений АСП-В в работе предлагается использование методики для определения глубины начала формирования отложений АСП-В, скорости его накопления на внутренней поверхности НКТ [4, 5]. Для определения глубины начала формирования отложения АСП-В были рассчитаны температуры насыщения нефти парафинами для каждого сечения скважины на примере Зюзеевского месторождения. Построение зависимости температуры насыщения нефти парафинами от глубины скважины и её совмещение с термограммой (рисунок 1) показало точку пересечения двух кривых, соответствующую глубине начала формирования отложений АСП-В – 960 м.

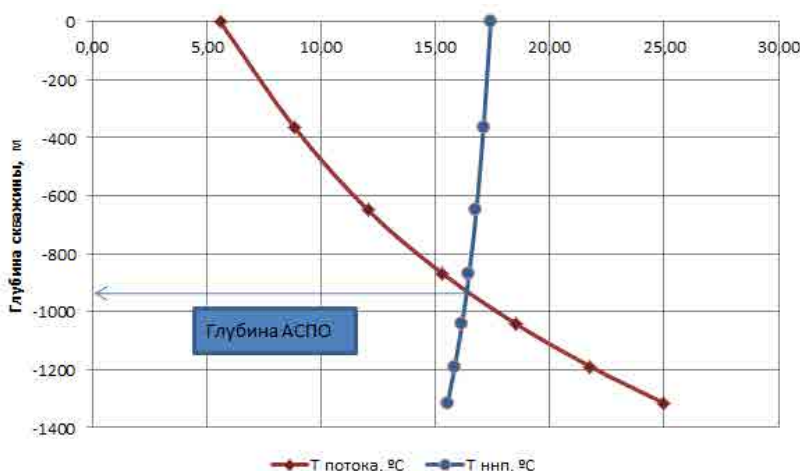


Рисунок 1 – Определение глубины начала формирования отложений АСП-В в скважине № 924

Расчет глубины образования отложений АСП-В, на примере Зюзеевского нефтяного месторождения, показывает тенденцию снижения глубины начала образования отложений АСП-В в скважине с увеличением дебита, в среднем наблюдается снижение на 11 м при увеличении дебита на 1 м³/сут.

Преимущество данной технологии перед многочисленными способами улучшения структурно-механических свойств тяжелых нефтей и методами борьбы с отложениями является его низкая энергозатратность, высокий коэффициент полезного действия, техническая и экологическая безопасность. Техничко-экономическая эффективность от применения новой технологии интенсификации притока нефти выражается в увеличении дебита скважин, снижения эксплуатационных затрат на очистку внутрискважинного оборудования от отложений АСП-В, а следовательно и снижения себестоимости добычи нефти.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации по договору № 075-15-2022-299 в рамках программы развития Научного центра мирового уровня «Рациональное освоение запасов жидких углеводородов планеты».

Литература

1. Valiev D. Z., Kemalov A. F., Kemalov R. A., Gayfullin A. A. // Journal of Computational and Theoretical Nanoscience. 2019. V. 16. No. 1. P. 182. URL: <https://doi.org/10.1166/jctn.2019.7720>
2. Kokal S. L., Najman J., Saegh S. G., George A. E. // J. Can. Petroleum Technol. 1992. V. 31. No. 4. P. 24.
3. Шадрина П. Н. Совершенствование технологий борьбы с асфальтосмолопарафиновыми отложениями на нефтепромысловом оборудовании месторождений высоковязких нефтей: дис. ... канд. техн. наук: 25.00.17. Уфа, 2017. 145 с.
4. Турбаков М. С., Ерофеев А. А., Лекомцев А. В. // Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений. 2009. № 10. С. 62.
5. Валиев Д. З., Кемалов Р. А., Кемалов А. Ф. // Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа: IX международной конференции, 27 сентября – 1 октября 2021 г. Томск: Издательство ИОА СО РАН, 2021. С. 52.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ГИДРОТЕРМАЛЬНО-КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ НА НЕФТЕСОДЕРЖАЩУЮ ПОРОДУ УСИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

*И. И. Мухаматдинов, А. В. Лапин, А. В. Вахин
Казанский (Приволжский) федеральный университет, Россия, Казань*

THE INFLUENCE OF HYDROTHERMAL-CATALYTIC PROCESSES ON THE OIL-BEARING ROCK OF THE USINSKOYE FIELD

*I. I. Mukhamatdinov, A. V. Lapin, A. V. Vakhin
Kazan University, Russia, Kazan
e-mail: iimuhamatdinov@gmail.com*

В настоящее время становится перспективным использование в качестве альтернативных энергетических ресурсов нетрадиционных углеводородов, поскольку запасы легких углеводородов постепенно иссекают, а запасы тяжелой нефти и битумов по максимальным оценкам в мире составляют 6 трлн баррелей, из которых 2 трлн баррелей относятся к категории извлекаемых [1].

Высокая вязкость сверхвязких нефтей и природных битумов (СВН и ПБ) обусловлена тем, что они содержат в своей структуре высокомолекулярные и гетеросоединения, что препятствует в дальнейшем их извлечению и транспортировке. Для разрушения этих соединений требуются специальные технологии (методы увеличения нефтеотдачи, МУН), применяемые для извлечения трудноизвлекаемых запасов нефти [2].

Добыча высоковязких нефтей и природных битумов требует новых знаний и технологий за счет их высокой плотности и вязкости. Значительные капитальные и эксплуатационные затраты на разработку месторождений высоковязких нефтей делают актуальным поиск путей повышения энергоэффективности паротермических методов добычи. Использование катализаторов на этапе добычи нефти позволит повысить рентабельность всего нефтеперерабатывающего комплекса и значительно снизить нагрузку на НПЗ в результате конверсии наиболее «грязных» компонентов нефти непосредственно в пласте [3].

Цель работы – разработка катализатора на основе таллата железа и технологии его применения на месторождении сверхвязкой нефти Усинского месторождения.

В работе изучен состав битумоида нефтесодержащей породы Усинского месторождения, а также продуктов некаталитического и каталитического акватермолиза при наличии железосодержащего прекурсора катализатора и донора водорода. Определен компонентный состав нефти по методу SARA, определен состав и количество выделяемых газов после паротеплового воздействия (ПТВ), а также реологическое поведение при температуре 25 °С. Был определен групповой состав насыщенной фракции битумоида.

В результате паротеплового воздействия при температурах 200 и 250 °С, а также при наличии катализатора таллата железа возрастает содержание н- и изо-алканов по сравнению с исходной нефтью и контрольными опытами. У образцов после ПТВ при 300 °С содержание алканов по сравнению с исходной нефтью возрастает в 8 раз, содержание циклоалканов у образца с катализатором увеличивается в 2 раза по сравнению с контрольным опытом. Это может свидетельствовать о разрыве связей не только углерод-гетероатом (C-S,N,O), но также и о разрыве C-C связей (рис. 1).

По мере функционирования катализатора активная форма из нефтерастворимого комплекса трансформируется в сложносоставные сульфиды железа, содержание которых увеличивается в результате снижения доли неразложившейся части прекурсора.

Согласно СЭМ катализатор представляет собой нанодисперсные частицы размером ≈60–80 нм.

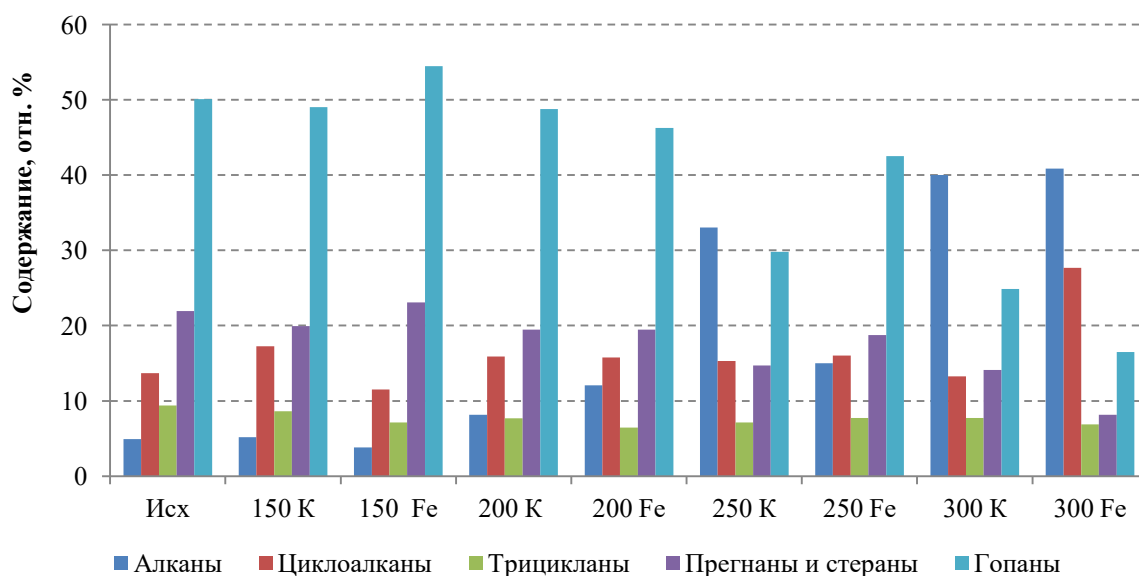


Рисунок 1 – Относительное содержание идентифицированных соединений

Таким образом основной процесс, обеспечивающий преобразование нефти подобен процессу гидроочистке, в котором высокоэффективны сульфидные катализаторы на носителе. В случае внутрислоевого акватермолиза носителем являются минеральные зерна породы-коллектора.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации по соглашению № 075-15-2022-299 в рамках программы развития НЦМУ «Рациональное освоение запасов жидких углеводородов планеты».

Литература

1. Якуцени В. П., Петрова Ю. Э., Суханов А. А. // ВНИГРИ. 2009. Т. 4. № 1.
2. Каюкова Г. П., Петров С. М., Успенский Б. В. Свойства тяжелых нефтей и битумов пермских отложений Татарстана в природных и техногенных процессах. Москва: ГЕОС, 2014. 343 с.
3. Mukhamatdinov I. I., Khaidarova A. R., Mukhamatdinova R. E., Affane B., Vakhin A. V. // Fuel. 2022. V. 312. 123005.
4. Vakhin A. V., Sitnov S. A., Mukhamatdinov I. I., Varfolomeev M. A., Rojas A., Sabiryanov R. M., Al-Muntaser A. A. M., Sudakov V. A., Nurgaliev D. K., Minkhanov I. F., Amerkhanov M. I., Akhmadullin R. R. // SPE Conference at Oman Petroleum & Energy Show, Muscat, Oman, 21-23 March 2022. 2022. SPE-200082-MS.

ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ПЕНОКИСЛОТНОЙ ОБРАБОТКИ

Г. Р. Ганиева, И. И. Маннанов, А. А. Смелов

*Институт геологии и нефтегазовых технологий КФУ, Россия, Казань***EVALUATION OF THE EFFICIENCY OF FOAM ACID TREATMENT**

G. R. Ganieva, I. I. Mannanov, A. A. Smelov

*Institute of Geology and Petroleum Technology KFU, Russia, Kazan**e-mail: gguzelrafikovna@mail.ru*

На сегодняшний день большинство месторождений России находится на поздней стадии разработки. Последняя стадия является самой продолжительной. Поэтому, необходимо разрабатывать и применять методы для интенсификации добычи нефти. В процессе эксплуатации в добывающих скважинах коллекторские свойства призабойной зоны пласта (далее ПЗП) ухудшаются (становятся неоднородными), поровые каналы забиваются, что приводит к увеличению скин-фактора, работа залежи осуществляется на пониженных пластовых давлениях.

Проблема загрязнения поровых каналов наблюдается не только на последних стадиях, но и на начальных стадиях разработки месторождений, а конкретнее, в новых скважинах после вскрытия пласта, так и после капитального ремонта скважины, после применения различных химических методов, использованных для выравнивания профиля приемистости. Для восстановления проницаемости ПЗП применяют различные методы интенсификации добычи нефти [1]. К таким методам интенсификации относят кислотные обработки (далее КО). Основной задачей КО скважин является восстановление коллекторских свойств пласта в призабойной зоне за счет разрушения, растворения и выноса в ствол скважины коагулирующих твердых частиц, улучшения фильтрационных характеристик ПЗП путем расширения существующих и создания новых флюидопроводящих каналов предпочтительно по всей перфорированной толщине пласта.

Традиционная КО имеет свои преимущества и недостатки. Для повышения продуктивности скважин в неоднородных карбонатных коллекторах с низкой проницаемостью наиболее часто используется соляная кислота. Соляная кислота вступает в реакцию с высокой скоростью. Несмотря на значительные успехи применения СКО с целью повышения продуктивности скважин, эксплуатирующих карбонатные отложения, опыт применения СКО на месторождениях республики Татарстан показал, что ее эффективность в традиционном исполнении стала в последнее время снижаться [2].

В случае неоднородности коллектора кислота течет преимущественно в область с высокой проницаемостью и дополнительно увеличивает ее проницаемость, что приводит к чрезмерной стимуляции области с высокой проницаемостью и недостаточной стимуляции пласта с низкой проницаемостью. Неравномерное распределение кислоты приводит к необходимости применения вторичной обработки на одних и тех же объектах. При проведении повторных обработок необходимо оценить эффект от предыдущих работ, наличия червоточин, сформировавшихся при предыдущих обработках [3–6]. В результате литературного обзора была выявлена зависимость и методика тестирований в рамках лаборатории. Для оценки эффективности применяемой пенокислотной обработки необходимо провести лабораторные тестирования. К основным и ключевым исследованиям можно отнести совместимость кислоты с ПАВ (в качестве ПАВ были исследованы анионные, неионогенные, катионные и амфотерные). Также к основным и обязательным условиям в рамках лаборатории относят исследования на кратность и период полураспада, совместимость с пластовыми флюидами, а также исследование на сладж-комплекс, исследование на совместимость с трехвалентным железом Fe^{3+} , и скорость реакции с породой. Визуализация перечисленных исследований представлена на рисунке 1.

Тестирование на совместимость пенокислотной композиции с пластовыми флюидами оценивается визуально и проливанием через сито. Если композиция проливается легко, то исследуемый состав совместим с нефтью, в случае образования эмульсии на поверхности сита это свидетельствует о несовместимости исследуемого состава.

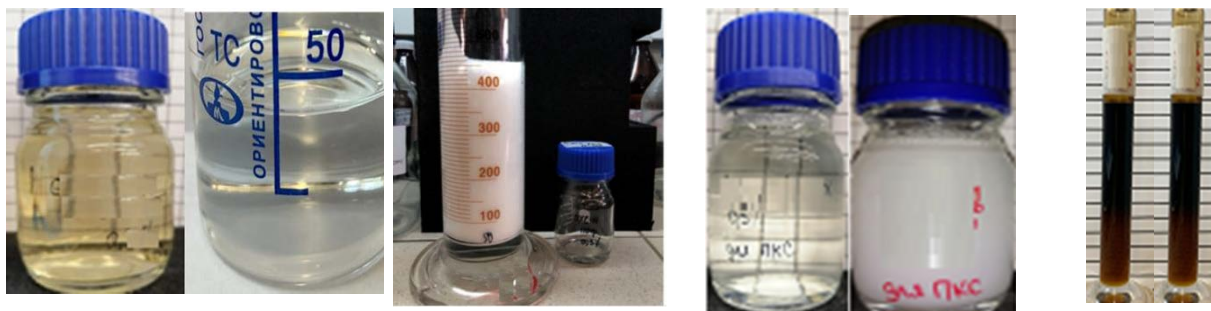
Тест на растворимость
компонентовТест на стабильность
пеныТест на совместимость
с пластовой водойСладж-
комплекс

Рисунок 1 – Визуализация совместимости пенокислотной композиции с пластовыми флюидами

В ходе тестирования на кратность и период полураспада использовали верхнеприводную мешалку с кислотоустойчивым винтом. Раствор вспенивали в течении 10 мин на высоких оборотах, далее переливали в цилиндр объемом 1 л для отметки кратности. Те составы, период полураспада которых менее 60 с, и кратность менее 3х для дальнейших исследований не отбирались. Составы, которые по периоду полураспада более 60 с, но кратность которых менее 3х, отбирались для дальнейших исследований. Следующий этап исследований заключался в стабилизации пенокислотного состава. В качестве стабилизаторов использовали органическую, синтетическую полимеры и их смеси.

Таким образом, в результате проведенных химико-аналитических исследований был подобран оптимальный состав ПАВ для пенокислотной обработки с учетом скорости реакции с породой, который также зависит от скорости закачки и концентрации ПАВ в кислоте и самой кислоты.

Литература

1. Глущенко В. Н., Пташко О. А. // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Геология. Нефтегазовое и горное дело. 2014. № 11. С. 46.
2. Гуторов А. Ю. // Нефтегазовое дело. 2012. Т. 10. № 3. С. 54.
3. Хузин Р. А. // ПРОНЕФТЬ. Профессионально о нефти. 2020. № 1. С. 47.
4. Полозов М. Б., Мохначева М. Э., Борхович С. Ю. // Экспозиция Нефть Газ. 2021. № 1. С. 45.
5. Барамбонье С., Очерedyкo Т. Б. // Вестник студенческой науки кафедры информационных систем и программирования. 2018. № 3 (6). С. 75.
6. Xue H., Huang Z., Zhao L., Wang H., Kang B., Liu P., Liu F., Cheng Y., Xin J. // Journal of Natural Gas Science and Engineering. 2018. V. 50. P. 189.

СЕКЦИЯ С

**Термические и термokatалитические
процессы переработки углерод-
и углеводород-содержащего сырья**

**СЕЛЕКТИВНАЯ ГИДРООЧИСТКА БЕНЗИНА КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА НА
CoMo-КАТАЛИЗАТОРЕ, ПРИГОТОВЛЕННОМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АМОРФНОГО
АЛЮМОСИЛИКАТА**

Е. А. Авдеенко, О. В. Климов, К. А. Надеина, А. В. Сайко, А. С. Носков
Институт катализа СО РАН, Россия, Новосибирск

**SELECTIVE HYDROTREATING OF FCC GASOLINE ON CoMo-CATALYSTS PREPARED USING
AMORPHOUS ALUMINOSILICATE**

E. A. Avdeenko, O. V. Klimov, K. A. Nadeina, A. V. Saiko, A. S. Noskov
Borshkov Institute of Catalysis, Russia, Novosibirsk
e-mail: sea@catalysis.ru

Гидроочистка бензина каталитического крекинга (ГО БКК) должна протекать таким образом, чтобы остаточное содержание серы в продукте составляло не более 10 ppm при снижении октанового числа (ОЧ) в ходе процесса не более чем на 1,5 пункта. Известно, что введение 50 % мас. аморфных алюмосиликатов (ASA) в состав носителей позволяет повысить активность катализаторов в реакциях удаления серы и изомеризации низкооктановых компонентов в высокооктановые, а также снизить вклад процесса гидрирования ценных олефинов [1].

В данной работе показана эффективность разработанного CoMo-катализатора, содержащего ASA, в гидроочистке сырья с различным содержанием серы и диолефинов. Продемонстрирована активность, селективность и стабильность катализатора в гидроочистке как широкой (ШФ), так и тяжелой (ТФ) фракции БКК в течение 1000 часов с обеспечением в продукте серы меньше 10 ppm и снижением ОЧ не более 1,5 пунктов.

Разработанный CoMo-катализатор был приготовлен на промышленном оборудовании ЗАО «Нижегородские сорбенты». Образец имел массовое соотношение $Al_2O_3/ASA = 50/50$ и содержал 6,0 % мас. молибдена и 2,2 % мас. кобальта. Удельная площадь поверхности составляла 243 м²/г, объем пор – 0,73 см³/г, средний диаметр пор – 118 Å.

Катализатор был протестирован в гидроочистке различных фракций БКК, предоставленных АО «Газпромнефть-МНПЗ». Широкая фракция БКК имела следующие параметры: S = 224 ppm, ИОЧ = 90,9, $\rho = 0,7439$ г/см³, температура выкипания 10 % = 37 °С, 50 % = 114 °С, 90 % = 198 °С, к.к. = 235 °С, содержание олефинов 24,5 % об., содержание ароматических углеводородов (АУВ) 25,5 % об. Тяжелая фракция БКК имела следующие параметры: S = 286 ppm, ИОЧ = 88,1, $\rho = 0,7804$ г/см³, температура выкипания 10 % = 80 °С, 50 % = 138 °С, 90 % = 210 °С, к.к. = 235 °С, содержание олефинов 14,1 % об., содержание АУВ 36,5 % об.

Гидроочистка проводилась при следующих условиях: два последовательных реактора с суммарной загрузкой катализатора 70 см³, объемная скорость подачи сырья = 2,0 ч⁻¹, соотношение H₂/сырье = 350 нм³/м³, P = 1,7 МПа. Температура в реакторах регулировалась для обеспечения требуемых параметров продукта.

Путем введения добавок тиофена в широкую фракцию БКК, варьировалось содержание серы в превращаемом сырье от 224 до 2200 ppm. Было показано, что разработанный катализатор позволяет достигать заданных параметров продукта при содержании серы в превращаемом сырье не более 700 ppm. Использование более высокосернистого сырья потребует существенного повышения температуры гидроочистки и как следствие приведет к большим потерям ОЧ.

Путем введения изопрена в широкую фракцию БКК, варьировалось содержание диолефинов в превращаемом сырье от 0 до 1,0 % мас. Было показано, что катализатор позволяет достигать заданных параметров продукта при содержании диолефинов в превращаемом сырье до 1,0 % мас. И хотя требуются достаточно высокие температуры процесса для достижения требуемых свойств продукта, на изученном временном интервале разработанный катализатор по активности и селективности гидроочистки устойчив к значительным количествам диолефинов.

CoMo-катализатор был протестирован в ресурсных испытаниях гидроочистки широкой и тяжелой фракций БКК – суммарная продолжительность пробега составила 1000 часов. Температурный режим подбирался таким образом, чтобы обеспечить остаточное содержание

серы в усредненной суточной пробе не выше 10 ppm, величина снижения ОЧ фиксировалась и во всех случаях не превышала 1,5 пунктов. При содержании серы в суточной пробе более 10 ppm, температура в реакторах повышалась на 5 °С. График остаточного содержания серы, изменения величины ОЧ и температурный профиль процесса приведены на рисунке 1.

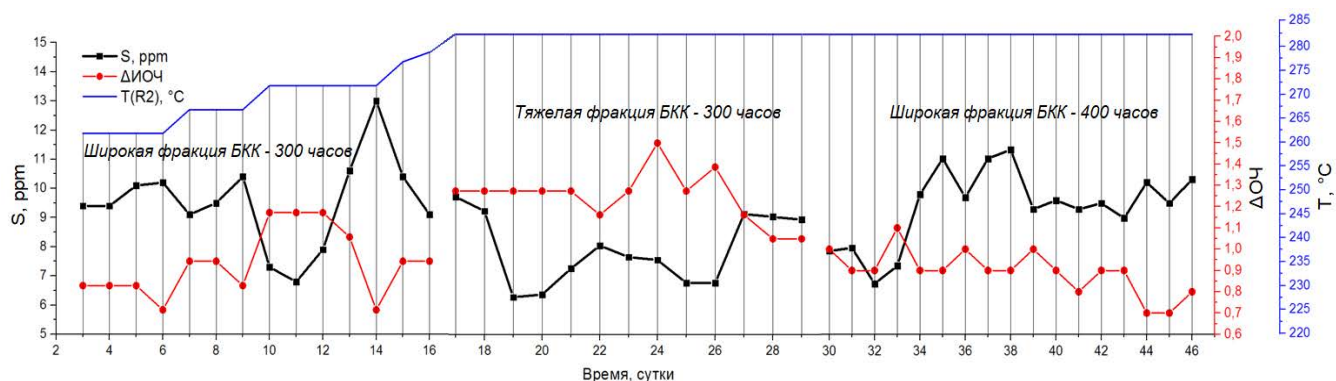


Рисунок 1 – График остаточного содержания серы, изменения ОЧ и температурный профиль процесса гидроочистки широкой и тяжелой фракции БКК на разработанном катализаторе

Первые 300 часов отмечалась приработка катализатора с некоторым снижением активности в реакции гидрообессеривания, что потребовало подъема температуры процесса. В дальнейшем отмечался стабильный режим работы катализатора, обеспечивающий достижение требуемых активности и селективности процесса при одной температуре в течение 700 часов вне зависимости от типа сырья.

Детальный хроматографический и групповой анализ исходного сырья и продуктов реакции показал, что в ходе процесса гидроочистки на разработанном катализаторе снижалось содержание линейных олефинов и ароматических углеводородов, в значительной степени возрастало количество изо-олефинов и в меньшей – *n*-парафинов, изо-парафинов и циклоалканов. Также было отмечено снижение температуры конца кипения и уменьшение доли тяжелых углеводородов.

В результате был сделан вывод, что разработанный CoMo-катализатор пригоден для гидроочистки сырья с высоким содержанием серы и диолефинов. Разработанный катализатор продемонстрировал высокую активность, селективность и стабильность работы в течение 1000 часов в ходе гидроочистки широкой и тяжелой фракций бензина каталитического крекинга. Он позволяет получать продукт гидроочистки бензина каталитического крекинга, обладающий содержанием серы не более 10 ppm и сниженным не более чем на 1,5 пункта относительно исходного сырья, октановым числом.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект № АААА-А21-121011890074-4).

Литература

1. Nadeina K. A., Klimov O. V., Pereima V. Yu., Koryakina G. I., Danilova I. G., Prosvirin I. P., Gerasimov E. Yu., Yegizariyan A. M., Noskov A. S. // *Catalysis Today*. 2016. V. 271. P. 4.

МОДИФИКАЦИЯ ПРЕДШЕСТВЕННИКА ОКСИДА АЛЮМИНИЯ В, La, Si, Zr, КАК ОДИН ИЗ СПОСОБОВ РЕГУЛИРОВАНИЯ ХАРАКТЕРИСТИК КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРОПРОЦЕССОВ

К. А. Надеина, Т. С. Романова, Ю. В. Ватутина, И. Г. Данилова, М. О. Казаков, Е. Ю. Герасимов,
И. П. Просвирин, В. П. Пахарукова, О. В. Климов, А. С. Носков
Институт катализа СО РАН, Россия, Новосибирск

MODIFICATION OF ALUMINA PRECURSOR BY B, La, Si, Zr AS ONE OF THE WAY OF ADJUSTING PROPERTIES OF HYDROPROCESSING CATALYSTS

K. A. Nadeina, T. S. Romanova, Yu. V. Vatutina, I. G. Danilova, M. O. Kazakov, E. Yu. Gerasimov,
I. P. Prosvirin, V. P. Pakharukova, O. V. Klimov, A. S. Noskov
Boriskov Institute of Catalysis, Russia, Novosibirsk
e-mail: lakmallow@catalysis.ru

Гидропроцессы относятся к одним из наиболее тоннажных процессов нефтепереработки, основной целью которых является получение товарных нефтепродуктов. Существующие тенденции в вовлечении тяжелых нефтей в переработку, а также увеличение жесткости процесса по качеству сырья приводит к необходимости постоянного улучшения катализаторов гидропроцессов с целью увеличения их активности и эффективности. На сегодняшний день отработанной каталитической системой в данном направлении является $\text{Co}(\text{Ni})\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, в которой активным компонентом является сульфидная фаза $\text{Co}(\text{Ni})\text{-Mo-S}$, тогда как носитель является практически инертным материалом, который обеспечивает равномерное распределение активных металлов в пористой структуре и доступ молекул сырья к активным центрам [1]. Одним из решений увеличения активности катализаторов гидропроцессов является модифицирование оксида алюминия на одной из стадий его приготовления, например, введение компонентов в предшественник оксида алюминия [2]. Однако в настоящее время нет достаточного понимания, какого типа модификаторы являются выигрышными в данном процессе. В настоящей работе проведено исследование влияния природы модификаторов (Si, B, La, Zr) различных типов, введенных в псевдобемит, на свойства псевдобемитов, алюмооксидных носителей и катализаторов на их основе.

Псевдобемит (ПБ) готовили методом гидротермальной обработки гиббсита [3]. Модификацию ПБ соединениями Si, B, La, Zr проводили на стадии гидротермального синтеза. Количество вводимого модифицирующего агента составило 1 % мас. в готовом гидроксиде алюминия. Алюмооксидные носители готовили путем пластификации приготовленного порошка ПБа водным раствором аммиака ($\text{NH}_3/\text{Al}_2\text{O}_3=0,09$) с последующей экструзией и термообработкой при 120 и 550 °С в токе воздуха. $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторы готовили пропиткой носителей из избытка раствора, как описано в [4].

Согласно данным РФА, в результате гидротермального синтеза образуется псевдобемит независимо от типа модификатора. Определено, что образец ПБ, содержащий бор в качестве модификатора, характеризуется наименьшими средними размерами ОКР, а образец, содержащий La, характеризуется наибольшими средними размерами ОКР. Таким образом, присутствует влияние модификатора на размер первичных кристаллов псевдобемита. Приготовленные носители представляют собой $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. По данным РФА установлено, что введение бора приводит к снижению степени окристаллизованности оксида алюминия.

По данным азотной порометрии показано, что введение модификаторов различного типа оказывает существенное влияние на удельную поверхность и распределение пор носителей (табл. 1). Установлено, что введение 1 % Si приводит к увеличению поверхности носителя более чем на 20 м²/г, тогда как введение 1 % La или Zr приводит к значительному снижению удельной поверхности. Более узкое распределение пор носителей и катализаторов получено при добавлении бора в псевдобемит, тогда как лантан-содержащий носитель характеризуется более широким распределением пор по размерам. После нанесения активных металлов наблюдается закономерное снижение удельной поверхности и объема пор, причем наибольшее снижение текстурных характеристик зафиксированы для катализатора, допированного бором. Такие изменения могут негативно сказываться на активности катализаторов вследствие снижения доступа молекул сырья к активным металлам. Также установлено, что в зависимости от типа модификатора изменяется

кислотность носителя, что должно приводить к изменению взаимодействия носитель-активный компонент. Так, во всех случаях снижается доля собственных ОН групп оксида алюминия, ответственных за сильное взаимодействие с Со и Мо. Введение La, Si и Zr приводит к снижению концентрации ЛКЦ в разной степени, тогда как В дополнительно привносит новые БКЦ.

По данным ПЭМВР и СЭМ тип модификатора фактически не оказывает влияния на морфологию сульфидного активного компонента. Модификаторы также равномерно располагаются в объеме катализатора, однако находятся в разных состояниях. Отмечено, что при введении модификаторов распределение металлов по грануле становится более равномерным.

Таблица 1 – Текстульные характеристики носителей и катализаторов

Добавка в ПБ	Носители			Добавка в ПБ	Катализаторы				
	$S_{уд}$, м ² /г	V , см ³ /г	D , нм		$S_{уд}$, м ² /г	V , см ³ /г	D , нм	Среднее число слоев в пакете	Средняя длина слоя
-	257	0,7	10,5	-	155	0,4	10,9	1,2	2,9
В	262	0,6	9,1	В	128	0,3	10,7	1,2	2,9
Si	289	0,7	10,2	Si	167	0,5	11,1	1,3	3,0
La	218	0,7	13,7	La	152	0,5	13,0	1,3	3,2
Zr	231	0,7	11,6	Zr	156	0,4	11,0	1,3	2,9

Катализаторы тестировали в гидроочистке (ГО) прямогонной дизельной фракции ($S = 0,23\%$, $N = 60$ ppm) в следующих условиях: ОСПС – $2,5$ ч⁻¹, H_2 /сырье – 400 Нм³/м³, $p = 4,0$ МПа, $T = 340, 350$ °С. На рисунке 1 приведены результаты тестирования катализаторов. На основании полученных данных можно сделать вывод, что модифицирование катализаторов приводит к существенному увеличению их активности, причем наибольший положительный эффект был достигнут для катализатора, модифицированного бором.

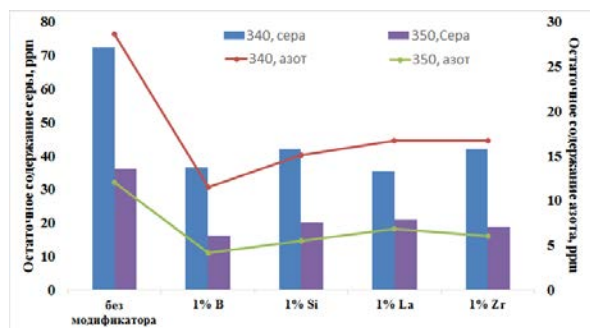


Рисунок 1 – Активность катализаторов в ГО ДТ в зависимости от типа модификатора в ПБ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 22-13-20013) и Новосибирской области (соглашение № р-5 от 06.04.2022). Исследование сульфидных катализаторов выполнено при поддержке Минобрнауки России в рамках бюджетного проекта Института катализа СО РАН № ББФ АААА-А21-121011890074-4.

Литература

1. Eijsbouts S. Synthesis of Solid Catalysts. Chapter 14. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co, 2009. P. 301.
2. Palcheva R., Kaluža L., Moravčík J., Tyuliev G., Dimitrov L., Jiratova K., Avdeev G., Tenchev K., Spojakina A. // Catalysis Letters. 2020. V. 150. P. 3276.
3. Danilevich V. V., Klimov O. V., Nadeina K. A., Gerasimov E. Yu., Cherepanova S. V., Vatutina Yu. V., Noskov A. S. // Superlattices and Microstructures. 2018. V. 120. P. 148.
4. Leonova K. A., Klimov O. V., Kochubey D. I., Chesalov Yu. A., Gerasimov E. Yu., Prosvirin I. P., Noskov A. S. // Catalysis Today. 2014. V. 220–222. P. 327.

IN-SITU КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ НИКЕЛЯ И КОБАЛЬТА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СИНТЕТИЧЕСКОЙ НЕФТИ

Х. Х. Уразов, Н. Н. Свириденко
 Институт химии нефти СО РАН, Россия, Томск

IN-SITU CATALYSTS BASED ON NICKEL AND COBALT COMPOUNDS FOR SYNTHETIC OIL PRODUCTION

Kh. Kh. Urazov, N. N. Sviridenko
 IPC SB RAS, Russia, Tomsk
 e-mail: urazovhh@gmail.com

Рост населения в сочетании с улучшением качества жизни являются факторами, приводящими к увеличению спроса на углеводородное сырье. Снижение запасов традиционных углеводородного сырья, таких как легкие и средние нефти, повысило рентабельность добычи и переработки тяжелой нефти. Процесс эксплуатации тяжелой нефти затруднен ввиду высокой плотности и вязкости, что является следствием высокого содержания смол и асфальтенов. Данные соединения в процессе переработки тяжелого углеводородного сырья способны приводить к дезактивации классические катализаторы нефтепереработки из-за образования нефтяного кокса на их кислотных центрах. В связи с этим ведется поиск альтернативных каталитических систем, способных селективно превращать высокомолекулярные компоненты в ценные продукты с низким выходом побочных продуктов [1, 2].

Таким образом, целью данной работы является изучение влияния каталитических систем на основе нитратов никеля и кобальта, предварительно растворенных в спирте, на состав продуктов каталитического крекинга тяжелой нефти Зюзеевского месторождения.

В качестве объекта исследования была выбрана тяжелая нефть Зюзеевского месторождения республики Татарстан, физико-химические характеристики которой представлены в таблице 1. Прекурсорами катализаторов выступали $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, предварительно растворенных в этаноле. Крекинг тяжелой нефти проводили при 450 °С в течение 80 минут, где количество катализатора варьировали в диапазоне 0,2–0,5 % мас. при перерасчете на оксиды металлов [3].

Таблица 1 – Физико-химические характеристики тяжелой нефти Зюзеевской месторождения.

Параметр	Содержание, % мас.
Вязкость при 20 °С, сСт	742,9
Плотность при 20 °С	940,0
Атомное отношение Н/С	1,69
Содержание серы	4,53
Вещественный состав, % мас.	
Масел	68,2
Смол	22,5
Асфальтенов	9,3

Крекинг в присутствии оптимального количества 0,2 % NiO и 0,2 % Co_3O_4 приводит к увеличению выхода светлых фракций на 32,0 % и 27,3 % мас. по сравнению с исходной нефтью, соответственно (рис. 1). Использование 0,2 % Co_3O_4 позволяет снизить выход газа и нефтяного кокса на 2,8 % и 3,1 % мас. по сравнению с крекингом в присутствии 0,2 % NiO, соответственно. Это связано с замедлением процессов деструкции смол и асфальтенов в присутствии 0,2 % Co_3O_4 , суммарное содержание которых составило 22,9 % вместо 14,8 % для 0,2 % мас. NiO. Каталитическая система на основе смеси 0,2 % NiO и 0,2 % Co_3O_4 позволяет увеличить содержание бензиновых и дизельных фракций на 32,6 % мас. по сравнению с исходной нефтью. Характерное поведение для индивидуальных оксидов никеля и кобальта в процессе каталитического крекинга не изменилось. В процессе конверсии тяжелой нефти наблюдается снижение содержания смол и асфальтенов до 16,9 % и высокое отношение дизельной фракции к бензиновой 2:1, обусловленных наличием 0,2 % NiO и

0,2 % Co_3O_4 , соответственно. Выход нефтяного кокса снизился на 1,6 раза по сравнению с крекингом в присутствии 0,2 % NiO .

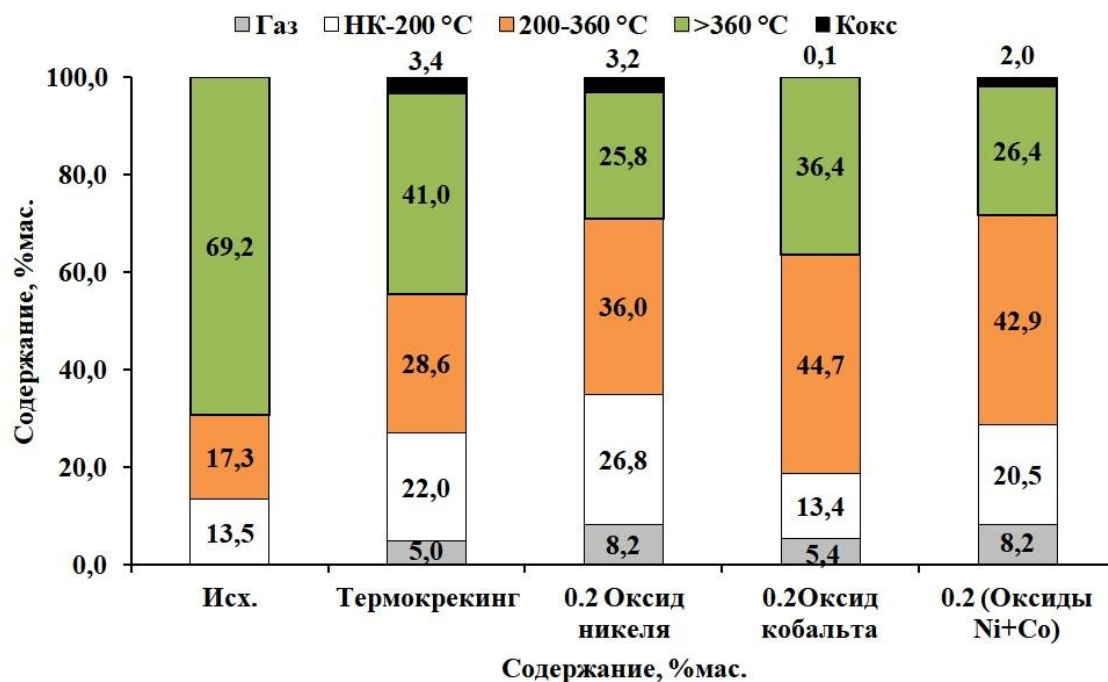


Рисунок 1 – Фракционный состав тяжелой нефти после каталитического крекинга в присутствии соединений никеля и кобальта

Каталитический крекинг тяжелой нефти сопровождается деструкцией серосодержащих соединений, приводящих к снижению их концентрации, что согласуется с данными элементного анализа жидких продуктов на содержание серы. Наилучшие показатели обессеривания тяжелой нефти наблюдались при использовании смеси 0,2 % NiO и 0,2 % Co_3O_4 , где содержание серы составило 3,06 % мас. В процессе каталитического крекинга оксиды никеля и кобальта сульфидируются серосодержащими компонентами тяжелой нефти с образованием сульфидов металлов состава Ni_9S_8 , $\text{Ni}_{0,96}\text{S}$ и Co_9S_8 .

Таким образом, было продемонстрировано, что крекинг тяжелой нефти в присутствии нитратов никеля и кобальта, предварительно растворенных в этаноле, приводит к увеличению выхода бензиновых и дизельных фракций и снижению содержания серы.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (Проект № FWRN-2021-0005).

Литература

1. Salehzadeh M., Kaminski T., Husein M. M. // Fuel. 2021. V. 307. 121885.
2. Urazov Kh. Kh., Sviridenko N. N. // Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. 2021. V. 127. P. 151.
3. Sviridenko N. N., Akimov A. S., Golovko A. K. // AIP Conference Proceeding. 2019. V. 2167. 020360.

ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИХЛОРИРОВАННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ НА САМООРГАНИЗУЮЩИХСЯ НИКЕЛЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ С ПОЛУЧЕНИЕМ УГЛЕРОДНЫХ НАНОВОЛОКОН

А. Р. Потылицына^{1,2}, Ю. И. Бауман¹, И. В. Мишаков^{1,2}, Ю. В. Шубин^{2,3}, М. Н. Волочаев⁴,
А. Н. Серкова¹, А. А. Ведягин¹

¹Институт катализа СО РАН, Россия, Новосибирск

²Новосибирский государственный университет, Россия, Новосибирск

³Институт неорганической химии СО РАН, Россия, Новосибирск

⁴Институт физики имени Л. В. Киренского СО РАН, Россия, Красноярск

PROCESSING OF POLYCHLORINATED HYDROCARBONS OVER SELF-ORGANIZING NICKEL CATALYSTS TO PRODUCE CARBON NANOFIBERS

A. R. Potylitsyna, Y. I. Bauman, I. V. Mishakov, Y. V. Shubin, M. N. Volochaev, A. N. Serkova, A. A. Vedyagin

¹Boriskov Institute of Catalysis, Russia, Novosibirsk

²Novosibirsk State University, Russia, Novosibirsk

³NIIC SB RAS, Russia, Novosibirsk

⁴Kirensky Institute of Physics, Russia, Krasnoyarsk

e-mail: arina231299@mail.ru

Хлорорганические соединения (ХОС) широко применяются во многих отраслях промышленности, сельском хозяйстве и фармацевтике. Но, к сожалению, производство и использование таких химикатов приводит к образованию и накоплению большого количества опасных отходов, которые в большинстве случаев подвергаются неконтролируемому захоронению или сжиганию.

Одним из наиболее многообещающих методов переработки ХОС является их каталитическое разложение на самоорганизующихся сплавных катализаторах с образованием углеродного наноструктурированного материала (УНМ) [1]. Предлагаемый подход, в основе которого лежит процесс углеродной эрозии (УЭ), позволяет перерабатывать хлорзамещенные углеводороды с получением ценного углеродного продукта. УЭ металлических изделий подразумевает под собой постепенное и необратимое разрушение массивных металлов или сплавов, подвергнутых длительному контакту с углеродсодержащей реакционной средой при высокой температуре (400–800 °С). Результат протекания УЭ заключается в возникновении самоорганизующейся каталитической системы, которая представлена множеством дисперсных активных частиц, спонтанно сформировавшихся в результате воздействия реакционной среды [2]. Образующиеся активные частицы играют роль центров роста углеродных нановолокон (УНВ), имеющих сегментированное строение (рис. 1). Использование хлорзамещённых углеводородов в качестве источника углерода позволяет провести функционализацию поверхности в режиме «one-pot» УНВ [3], а также приблизиться к решению острой экологической проблемы, связанной с утилизацией высокотоксичных отходов.

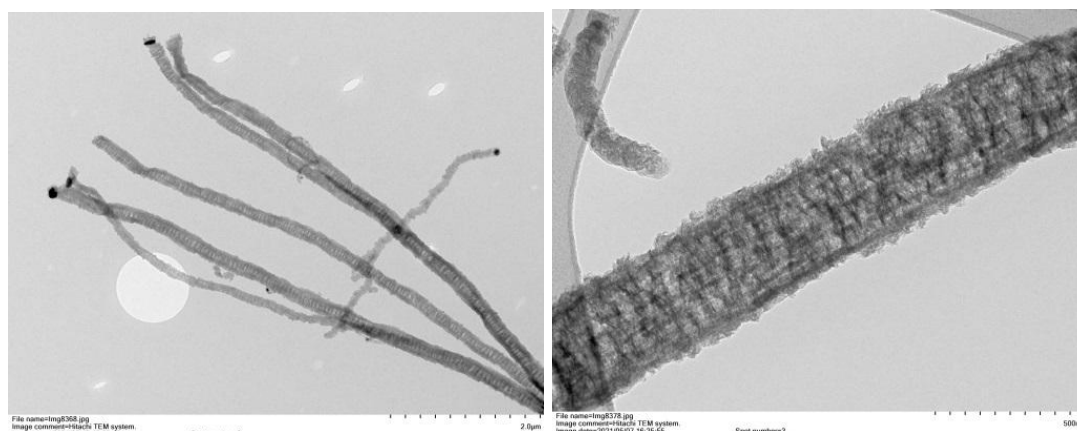


Рисунок 1 – Снимки ПЭМ углеродных нановолокон, полученных при разложении ТХЭ на Ni-W катализаторе при 500 °С за 2 часа реакции

Для переработки хлорорганических соединений обычно используют катализаторы на основе никеля, так как с точки зрения устойчивости к хлорированию Ni является наиболее стабильным среди металлов подгруппы железа (Fe, Co, Ni), активных в рассматриваемом процессе. В то же время известно, что на каталитическую активность и стабильность

катализаторов могут существенно влиять различные модифицирующие металлы (W, Mo, Pd и др.). Так, добавление W (4 % мас.) способствует увеличению выхода УНМ в 1,5 раза по сравнению с немодифицированным никелем в реакции разложения 1,2-дихлорэтана [4].

Образующийся углеродный продукт представляет собой наноструктурированные волокна с развитой удельной поверхностью (до 400 м²/г) и объёмом пор до 1 см³/г. Полученный углеродный наноматериал может найти применение в качестве носителя катализаторов, сорбента токсичных отходов, а также как армирующая добавка в составе композиционных материалов [5].

В докладе будет показана возможность переработки алифатических полихлорированных углеводородов на примере трихлорэтилена (ТХЭ) в процессе их каталитического разложения на дисперсных частицах катализатора, формирующихся в ходе УЭ массивного сплава-предшественника Ni-M (M = Mo, W). Будут представлены результаты сравнительного исследования активности Ni, Ni-Mo и Ni-W катализаторов. Будут обсуждены результаты исследования кинетических закономерностей протекания каталитического разложения ТХЭ и показано влияние содержания промотирующей добавки на кинетические характеристики процесса. Морфология, структурные особенности и текстурные параметры полученного углеродного материала также будут представлены в докладе. Будет проведена оценка перспектив использования полученных углеродных материалов в качестве композиционных добавок к резинам.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект №21-13-00414.

Литература

1. Патент № 2093228 Российская Федерация, МПК А62D3/34. Заявл. 27.07.1995 : опубл. 20.10.1997 / Чесноков В. В., Буянов Р. А., Пахомов Н. А.
2. Mishakov I. V., Bauman Yu. I., Korneev D. V., Vedyagin A. A. // Top. Catal. 2013. V. 56. P. 1026.
3. Potylitsyna A. R., Mishakov I. V., Bauman Y. I., Kibis L. S., Shubin Y. V., Volochaev M. N., Melgunov M. S., Vedyagin A. A. // React. Kinet. Mechan. Catal. 2022. No. 3. P. 1387.
4. Мишаков И. В., Бауман Ю. И., Потылицына А. Р., Шубин Ю. В., Плюснин П. Е., Стояновский В. О., Ведягин А. А. // Кинетика и катализ. 2022. Т. 63. № 1. С. 86.
5. Yadav D., Amini F., Ehrmann A. // European Polymer Journal. 2020. V. 138. 109963.

ВЛИЯНИЕ МЕТОДА ПРИГОТОВЛЕНИЯ И СОСТАВА СЛОИСТЫХ ПЕРОВСКИТОВ $Sr_{2-x}Ln_xTiO_4$ НА СТРУКТУРНЫЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА В РЕАКЦИИ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ КОНДЕНСАЦИИ МЕТАНА

S. N. Pavlova¹, A. S. Gorkusha^{1,2}, A. V. Nartova¹, V. A. Rogov¹, L. A. Isupova¹

¹Институт катализа СО РАН, Россия, Новосибирск

²Новосибирский государственный университет, Россия, Новосибирск

INFLUENCE OF PREPARATION METHOD AND COMPOSITION OF LAYERED PEROVSKITES $Sr_{2-x}Ln_xTiO_4$ ON STRUCTURE AND CATALYTIC PROPERTIES IN METHANE OXIDATIVE COUPLING

S. N. Pavlova¹, A. S. Gorkusha^{1,2}, A. V. Nartova¹, V. A. Rogov¹, L. A. Isupova¹

¹Boriskov Institute of Catalysis, Russia, Novosibirsk

²Novosibirsk State University, Russia, Novosibirsk

e-mail: pavlova@catalysis.ru

Одним из наиболее перспективных направлений переработки природного газа является прямое получение C_2 -углеводородов (в первую очередь этилена) методом каталитической окислительной конденсации метана (ОКМ) [1]. Несмотря на большое число работ в этой области до сих пор актуальна проблема поиска активных и стабильных катализаторов ОКМ, обеспечивающих высокий выход этана и этилена, приемлемый для осуществления этого процесса в промышленности. Среди известных катализаторов ОКМ большой интерес представляют смешанные оксиды щелочноземельных элементов со структурой перовскита, в том числе Sr_2TiO_4 со структурой, состоящей из перовскитоподобных слоев, разделенных слоями SrO. В условиях реакции ОКМ происходит сегрегация наночастиц SrO на поверхности слоистого перовскита, что способствует высокой активности и стабильности [2]. Известно, что введение различных промоторов может приводить к увеличению эффективности катализаторов на основе перовскитов. Кроме того, свойства перовскитов, такие как наличие активных частиц кислорода и основных мест на поверхности, определяющих их активность в реакциях окисления метана, зависят от способа приготовления и параметров синтеза. В настоящей работе исследовали влияние природы промоторов (La, Pr, Nd) способа их введения на физико-химические свойства и активность катализаторов на основе Sr_2TiO_4 в реакции ОКМ.

Образцы $Sr_{2-x}Ln_xTiO_4$ (Me= Sr; Ln= La, Pr, Nd, $x=0, 0,1$) и 5 % Ln/ Sr_2TiO_4 синтезировали золь-гель методом «в одной чашке» с использованием полимерных предшественников и пропиткой базового Sr_2TiO_4 растворами нитратов La, Pr или Nd, соответственно, с последующим прокаливанием при 900 °С и 1100 °С. Синтезированные образцы характеризовали методами БЭТ, рентгенофазового анализа (РФА), термопрограммированного восстановления водородом (H_2 -ТПВ) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Каталитическую активность в ОДМ изучали в проточном реакторе при 750–900 °С и времени контакта – 0,024 сек в реакционной смеси 45 % CH_4 в воздухе ($CH_4: O_2 \sim 4, N_2=43$ %).

Данные РФА показали, что базовый образец является однофазным Sr_2TiO_4 . Фазовый состав промотированных образцов, полученных полимерным методом “в одной чашке” зависит от природы модифицирующего лантанида и температуры прокаливания. После прокаливания при 900 °С образцы наряду со слоистыми титанатами содержат $SrTiO_3$ и соответствующие высокодисперсные оксиды Ln. Снижение величин параметров решетки допированных титанатов по сравнению с чистыми Sr_2TiO_4 и $SrTiO_3$ свидетельствует о внедрении в структуру перовскитов части катионов лантанидов с меньшими радиусами, чем Sr^{2+} . Дальнейшее прокаливание при 1100 °С приводит к образованию только слоистых титанатов и снижению дисперсности соответствующих оксидов. Наибольшее количество оксида и наименьшее изменение параметров решетки наблюдалось для образца $Sr_{1,9}Pr_{0,1}TiO_4$.

Согласно результатам РФА, в случае образцов, полученных пропиткой Sr_2TiO_4 , его структура сохраняется, а присутствие хорошо выраженных рефлексов оксидов лантанидов свидетельствует, что в процессе пропитки и последующего прокаливания при 900 °С катионы лантанидов не входят в структуру перовскита. Отметим, что дисперсность оксидов лантанидов для всех образцов, синтезированных полимерным методом, была заметно выше по сравнению с пропиточными образцами.

Для характеристики активности катализаторов измеряли степень превращения реагентов, концентрацию продуктов (этан, этилен, CO, CO₂, водород) и рассчитывали селективность по продуктам, суммарный выход целевых C₂-углеводородов. Величина конверсии метана и выход C₂-углеводородов растет при повышении температуры в интервале 750–900 °С для всех катализаторов. Полученные данные показали, что в случае образцов Sr_{1.9}Ln_{0.1}TiO₄, синтезированных полимерным методом, La и Nd способствуют увеличению выхода C₂ по сравнению с базовым Sr₂TiO₄, тогда как Pr значительно снижает его (рис. 1). Введение промоторов в сформированный Sr₂TiO₄ методом пропитки соответствующими растворами нитратов приводит к снижению эффективности всех модифицированных образцов 5%Ln/Sr₂TiO₄. При этом активность катализаторов зависит от природы лантанида: так при введении La или Nd выход C₂ снижается незначительно, тогда как для Pr наблюдается заметное его снижение (рис. 1).

Известно, что конверсия метана и селективность его превращения в целевые C₂ углеводороды (этан и этилен) при осуществлении реакции ОКМ в присутствии смешанных оксидов со структурой перовскита в основном определяются активными центрами, которыми являются различные формы поверхностного кислорода. Эффективность катализаторов зависит от типа и концентрации определенных кислородных центров, их энергии связи с поверхностными катионами. Так, недавно было показано, что определяющую роль для достижения высокой селективности в C₂ продукты играет поверхностный решеточный кислород со средней энергией связи, тогда как наличие слабосвязанного и прочносвязанного кислорода способствует неселективному образованию оксидов углерода [3]. Можно полагать, что высокая активность образцов Sr_{2-x}Ln_xTiO₄ (La, Nd), полученных полимерным методом, обусловлена высокой концентрацией поверхностного кислорода с оптимальной энергией связи в присутствии высокодисперсных частиц оксидов. Снижение селективности в C₂ для образцов, допированных Pr, вероятно, обусловлено наличием в образцах большого количества оксида, содержащего кислород с низкой энергией связи, высокоактивный в реакциях полного окисления.

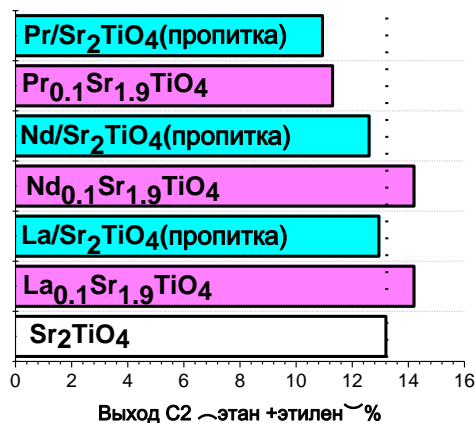


Рисунок 1 – Выход углеводородов C₂ при 900 °С для катализаторов, полученных полимерным методом «в одной чашке» и пропиткой

Работа выполнена по программе фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2021–2023 годы. Проект № АААА-А21-121011490008-3.

Литература

1. Меньщиков В. А., Синев М. Ю. // Катализ в промышленности. 2005. № 1. С. 25.
2. Ivanov D. V., Isupova L. A., Gerasimov E. Yu., Dovlitova L. S., Glazneva T. S., Prosvirin I. P. // Applied Catalysis A: General. 2014. V. 485. P. 10.
3. Xu J., Xi R., Xiao Q., Xu X., Liu L., Li S., Gong Y., Zhang Z., Fang X., Wang X. // Journal of Catalysis. 2022. V. 408. P. 465.

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ЛЕГКИХ БЕНЗИНОВЫХ ФРАКЦИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

У. Н. Копычева, В. А. Чузлов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, Томск

EFFICIENCY IMPROVEMENT OF THE CATALYTIC PROCESSING OF LIGHT GASOLINE FRACTIONS WITH THE USE OF MATHEMATICAL MODELLING

U. N. Kopycheva, V. A. Chuzlov

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk

e-mail: chuva@tpu.ru

Ужесточение экологических требований, предъявляемых к автомобильным бензинам, приводит к росту потребности в экологически чистых компонентах товарных бензинов, характеризующихся низким содержанием ароматических соединений и, в частности, бензола. Процесс изомеризации легких прямогонных бензинов позволяет получать компоненты товарных бензинов с улучшенными экологическими характеристиками. Вовлечение гептановой фракции в процесс изомеризации позволяет расширить сырьевую базу процессов получения неароматических компонентов автомобильных бензинов [1].

Для построения математического описания процесса изомеризации гептановой фракции были выполнены следующие этапы: анализ результатов лабораторных испытаний установки изомеризации, формирование списка возможных реакций процесса, термодинамический анализ возможности протекания данных реакций, разработка формализованной схемы превращений углеводородного сырья в процессе изомеризации гептановой фракции, составление кинетической модели на основе системы дифференциальных уравнений материального и теплового балансов, определение кинетических параметров модели на основе экспериментальных данных, оценка адекватности модели экспериментальным данным.

По результатам проведенного термодинамического анализа можно заключить, что процесс является равновесным (табл. 1).

Таблица 1 – Термодинамические параметры реакций, протекающих в процессе изомеризации гептановой фракции (при температуре 500 К)

Реакция	ΔH , кДж/моль	ΔG , кДж/моль
$nP_5 \rightarrow iP_5$	-8,21	-5,31
$nP_5 \rightarrow N_5$	-3,37	0,93
$nP_6 \rightarrow iP_6$	-4,54	-0,13
$nP_6 \rightarrow N_6$	-42,43	-24,10
$N_6 \rightarrow A_6$	-213,78	-21,63
$nP_7 \rightarrow iP_7$	-11,01	-0,27
$nP_7 \rightarrow N_7$	-36,95	-27,91
$N_7 \rightarrow A_7$	-205,00	-24,06
$nP_8 \rightarrow iP_8$	-13,21	-0,20
$nP_8 \rightarrow N_8$	-28,16	-17,91

На основании результатов проведенного термодинамического анализа, а также, основываясь на результатах лабораторного пробегу установки изомеризации гептановой фракции, предложена формализованная схема химических превращений компонентов исходного сырья (рис. 1). Предложенная формализованная схема химических превращений содержит как индивидуальные, так и групповые компоненты, объединенные по близости их физико-химических свойств.

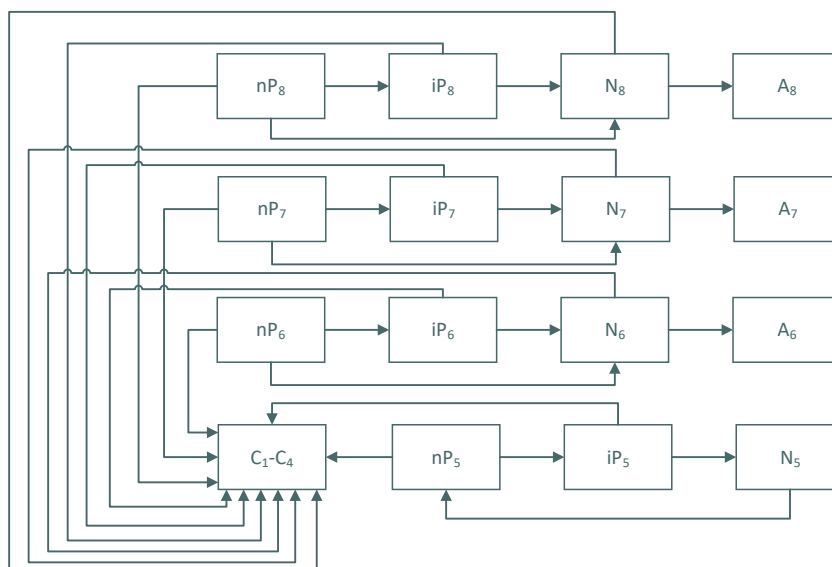


Рисунок 1 – Формализованная схема превращений компонентов сырья в процессе изомеризации гептановой фракции: C_1-C_4 – легкие газы; nP_5 – *n*-пентан; iP_5 – изопентан; N_5 – циклопентаны; nP_6 – *n*-гексан; iP_6 – изогексаны; N_6 – циклогексаны; A_6 – бензол; nP_7 – *n*-гептан; iP_7 – изогептаны; N_7 – нафтены C_7 ; A_7 – ароматические углеводороды C_7 ; nP_8 – *n*-октан; iP_8 – изооктаны; N_8 – нафтены C_8 ; A_8 – ароматические углеводороды C_8

Адекватность предложенной математической модели изомеризации гептановой фракции была оценена сравнением экспериментальных данных с лабораторной установки с расчетными значениями по составу изомеризата (табл. 2).

Таблица 2 – Термодинамические параметры реакций, протекающих в процессе изомеризации гептановой фракции (при температуре 500 К)

Компонент	Экспериментальное значение	Расчетное значение	Абсолютная погрешность
	% мас.		
C_1-C_4	2,06	2,35	0,29
nC_5	0,76	0,65	0,08
iC_5	0,36	0,44	0,08
nC_6	1,63	1,76	0,13
iC_6	0,63	0,82	0,19
N_6	3,43	3,27	0,16
nC_7	26,11	22,93	3,18
iC_7	32,15	35,86	3,71
N_7	22,58	21,66	0,92
A_7	0,00	0,00	0,00
C_{8+}	10,49	10,22	0,57

Оценка адекватности предложенной модели изомеризации гептановой фракции показала низкое отклонение расчетных значений от экспериментальных, что говорит о возможности применения данной модели в качестве инструмента для управления и оптимизации процесса изомеризации гептановой фракции.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации МК-2911.2022.4.

Литература

1. Патент № 2408659 Российская Федерация. Заявл. 20.07.2009 : опубл. 10.01.2011. Способ изомеризации легких бензиновых фракций, содержащих C_7-C_8 парафиновые углеводороды / Шакун А. Н., Федорова М. Л.

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА НАНЕСЕНИЯ ЦИНКА НА ЦЕОЛИТ ZSM-5 НА СЕЛЕКТИВНОСТЬ ОБРАЗОВАНИЯ АРЕНОВ В РЕАКЦИЯХ КРЕКИНГА УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ

А. С. Юртаева, О. В. Потапенко, Т. В. Бобкова

Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Институт катализа СО РАН, Россия, Омск

THE EFFECT OF ZINC DEPOSITION METHODS ON ZSM-5 ZEOLITE ON SELECTIVITY OF ARENE FORMATION IN CRACKING REACTIONS OF HYDROCARBON FEED

A. S. Iurtaeva, O. V. Potapenko, T. V. Bobkova

Center of New Chemical Technologies BIC, Russia, Omsk

e-mail: arina.iurtaeva@mail.ru

Ароматические углеводороды (бензол, толуол, ксилолы) являются ценным сырьем нефтехимической промышленности, спрос на них ежегодно растет. Также на сегодняшний день все более жесткие требования предъявляются к качеству товарных бензинов. В частности, это касается ограничений, накладываемых на содержание в них олефинов, бензола и сернистых соединений. Вследствие ограничений по содержанию олефинов в бензине необходимо сократить долю непредельных углеводородов в бензине каталитического крекинга. Олефины определяют высокое октановое число бензина крекинга, а снижение их содержания, в свою очередь, приведет к его падению. Увеличение доли ароматических углеводородов является другим способом повышения октанового числа бензина. Использование цеолита ZSM-5 в качестве добавки к катализатору крекинга способствует не только увеличению выхода легких олефинов, но и повышению содержания ароматических углеводородов в жидких продуктах [1, 2]. При этом преимущественно возрастает содержание толуола и ксилолов. Введение цинка в состав цеолита ZSM-5 позволяет увеличить долю ароматических углеводородов, благодаря подавлению реакций крекинга и усилению реакции дегидрирования. Присутствие соединений Zn приводит к значительным изменениям кислотных свойств ZSM-5, уменьшая плотность брэнстедовских кислотных центров пропорционально содержанию цинка и создавая новые относительно сильные кислотные центры Льюиса [3, 4]. В тоже время высокое содержание цинка в цеолите может приводить к быстрой дезактивации цеолита в следствии образования коксовых отложений. Метод введения Zn в цеолит ZSM-5 оказывает существенное влияние на его кислотные свойства и каталитические свойства катализаторов на их основе.

Цель данной работы заключается в исследовании влияния способа нанесения цинка на цеолит ZSM-5 на селективность образования ароматических углеводородов в реакциях крекинга углеводородов.

Образцы цеолита ZSM-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=23$) с различным содержанием цинка (0,25, 0,5 и 0,75 % мас.) готовили двумя методами – ионным обменом (и.о.) аммонийной формы цеолита с водным раствором нитратом цинка и пропиткой (пр.) водным раствором $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$. Полученные образцы цеолита смешивали с компонентами матрицы – бентонитовой глиной и гидроксидом алюминия в соотношении 2:1:1.

С увеличением содержания цинка в составе цеолита происходит снижение объема пор и удельной поверхности, определенной методом низкотемпературной адсорбции азота. Больше падение характеристик текстуры наблюдается для цеолитов с цинком, нанесенным методом пропитки ($412 \text{ м}^2/\text{г}$ для образца с 0,75 % мас. ZnZSM-5и.о., $381 \text{ м}^2/\text{г}$ для образца с 0,75 % мас. ZnZSM-5 пр.).

При исследовании кислотности образцов методом температурно-программируемой десорбции аммиака выявлено, что суммарная концентрация кислотных центров выше в для образцов цеолитов, в которых цинк был нанесен методом ионного обмена, по сравнению с образцами цеолитов с цинком, нанесенным методом пропитки (рис. 1).

При крекинге модельного (н-гексадекан) и реального (гидроочищенного вакуумного газойля) сырья наблюдается увеличение выхода углеводородов бензинового ряда с ростом содержания цинка вне зависимости от способа нанесения цинка на цеолит ZSM-5.

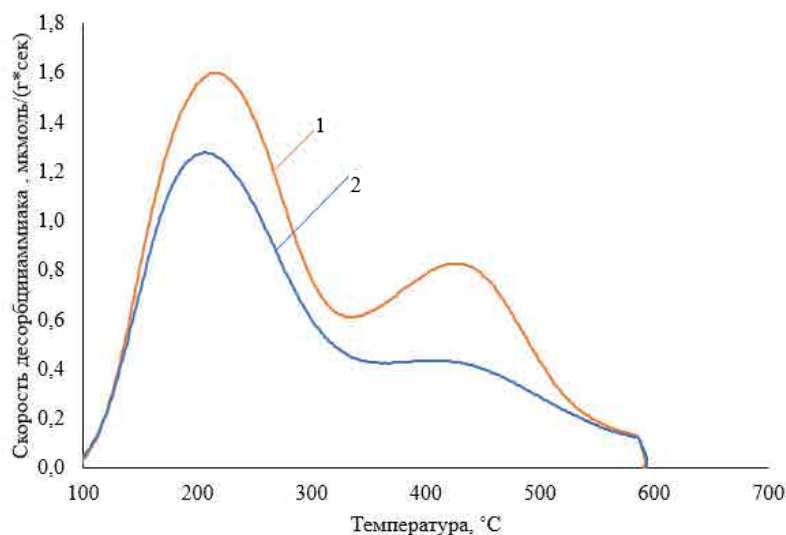


Рисунок 1 – Профили ТПД аммиака с поверхности цеолитов ZSM-5, модифицированных цинком, внесенным методом ионного обмена и пропитки (1 – 0,75 % мас. ZnZSM-5 и.о., 2 – 0,75 % мас. ZnZSM-5 пр.)

Максимальное значение выхода ароматических углеводородов (более 45 % мас.) и октанового числа (по исследовательскому методу), достигаются при использовании образца цеолита, содержащего 0,75 % мас. оксида цинка, нанесенного методом ионного обмена.

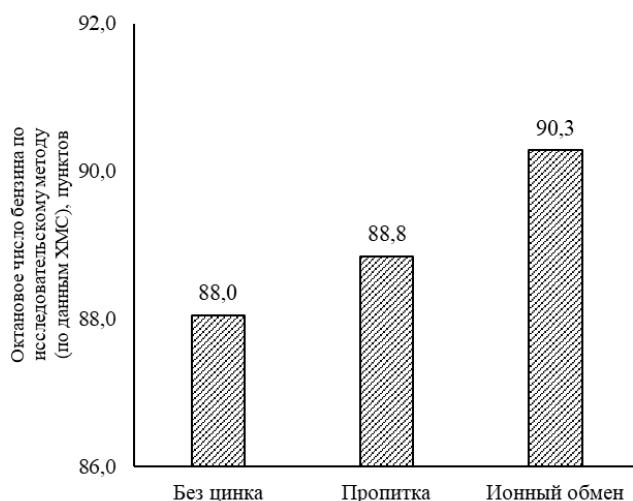


Рисунок 2 – Влияние способа нанесения цинка в цеолите ZSM-5 (содержание ZnO=0,75 % мас.) на октановое число бензина крекинга при превращении гидроочищенного вакуумного газойля (МАК-10, 527 °С, соотношение катализатор : сырьё – 4)

Авторы выражают благодарность сотрудникам Отдела материаловедения и физико-химических методов исследования ЦНХТ ИК СО РАН Гуляевой Т. И., Измайлову Р. Р., Бабенко А. В., Савельевой Г. Г., Горбуновой О. В.

Исследования проведены с использованием оборудования ЦКП «Национальный центр исследования катализаторов» Института катализа СО РАН.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011890074-4).

Литература

1. Madon R. J. // Journal of Catalysis. 1991. V. 129. P. 275.
2. Buchanan J. S., Santiesteban J. G., Haag W. O. // Journal of Catalysis. 1996. V. 158. P. 279.
3. Almutairi S. M. T., Mezari B., Magusin P. C. M. M., Pidko E. A, Hensen E. J. M. // ACS Catal. 2012. V. 2. No. 1. P. 71.
4. Huyen P. T., Trinh V. D., Portilla M. T., Vartinez C. // Catalysis Today. 2020. V. 366. P. 97.

КОНВЕРСИЯ СМЕСИ НЕФТЯНОГО ОСТАТКА И РАСТИТЕЛЬНОГО МАСЛА В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ДОБАВКИ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА

С. В. Бояр, М. А. Копытов

Институт химии нефти СО РАН, Россия, Томск

CONVERSION OF A MIXTURE OF OIL RESIDUE AND SUNFLOWER OIL IN THE PRESENCE OF CATALYTIC ADDITION BASED ON FERRUM OXIDES

S. V. Boyar, M. A. Kopytov

IPC SB RAS, Russia, Tomsk

e-mail: bsv@ipc.tsc.ru

Тяжелое нефтяное сырьё обычно содержит большое количество смолисто-асфальтеновых компонентов, которые способствуют реакции коксообразования в процессе крекинга. По этой причине такое сырьё перерабатывается преимущественно термическими методами [1].

Для повышения глубины переработки и увеличения выхода топливных фракции проводятся исследования по совместному крекингу тяжёлого нефтяного сырья с различными добавками [2]. Одной из таких добавок могут являться растительные масла [3] и их остатки в пищевой промышленности. Также возможно использование гетерогенных добавок, что является довольно распространённой практикой [4].

В работе в качестве объекта исследования был выбран мазут нефти Усинского месторождения с высоким содержанием смолисто-асфальтеновых веществ [5]. В качестве добавок были использованы подсолнечное масло (до 10 % мас.) и прокаленные микросферы зол ТЭЦ (до 10 % мас.) с высоким содержанием гематита [6].

Эксперименты проводились с различными смесями вышеуказанных компонентов при температуре 435 °С в течении 60 мин. Разделение продуктов термического крекинга проводили по стандартной схеме (СТО 1246-2011).

На рис. 1 представлен выход топливных фракций НК-360 °С. Наибольшее увеличение суммарного выхода топливных фракций и в частности бензиновых фракций (НК-200 °С) происходит при крекинге смеси М / ПМ / МС (где М – мазут, ПМ – подсолнечное масло, МС – микросферы зол ТЭЦ).

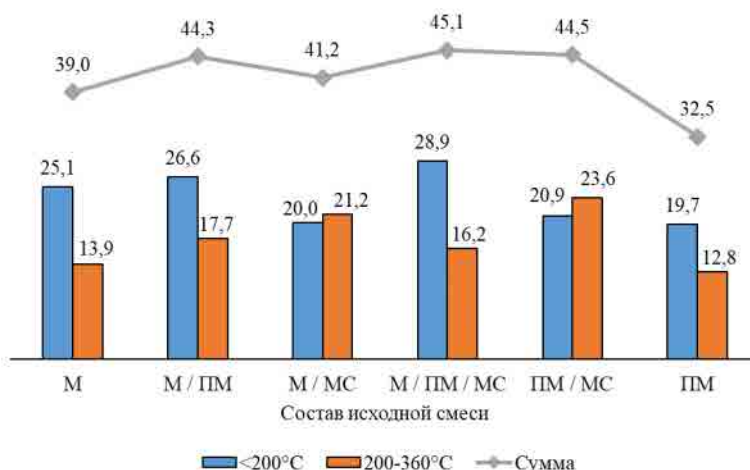


Рисунок 1 – Выход топливных фракций НК-360 °С

На рис. 2 и 3 представлен материальный баланс продуктов термолитиза. Как видно, термолитиз с добавками приводит к снижению выходов газообразных и твёрдых продуктов, наибольшее снижение отмечается при термолитизе смеси М / ПМ / МС.

Для жидких продуктов крекинга при использовании добавок (МС, ПМ), отмечается снижение выхода асфальтенов и повышение выхода смол по сравнению с продуктами крекинга исходного мазута. В процессе крекинга масло, и продукты его распада, могут препятствовать агрегации асфальтенов, а также препятствовать рекомбинации макрорадикалов. Гематит содержащийся в МС также взаимодействуют с сырьём, при этом он восстанавливается до магнетита.

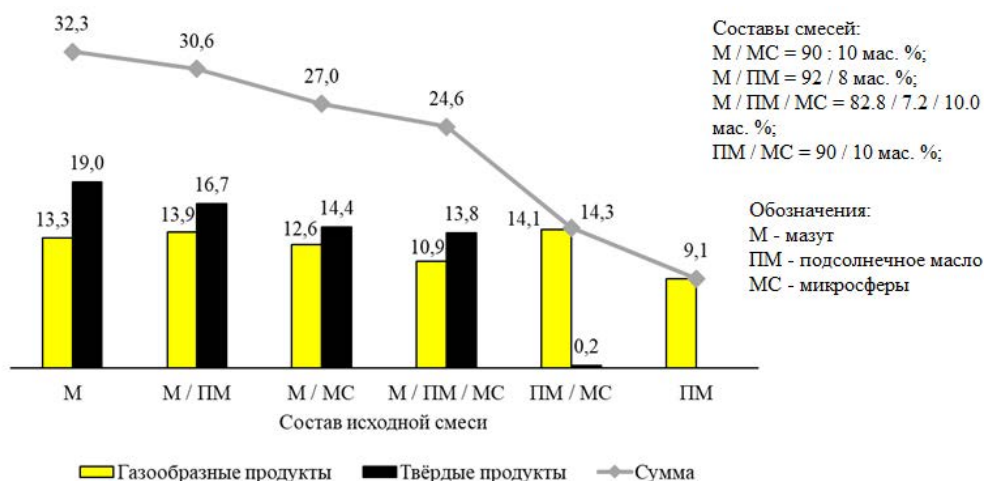


Рисунок 2 – Материальный баланс газообразных и жидких продуктов термоллиза

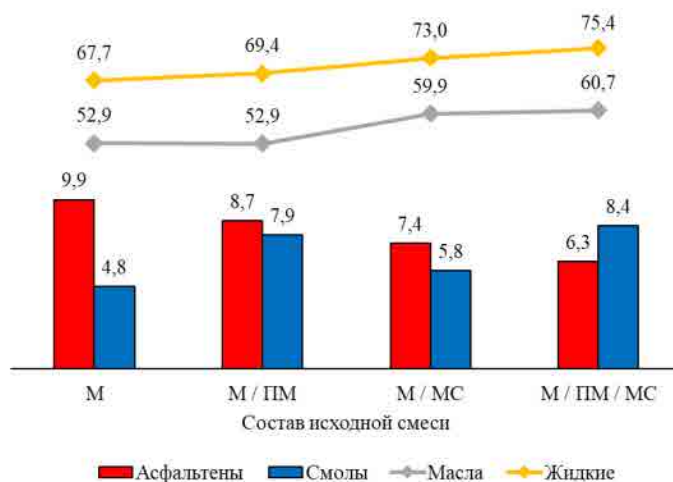


Рисунок 3 – Материальный баланс жидких продуктов термоллиза

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.

Литература

1. Castañeda L. C., Muñoz J. A. D., Ancheyta J. // *Catalysis Today*. 2014. V. 220–222. P. 248.
2. Копытов М. А., Головки А. К., Кирик Н. П., Аншиц А. Г. // *Химия твердого топлива*. 2013. № 2. С. 46.
3. Юсевич А. И., Тимошкина М. А., Грушова Е. И. // *Нефтехимия*. 2010. Т. 50. № 3. С. 241.
4. Головки А. К., Копытов М. А., Шаронова О. М., Кирик Н. П., Аншиц А. Г. // *Катализ в промышленности*. 2015. Т. 15. № 391. С. 65.
5. Бояр С. В., Копытов М. А. // *Башкирский химический журнал*. 2021. Т. 28. № 3. С. 58.
6. Копытов М. А., Бояр С. В., Можайская М. В. // *Нефтехимия*. 2020. Т. 60. № 3. С. 384.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СУШКИ И ТЕРМООБРАБОТКИ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СО-МО-СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Н. А. Жиров¹, С. П. Журавков², Т. В. Петренко¹, А. С. Акимов¹

¹Институт химии нефти СО РАН, Россия, Томск

²Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, Томск

EFFECT OF DRYING AND HEAT TREATMENT CONDITIONS ON THE PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF CO-MO-CONTAINING CATALYTIC SYSTEMS

N. A. Zhironov¹, S. P. Zhuravkov², T. V. Petrenko¹, A. S. Akimov¹

¹IPC SB RAS, Russia, Tomsk

²Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk

e-mail: krigsnu@gmail.com, zhursp@yandex.ru

В настоящее время производство топливных дистиллятов, отвечающих современным стандартам (Класс 5 или ЕВРО-5) в нашей стране обеспечивается в основном (примерно на 70 %), за счёт использования импортных каталитических систем [1–4]. Отсутствие технологий получения конкурентоспособных отечественных катализаторов для процессов облагораживания и переработки углеводородного сырья создает в перспективе угрозу зависимости российской нефтеперерабатывающей отрасли от зарубежного рынка катализаторов [4].

В связи с этим актуальной проблемой является разработка новых методов синтеза конкурентоспособных отечественных каталитических систем, для вторичных процессов переработки нефти и нефтепродуктов (например, гидрокрекинг, гидроочистка, гидроизомеризация).

В современных катализаторах для гидропроцессов чаще всего используют следующие комбинации металлов, нанесенных на пористый носитель: Ni и W, Co и W, Ni и Mo, Co и Mo. В качестве носителя используют широко применяется оксид алюминия (γ -Al₂O₃ модификация). Одним из распространенных методов повышения активности Co(Ni)Mo(W)/ γ -Al₂O₃ композиции является применение новых исходных соединений металлов, являющихся активными элементами. Так особый интерес представляет использование перспективных полиоксомолибдатных соединений – молибденовых синей в качестве предшественников активной фазы на смену традиционному парамолибдату аммония (источник Mo). Так как молибденовые сини фактически не применялись в составе катализаторов для гидропроцессов вопросы касающиеся влияния стадий сушки и термообработки остаются открытыми.

Целью данной работы является изучение влияния условий проведения сушки и термообработки каталитических систем на основе биметаллических комплексов (кобальт- и полиоксомолибдат-содержащих) на их физико-химические свойства.

В качестве исходных компонентов для синтеза Со-Мо-содержащих систем использовали следующие реактивы: гексаакванитрат кобальта (Co(NO₃)₂*6H₂O); дисульфид молибдена (MoS₂), псевдобемит (AlOOH), этиловый спирт. Молибденовую синь (источник Mo) получали по оригинальной методике, описанной в работе [5]. Для приготовления носителя (γ -Al₂O₃) псевдобемит прокачивали на воздухе при 550 °С в течении 4 ч. Каталитические системы готовили с привлечением традиционного метода пропитки по влагоемкости носителя. После пропитки полученные образцы были высушены и прокалены при следующих температурах: 25 °С, 100 °С, 200 °С, 300 °С, 400 °С.

Генезис превращения активной фазы катализаторов на всех стадиях их приготовления контролировали комплексом следующих физических методов исследования: синхронный термический анализ (СТА), ИК-спектроскопия (ИКС), рентгенофазовый анализ (РФА), сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ). СТА был выполнен на приборе СТА-449С (“Netzsch”) на воздухе (скорость потока 20 мл/мин) до температуры 750 °С со скоростью нагрева 10 °С/мин. Для обработки результатов использовали программу “Proteus Analysis”. ИКС регистрировали на Nicolet 5700 фирмы «Thermo Fisher Scientific». РФА проводили на порошковом дифрактометре D8 Advance, оснащенный одномерным детектором Lynx-Eye и К β -фильтром с CuK α -излучением. Съемку осуществляли в интервале углов 5°<2 θ <85°. СЭМ образцов исследовали на

микроскопе JCM-6000 при ускоряющем напряжении 15 кВ. ПЭМ проводили на электронном микроскопе JEM-2010 (JEOL Ltd) при ускоряющем напряжении 200 кВ. Пространственное разрешение прибора составляет 1.4 Å по решетке.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН (проект FWRN-2021-0004), финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.

Литература

1. Leonova K. A., Klimov O. V., Kochubey D. I., Chesalov Yu. A., Gerasimov E. Yu., Prosvirin I. P., Noskov A. S. // *Catalysis Today*. 2014. V. 220–222. P. 327.
2. Pimerzin Al. A., Nikulshin P. A., Mozhaev A. V., Pimerzin A. A., Lyashenko A. I. // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2015. V. 168–169. P. 396.
3. Пимерзин Ал. А., Никульшин П. А., Можяев А. В., Пимерзин А. А. // *Нефтехимия*. 2013. Т. 53. № 4. С. 280.
4. Klimov O. V., Leonova K. A., Koryakina G. I., Gerasimov E. Yu., Prosvirin I. P., Cherepanova S. V., Budukva S. V., Pereyma V. Yu., Dik P. P., Parakhin O. A., Noskov A. S. // *Catalysis Today*. 2014. V. 220–222. P. 66.
5. Akimov A. S., Sviridenko N. N., Morozov M. A., Petrenko T. V., Zhuravkov S. P., Kazantsev S. O., Panin S. V. // *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*. 2019. V. 597. 012015.

**ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНОСТИ ВЫСОКОКРЕМНЕЗЕМНЫХ USY ЦЕОЛИТОВ НА ГИДРОКРЕКИНГ
ВГО НА NiMo/USY+Al₂O₃ КАТАЛИЗАТОРАХ**

И. Г. Данилова¹, П. П. Дик¹, Т. П. Сорокина², М. О. Казаков¹, А. А. Габриенко¹, В. П. Доронин², Е. Е. Князева³,
И. И. Иванова³, О. В. Климов¹, А. С. Носков¹

¹Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Россия, Новосибирск

²Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Россия, Омск

³Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Россия, Москва

**EFFECT OF ACIDITY OF HIGH-SILICA USY ZEOLITES ON CATALYTIC PERFORMANCE OF
NiMo/USY+Al₂O₃ CATALYSTS IN VGO HYDROCRACKING**

I. G. Danilova¹, P. P. Dik¹, T. P. Sorokina², M. O. Kazakov¹, A. A. Gabrienko¹, V. P. Doronin², E. E. Knyazeva³,
I. I. Ivanova³, O. V. Klimov¹, A. S. Noskov¹

¹Boreskov Institute of Catalysis, Russia, Novosibirsk

²Center of New Chemical Technologies BIC, Russia, Omsk

³Chemistry Department of Moscow State University, Russia, Moscow

e-mail: danig@catalysis.ru

Приоритетным каталитическим процессом для увеличения производства дизельного топлива и авиационного керосина (среднедистиллятной фракции (СДФ)) является гидрокрекинг тяжелого нефтяного сырья – вакуумного газойля (ВГО). Наряду с прямогонным ВГО процесс гидрокрекинга позволяет вовлекать в производство СДФ тяжелые нефтяные фракции вторичного происхождения. Катализаторы гидрокрекинга являются бифункциональными системами, где нанесенный Ni-Mo(W)-S компонент выполняет гидрирующую и обессеривающую функцию, а кислотный компонент отвечает за изомеризацию и крекинг высокомолекулярных углеводородов. Ультростабильные USY цеолиты в H- или H-P3Э- форме широко используются в гидрокрекинге ВГО вследствие высокой активности, однако чрезмерное присутствие сильных Бренstedовских кислотных центров (БКЦ), решеточных Si-O(H)-Al групп, может способствовать перекрекингу средних дистиллятов и избыточному выходу легких фракций – бензина и C₁-C₄ газов. Важным этапом разработки катализаторов гидрокрекинга ВГО является изучение влияния кислотности цеолитов на селективность NiMo катализаторов на их основе по средним дистиллятам.

Для варьирования концентрации и типов БКЦ были синтезированы две серии USY цеолитов с близким решеточным модулем (Si/Al~13-16): микро-мезопористые цеолиты [1]; и цеолиты в H-P3Э- форме с содержанием P3Э₂O₃ = 0,35–3,32 % мас. [2]. Коммерческий цеолит CBV-720 (Zeolist) использовали в качестве образца сравнения. Концентрация и распределение кислотных центров по силе были изучены комплексом методов: ИКС молекул-зондов (СО и пиридина), ТПД NH₃ и ¹H MAS ЯМР. Силу БКЦ оценивали методом водородных связей на основе изменения величины красного смещения полосы поглощения валентных колебаний OH-групп после низкотемпературной адсорбции СО ($\Delta\nu_{\text{OH}}^{\text{OH}\dots\text{CO}}$). Чем больше величина сдвига, тем сильнее БКЦ. Концентрацию решеточных и вне решеточных атомов алюминия оценивали методами ²⁷Al MAS ЯМР, ²⁹Si MAS ЯМР и АЭС-ИСП.

Атомы алюминия, встроенные в решетку высококремнеземных dealюминированных цеолитов USY, образуют несколько типов сильных решеточных БКЦ (Si-O(H)-Al групп), в зависимости от их расположения в полостях цеолита (в большой (ν_{OH} 3630 см⁻¹), малой полостях (ν_{OH} 3570 см⁻¹) или гексагональных призмах). Особенностью изучаемых цеолитов является формирование более сильных решеточных БКЦ: Si-O(H)-Al групп, поляризованных вне решеточными ионами или кластерами (ν_{OH} 3600 и 3550 см⁻¹). Обнаружено, что вне решеточные атомы алюминия, доля которых составляет 40–85 % от всех атомов алюминия в исследованных цеолитах (в зависимости от способа синтеза), определяют формирование нескольких типов вне решеточных OH-групп. Для получения микро-мезопористых образцов использовали процесс рекристаллизации (постобработки коммерческого цеолита), который сопровождался разрушением части решеточных Si-O(H)-Al групп и формированием дополнительных вне решеточных центров. Наибольший вклад в добавочную Бренstedовскую кислотность вносят силанольные группы, находящиеся в непосредственной близости от ЛКЦ (Si-O(H)...Al³⁺ группы, ν_{OH} 3738 см⁻¹), расположенные на внешней поверхности кристаллитов или в мезопорах. Их концентрация растет с увеличением объема мезопор. Модифицирование цеолитов P3Э элементами приводит к их ионному обмену в первую с наиболее сильными решеточными БКЦ, поляризованными вне решеточными кластерами. В больших полостях при этом формируются новые вне решеточные БКЦ, представляющие собой мостиковые P3Э-O(H)-Al

группы ($\nu_{\text{OH}} 3690\text{--}3695 \text{ см}^{-1}$), концентрация которых растет с увеличением содержания РЗЭ в образцах. Найдено, что БКЦ, связанные с атомами алюминия в каркасе цеолита ($\Delta\nu^{\text{O-H}\dots\text{CO}} 340\text{--}410 \text{ см}^{-1}$), являются более сильными по сравнению с БКЦ, сформированными вне решеточными атомами алюминия ($\Delta\nu^{\text{O-H}\dots\text{CO}} 200\text{--}290 \text{ см}^{-1}$).

Для приготовления катализаторов цеолитный порошок формовали со связующим (псевдобемитом) с содержанием 30 % цеолита. Показано, что кислотность сформованных NiMo/Al₂O₃+USY катализаторов определяется кислотностью цеолита, а NiMoS гидрирующий компонент при выбранном способе нанесения закрепляется преимущественно на центрах связующего (Al₂O₃), имеет близкий состав и морфологию и не зависит от свойств исходных цеолитов [3]. Т.о., каталитические свойства исследуемых систем определяются главным образом кислотностью входящих в их состав цеолитов.

Катализаторы были испытаны в гидрокрекинге смесового сырья, содержащего прямогонный ВГО (69 % мас.) и вакуумные дистилляты вторичного происхождения. Испытания проводили при 390–410 °С, 160 атм. и соотношении H₂/сырье 1500 нл/л в однопроходном режиме с пакетной последовательной загрузкой катализаторов [1]: верхний слой – NiMo/Al₂O₃ катализатор гидроочистки; средний слой – NiW/ААС-Al₂O₃, катализатор гидрокрекинга с аморфным алюмосиликатом; нижний слой – NiMo/USY-Al₂O₃, цеолитсодержащий катализатор гидрокрекинга. Проведенные каталитические исследования позволили установить, что селективность по СДФ определяется оптимальным отношением между концентрациями сильных решеточных и более слабых вне решеточных БКЦ используемых цеолитов (рис. 1). Уменьшение плотности сильных решеточных БКЦ приводит к подавлению реакций избыточного крекинга с выходом побочных продуктов – бензина и C₁-C₄ углеводородов, в то время как формирование дополнительных вне решеточных БКЦ в цеолитах способствует сохранению суммарной концентрации БКЦ и предотвращает падение активности катализаторов. Показано, что отмывка цеолита винной кислотой от части вне решеточных БКЦ резко уменьшает селективность по СДФ.

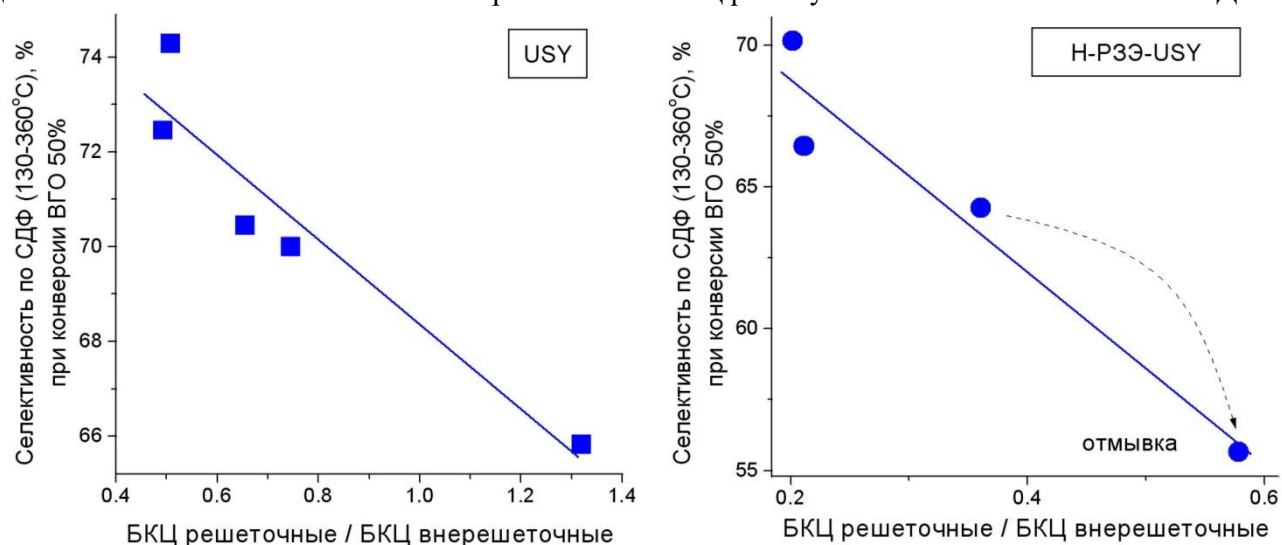


Рисунок 1 – Селективность NiMo/USY+Al₂O₃ катализаторов по СДФ при конверсии ВГО 50 % в зависимости от соотношения типов сильных БКЦ в используемых цеолитах

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России в рамках бюджетного проекта Института катализа СО РАН № ББФ АААА-А21-121011890074-4.

Литература

1. Kazakov M. O., Nadeina K. A., Danilova I. G., Dik P. P., Klimov O. V., Pereyma V. Yu., Gerasimov E. Yu., Dobryakova I. V., Knyazeva E. E., Ivanova I. I., Noskov A. S. // Catal. Today. 2018. V. 305. P. 117.
2. Danilova I. G., Dik P. P., Sorokina T. P., Gabrienko A. A., Kazakov M. O., Paukshtis E. A., Doronin V. P., Klimov O. V., Noskov A. S. // Microporous Mesoporous Mater. 2022. V. 329. 111547.
3. Kazakov M. O., Nadeina K. A., Danilova I. G., Dik P. P., Klimov O. V., Pereyma V. Yu., Paukshtis E. A., Golubev I. S., Prosvirin I. P., Gerasimov E. Yu., Dobryakova I. V., Knyazeva E. E., Ivanova I. I., Noskov A. S. // Catal. Today. 2019. V. 329. P. 108.

ВЛИЯНИЕ ПРИСУТСТВИЯ ВОДНОЙ ФАЗЫ В ДИЗЕЛЬНОЙ ФРАКЦИИ НА АКТИВНОСТЬ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРООЧИСТКИ

Е. С. Быкова, К. А. Надеина, О. В. Климов, А. С. Носков, Е. Ю. Герасимов
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Россия, Новосибирск

EFFECT OF THE PRESENCE OF THE WATER PHASE IN THE DIESEL FRACTION ON THE ACTIVITY OF HYDROTREATING CATALYSTS

E. S. Bykova, K. A. Nadeina, O. V. Klimov, A. S. Noskov, E. Yu. Gerasimov
Boreskov Institute of Catalysis, Russia, Novosibirsk
e-mail: bykova.e@catalysis.ru

В настоящее время существует тенденция по вовлечению в процессы нефтепереработки сырья вторичного происхождения, в том числе получаемого при переработке пластмасс, таких как термолизные масла. Благодаря наличию в таком сырье углеводородов, одним из возможных вариантов его переработки и получения полезного продукта является добавление этого сырья в качестве компонента дизельных фракций, подвергаемых гидроочистке. Однако, одной из особенностей таких фракций вторичного происхождения является присутствие в них водной фазы, ограничивающее возможность вовлечения этих фракций в процесс гидроочистки. Известно, что в дизельной фракции, поступающей на установку гидроочистки, доля воды не должна превышать 0,02–0,03 % мас. Превышение концентрации воды в сырье оказывает негативное влияние на прочность, активность и срок службы катализатора гидроочистки, приводит к коррозии оборудования установки гидроочистки и нарушает нормальный режим стабилизационной колонны [1].

В мировой практике для гидроочистки дизельных фракций используются $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторы гидроочистки. Активным компонентом таких катализаторов являются небольшие кристаллиты MoS_2 , представляющие собой короткие слоистые упаковки, связанные сульфидными мостиками с атомами промотора Co , которые принято называть CoMoS фазой [2]. В качестве носителя используют оксид алюминия. В литературе представлены работы, показывающие, что присутствие воды в гидроочищаемом сырье приводит к дезактивации катализаторов [3], но нет структурированных данных о том, что происходит с CoMoS фазой, при какой доле воды в сырье начинается дезактивация и существует ли предел, после которого катализатор не может восстановить активность при прекращении подачи сырья с водой. Это и являлось целью данной работы.

В настоящей работе был использован коммерческий катализатор $\text{CoMoP}/\text{Al}_2\text{O}_3$ в виде гранул в поперечном сечении в виде трилистника размером 1,2 мм с массовой долей активных компонентов: 13,7 % мас. Mo , 4,2 % мас. Co и 1,3 % мас. P . Катализатор был предварительно сульфидирован, а затем испытан в гидроочистке прямогонного дизельного топлива с содержанием серы 3100 ppm, азота 50 ppm при следующих условиях: $P = 40$ атм, $T = 340$ °C, отношение $\text{H}_2/\text{сырье} = 400$ Нл/л, $\text{ОСПС} = 2,5$ ч⁻¹. Всего было проведено 4 испытания, в трех из которых в реактор помимо дизельного топлива подавался небольшой объем дистиллированной воды, составляющий 5 % от объема подаваемого сырья (табл. 1). Об активности катализатора судили по содержанию серы и азота в жидких продуктах реакции (рис. 1).

Таблица 1 – Характеристика испытаний катализатора

№ исп.	$\Sigma t_{\text{исп}}$, ч	Момент подачи воды	Цель испытания
1	46	0	Эксперимент сравнения
2	46	После выхода на стационарный режим и до конца эксперимента	Оценить степень дезактивации катализатора водой
3	8	После выхода на стационарный режим и в течение 4 ч	Получить образец в первые часы дезактивации катализатора
4	120	После выхода на стационарный режим и в течение 32 ч	Оценить возможность катализатора восстанавливать активность после контакта с водой

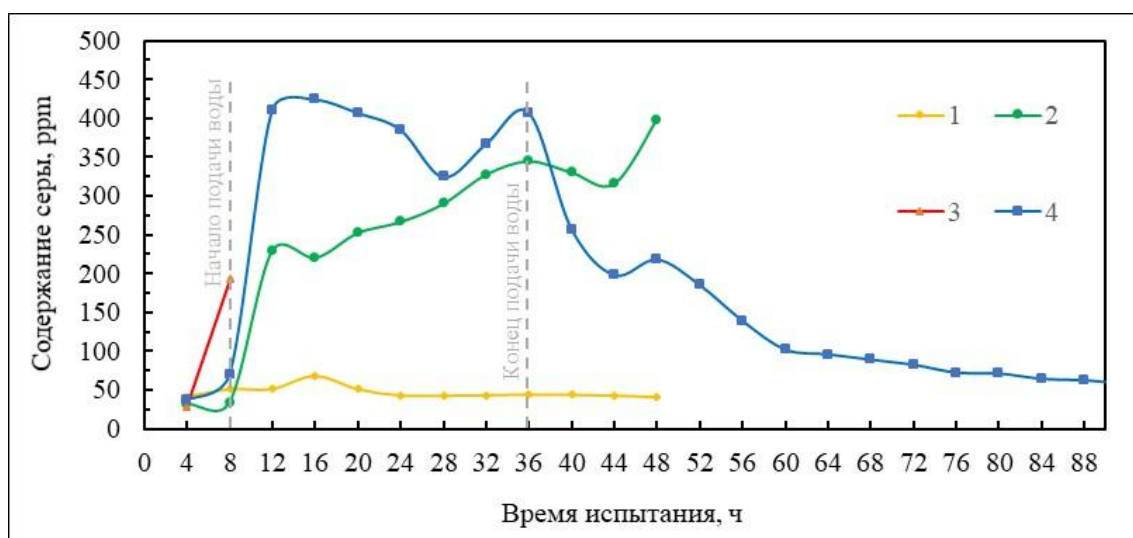


Рисунок 1 – Диаграмма изменения содержания серы в жидких пробах после реакции

Испытание 1 без добавления воды показало, что катализатор стабилен и сохраняет свою активность на протяжении всего времени протекания процесса. Испытание 2 показало, что при подаче воды в реактор активность катализатора моментально снижается и продолжает падать на протяжении всего испытания. Испытание 3 подтвердило результаты второго испытания и показало аналогичное падение активности при контакте катализатора с водой. Испытание 4 продемонстрировало, что при контакте катализатора с водой на протяжении 28 часов, что соответствует 33 мл прокачанной через реактор воды, он способен восстановить свою активность после прекращения подачи воды практически до исходного значения. Гидродеазотирующая активность катализатора снижалась во всех 4 испытаниях.

На снимках сканирующей электронной микроскопии (рис. 2) в катализаторе, не подвергавшемся воздействию воды, наблюдаются более крупные агломерированные частицы сульфида молибдена. Распределение кобальта, наоборот, более равномерно в катализаторе, подвергавшемся воздействию воды в течение 38 часов. Уменьшение агломератов сульфидных частиц вероятно вызвано снижением концентрации атомов металлов и серы в связи с их вымыванием с поверхности в процессе протекания реакции. Очевидно, что снижение активности катализатора при взаимодействии с водой связано с перестройкой сульфидных частиц на его поверхности.

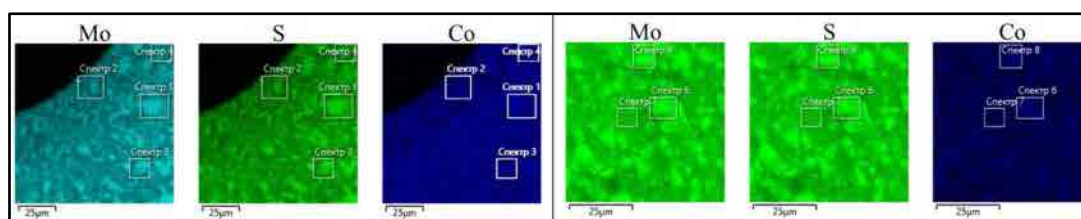


Рисунок 2 – Снимки СЭМ для катализатора К 2, обработанного водой (слева), и катализатора К 1, не обработанного водой (справа)

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-13-20013, <https://rscf.ru/project/22-13-20013/> и при поддержке Новосибирской области по соглашению 0000005406995998225120222 / № p-5.

Исследование сульфидных катализаторов методом СЭМ выполнено в рамках бюджетного проекта АААА-А21-121011890074-4 для Института катализа СО РАН.

Литература

1. ИТС 30-2017 Переработка нефти. Москва: Бюро НДТ, 2017. 643 с.
2. Lauritsen J. V., Kibsgaard J., Olesen G. H., Moses P. G., Hinnemann B., Helveg S., Nørskov J. K., Clausen B. S., Topsøe H., Lægsgaard E., Besenbacher F. // Journal of Catalysis. 2007. V. 249. No. 2. P. 220.
3. Furimsky E. // Applied Catalysis A: General. 2000. V. 199. No. 2. P. 147.

ВОВЛЕЧЕНИЕ КАМЕННОГО УГЛЯ В ПРОИЗВОДСТВО УГЛЕРОДНЫХ СВЯЗУЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ

В. А. Сафин^{1,2}, П. Н. Кузнецов^{1,2}, С. С. Косицына¹, Ф. А. Бурюкин¹

¹ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет», Россия, Красноярск

²Институт химии и химической технологии СО РАН, Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр СО РАН», Россия, Красноярск

INVOLVEMENT OF BITUMINOUS COAL TO THE PRODUCTION OF CARBON BINDERS

V. A. Safin^{1,2}, P. N. Kuznetsov^{1,2}, S. S. Kositsyna¹, F. A. Buryukin¹

¹SibFU, Russia, Krasnoyarsk

²ICCT SB RAS, Russia, Krasnoyarsk

e-mail: vsafin@sfu-kras.ru

Углеродные связующие материалы (пеки) широко используются при получении широкого перечня востребованных углеродных изделий, таких как графитированные электроды, конструкционные графиты, аноды электролизеров для выплавки цветных металлов и т.п. [1, 2]. Потребность в связующих пеках обеспечивается, в основном, за счет переработки каменноугольной смолы (КУС) и тяжелых нефтяных остатков. Однако в связи с переходом промышленности на более экологичные и ресурсосберегающие технологии, производство каменноугольной смолы ежегодно уменьшается, а нефтяные остатки активно вовлекаются во вторичные процессы нефтепереработки, направленные на получения топливных фракций. Это ведет к недостатку исходного сырья для получения углеродных связующих материалов. Возможным выходом является разработка нетрадиционных процессов, позволяющих вовлекать в производство пеков альтернативное сырье, такое как каменный уголь. В соответствии с современными воззрениями, угольное вещество состоит из полиароматических веществ с высокой степенью конденсированности ароматических ядер [3]. Т.е. по составу уголь сходен с каменноугольной смолой, состоящей преимущественно из производных нафталина, антрацена и пирена, а также с тяжелыми нефтяными остатками термических и термокаталитических процессов, вмещающими до 70 % полиароматических соединений.

Цель данной работы – изучение процесса получения связующих пеков совместной термообработкой коксохимического и нефтяного сырья с добавлением каменного угля средней стадии метаморфизма.

В качестве исходных материалов для получения пека использовали спекающийся каменный уголь марки 1ГЖ, который в количестве 15–33 % мас. после измельчения до крупности не более 0,2 мм смешивали с каменноугольной смолой коксования и коммерчески доступным сырьем для получения техуглерода марки «А» (СТУ), которое состояло, преимущественно, из тяжелого газойля каталитического крекинга. Показатели качества и элементный состав исходных компонентов показаны в табл. 1.

Таблица 1 – Состав и показатели качества угля, каменноугольной смолы и сырья для техуглерода марки «А»

Образец	Показатели качества			Элементный состав, % на органическую массу			
	A ^d , % мас.	W ^a , % мас.	Плотность при 20 °С, кг/м ³	С	Н	N+S	О
Уголь	3,0	1,2	-	86,6	5,8	1,6	6,0
Смола каменно- угольная	0,1	1,7	1186	91,8	5,2	1,6	1,4
Сырье для техуглерода	0,03	следы	1038	90,9	8,6	0,6	0,2

Процесс пекования проводили при температурах 380–420 °С как при автогенном давлении, так и с постоянным отводом парогазовых продуктов, которые образовывались в результате термического воздействия.

Полученные пекоподобные продукты анализировали. Определяли основные показатели качества в соответствии с актуальными методиками: ISO 5940-2:2007 (Определение температуры размягчения), ISO 6998: 1997 (Определение коксового числа), ISO 6376:1980 (Определение содержания веществ нерастворимых в толуоле), ISO 6791:1981 (Определение содержания веществ нерастворимых в хинолине). Для полуколичественной оценки структурно-группового состава пекоподобных продуктов использовали ИК-спектроскопию. Таблетки готовили в виде 5 % смесей с бромистым калием с последующим прессованием под вакуумом.

Пекоподобные продукты представляли собой при комнатной температуре твердую массу с характерным блеском на изломе. Их выход составлял от 56 до 72 % мас., в зависимости от условий проведения процесса. Основные характеристики представлены в табл. 2.

Таблица 2 – Основные свойства пекоподобных продуктов

Условия получения пекоподобного продукта	Коксовое число, % мас.	Температура размягчения по Меттлер, °С	Нерастворимые в толуоле, % мас. (α – фракция)	Нерастворимые в хинолине, % мас. (α_1 – фракция)
Уголь:КУС:СТУ – 33,3 %:33,3 %:33,3 %; Р – 12 атм., Т – 390 °С	36,6	102	29,3	5,7
Уголь:КУС:СТУ – 33,3 %:33,3 %:33,3 %; Р – 12 атм., Т – 450 °С	47,7	140	36,5	11,2
Уголь:КУС:СТУ – 15 %:37,5 %:37,5 %; Р – 1 атм., Т – 390 °С	51,9	105	37,7	3,1

Можно утверждать, что полученные пекоподобные продукты по ряду показателей соответствуют традиционному каменноугольному пеку. Обращает на себя внимание высокое содержание толуолнерастворимых веществ, которые отвечают за связующие свойства пеков.

Полуколичественную обработку ИК-спектров проводили методом базовой линии. Построение базовой линии проводилось по локальным минимумам, которые регистрируются при определенной длине волны и являются характеристическими для всех ИК-спектров углеродистых материалов. По данным ИК-спектроскопии все пекоподобные продукты, для которых зафиксирован наибольший коксовый остаток, отличаются наиболее высокой степенью ароматичности. Наблюдается достаточно тесная связь между данными величинами.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии и химической технологии СО РАН (проект 0287-2021-0014) с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КИЦ СО РАН и Сибирского Федерального университета при финансовой поддержке РФФИ (грант № 19-53-44001) и в Институте химии и химической технологии Академии наук Монголии при финансовой поддержке фонда науки и технологии Монголии (грант № ШУГХ/ОХУ/-2019/13).

Литература

1. Watanabe F., Korai Y., Mochida I., Nishimura Y. // Carbon. 2000. V. 38. P. 741.
2. Kim B. H., Kim J. H., Kim J. G. // J. Ind. Eng. Chem. 2016. V. 41. P. 1.
3. Mathews J. P., Chaffee A. L. // Fuel. 2012. V. 96. P. 118.

ПОЛУЧЕНИЕ ОЛЕФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ ПРОПАНА НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

А. А. Восмери́ков, Л. Н. Восмери́кова
Институт химии нефти СО РАН, Россия, Томск

PRODUCTION OF OLEFINIC HYDROCARBONS FROM PROPANE ON MODIFIED ZEOLITE CATALYSTS

A. A. Vosmerikov, L. N. Vosmerikova
IPC SB RAS, Russia, Tomsk
e-mail: antonvosmerikov@gmail.com

Низшие олефины, такие как этилен и пропилен, являются ценным сырьем в нефтехимической промышленности для производства широкого спектра химических веществ, включая полимеры, оксигенаты и важные химические промежуточные соединения [1]. Текущее производство низших олефинов недостаточно для удовлетворения растущих потребностей рынка. Для дегидрирования нормальных парафиновых углеводородов применяются катализаторы различной природы и состава. Механизм действия катализатора дегидрирования состоит из следующих стадий: адсорбция углеводорода на координационно-ненасыщенном центре; разрыв С–Н-связи, в результате чего возникает связь с поверхностью катализатора; образование ненасыщенного углеводорода с десорбцией с поверхности катализатора. Многие цеолиты могут быть использованы в качестве катализаторов дегидрирования низших алканов, но наиболее эффективным является цеолит типа ZSM-5, применение которого приводит к более высокому образованию легких олефинов, благодаря его структуре, кислотным свойствам и высокой термической стабильности [2–4]. Настоящая работа направлена на получение эффективных катализаторов на основе цеолита типа ZSM-5 путем добавки активных металлических компонентов и исследование их каталитических свойств в процессе превращения пропана в олефиновые углеводороды.

Для проведения исследований в условиях гидротермального синтеза был получен высококремнеземный цеолита типа ZSM-5 с силикатным модулем 100 и на его основе методом пропитки приготовлены катализаторы, содержащие цирконий, магний и марганец. Концентрация промотирующих добавок в цеолите составляла 4,0 % мас. (в пересчете на оксид металла).

Каталитические испытания образцов осуществляли на стендовой установке проточного типа при атмосферном давлении, объемной скорости подачи сырья 500 ч^{-1} и с варьированием температуры реакции от 500 до 650 °С. Продукты реакции анализировали методом ГЖХ с использованием хроматографа «Хроматэк-Кристалл 5000.2».

Результаты исследований каталитических свойств цеолитных катализаторов представлены в табл. 1, из данных которой видно, что на немодифицированном образце при температуре реакции 650 °С конверсия пропана достигает 95 %, выход олефиновых углеводородов составляет 12,8 %, а селективность образования ароматических углеводородов – 34,9 %. Основными жидкими продуктами превращения пропана на этом катализаторе являются бензол, толуол, этилбензол и изомеры ксилола, а также более высокомолекулярные ароматические соединения, включая нафталин, метил- и диметилнафталины. Введение в состав цеолита циркония приводит к снижению общей активности катализатора и увеличению селективности образования олефиновых углеводородов. Так, при температуре реакции 650 °С степень превращения пропана составляет 78 %, а выход олефиновых углеводородов – 22,7 %, что на ~10 % больше, чем на немодифицированном образце при этих же условиях реакции. При этом селективность образования ароматических углеводородов заметно снижается. Наибольшей активностью и селективностью в отношении образования олефиновых углеводородов из пропана обладает цеолит, модифицированный магнием. Выход олефиновых углеводородов на нем увеличивается до 26,1 % при температуре 650 °С при значительном снижении образования ароматических углеводородов. Это свидетельствует об уменьшении вклада в протекание процесса реакций перераспределения водорода, которые идут с участием брэнстедовских кислотных центров цеолита.

Таблица 1 – Показатели процесса превращения пропана на цеолитных катализаторах

Добавка к цеолиту	Т, °С	Х, %	У, %	Селективность, % мас.						
				H ₂	Алканы C ₁ -C ₂	Этилен	Пропилен	Алкены C ₄	Алканы C ₄ -C ₅	Арены
Без добавки	500	26	6,3	1,0	51,8	8,7	10,7	4,5	19,9	3,4
	550	51	13,6	1,8	61,5	12,0	10,8	3,7	5,2	5,1
	600	86	14,9	2,0	47,1	10,4	5,7	1,4	0,5	33,0
	650	95	12,8	3,0	48,6	9,9	3,1	0,4	0,1	34,9
ZrO ₂	500	28	5,7	3,7	53,5	7,3	9,0	3,7	20,8	2,1
	550	52	13,1	2,0	64,2	11,4	10,2	3,4	5,0	3,8
	600	68	16,0	2,9	60,7	14,0	7,8	1,8	0,7	12,1
	650	78	22,7	3,1	46,0	19,2	8,7	1,4	0,3	21,3
MgO	500	12	5,4	1,3	35,4	17,9	20,6	8,0	14,2	2,7
	550	30	13,4	1,9	45,0	19,9	18,9	6,5	5,2	2,6
	600	53	22,6	2,4	50,7	22,5	15,8	3,9	1,3	3,4
	650	79	26,1	2,9	56,0	21,2	10,1	1,6	0,2	8,1
MnO ₂	500	14	5,3	1,5	43,1	15,6	16,5	6,2	13,3	2,7
	550	32	11,2	2,9	52,4	17,1	13,6	4,1	3,9	5,9
	600	60	16,2	3,9	60,4	16,1	9,2	1,7	0,6	8,4
	650	78	18,6	3,5	60,0	15,7	7,6	0,8	0,1	12,5

Примечание: Т – температура реакции; Х – конверсия; У – выход олефинов C₂-C₄

Образец, содержащий марганец, незначительно отличается по общей активности от образца, приготовленного с магнием, но уступает ему по дегидрирующей способности. Для всех модифицированных образцов с ростом температуры процесса наблюдается увеличение степени превращения пропана и выхода олефиновых углеводородов (табл. 1).

Таким образом, проведенные исследования показали, что модифицирование цеолита ZSM-5 выбранными металлами снижает его общую активность и увеличивает селективность по низшим олефинам. С учетом всех рассматриваемых факторов наиболее эффективным катализатором среди исследованных образцов является цеолит, модифицированный магнием.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.

Литература

1. Loiland J., Zhao Z., Patel A., Hazin P. // Ind Eng Chem Res. 2019. V. 58. No. 6. P. 2170.
2. Rahimi N., Karimzadeh R. // Appl. Catal. A: Gen. 2011. V. 396. No. 1–2. P. 1.
3. Gao X. H., Tang Z. C., Lu G. X. Cao G. Z., Li D., Tan Z. G. // Solid State Sci. 2010. V. 12. No. 7. P. 1278.
4. Vafi L., Karimzadeh R. // J. Nat. Gas. Sci. Eng. 2015. V. 27. P. 751.

ВЛИЯНИЕ χ - Al_2O_3 НА ФОРМИРОВАНИЕ АКТИВНОГО КОМПОНЕНТА И АКТИВНОСТЬ $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРООЧИСТКИ

Ю. В. Ватутина, К. А. Надеина, В. В. Данилевич, К. И. Шефер, О. В. Климов, А. С. Носков
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Россия, Новосибирск

INFLUENCE OF χ - Al_2O_3 ON THE ACTIVE COMPONENT FORMATION AND THE ACTIVITY OF $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ HYDROTREATING CATALYSTS

Yu. V. Vatutina, K. A. Nadeina, V. V. Danilevich, K. I. Shefer, O. V. Klimov, A. S. Noskov
Boreskov Institute of Catalysis, Russia, Novosibirsk
e-mail: yuliy.vatutina@yandex.ru

В современных нанесённых NiMo-катализаторах гидроочистки вакуумного газойля в качестве носителей используют γ - Al_2O_3 , предшественником которого является псевдобемит. Среди методов приготовления псевдобемита выделяют алкоголятный синтез [1], переосаждение [2], метод гидротермальной обработки суспензии, содержащей ЦТА-продукт. Последний метод среди перечисленных является более экологически безопасным ввиду меньшего количества стоков [3]. В данном методе для приготовления суспензии используют ЦТА-продукт, полученный путём импульсного нагрева гиббсита. Качество получаемого продукта зависит от размера частиц исходного гиббсита, температуры и скорости импульсного нагрева [4]. В некоторых случаях после стадии импульсного нагрева часть гиббсита может переходить в χ - Al_2O_3 фаза. Как известно, χ - Al_2O_3 далее на стадии термообработки переходит в κ - Al_2O_3 , а не в γ - Al_2O_3 . Однако, в настоящее время данных о влиянии χ - Al_2O_3 фазы на активность катализаторов гидроочистки не приведено в литературе.

В данной работе для получения псевдобемита были использованы два промышленных образца ЦТА – № 1 и № 2, полученные от разных поставщиков. По результатам РФА на дифрактограмме образца № 1 был отмечен максимум на 42° по 2θ , характерный для χ - Al_2O_3 (Рис. 1-а). На дифрактограмме образца № 2 упомянутый максимум не наблюдался. С использованием полученного ЦТА был приготовлен псевдобемит по методике, представленной в работе [3] – ПБ-1 и ПБ-2. По результатам РФА на дифрактограммах образцов ПБ-1 и ПБ-2, помимо максимума на 42° по 2θ в образце ПБ-1, были получены максимумы, относящиеся к псевдобемиту (Рис. 1-б). При этом доля псевдобемита составила 65 %.

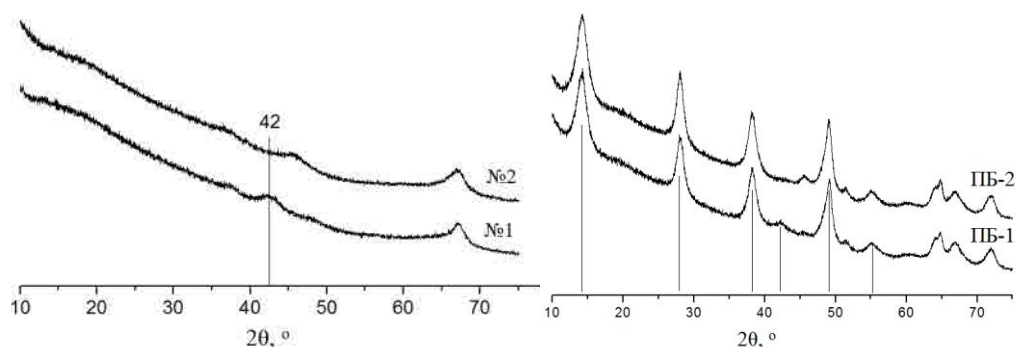


Рисунок 1 – Дифрактограммы РФА для образцов ЦТА №1 и №2 (слева) и для образцов псевдобемитов ПБ-1 и ПБ-2 (справа)

Далее на основе ПБ-1 и ПБ-2 были приготовлены гранулированные носители путём экструзии пластичной пасты (пластификатор – NH_3 водн.) через фильеру в форме трилистника с диаметром описанной окружности $1,3 \pm 0,1$ мм. Далее экструдаты сушили при 110°C . Для формирования γ - Al_2O_3 экструдаты прокаливали при 550°C в течение 3 часов в токе воздуха. Образец носителя, полученный из ПБ-1, здесь и далее обозначен, как Н-1, из ПБ-2 – Н-2.

Далее образцы Н-1 и Н-2 использовали для приготовления $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов по методике, приведённой в работе [5]. Таким образом, в ходе работы были получены два образца катализаторов — $\text{NiMo}/\text{H-1}$ и $\text{NiMo}/\text{H-2}$ с содержанием молибдена $14,2 \pm 0,1$ % мас., никеля – $3,4 \pm 0,1$ % мас. и фосфора – $2,3 \pm 0,1$ % мас.

Для определения влияния χ -Al₂O₃ на каталитические свойства NiMo/H-1 и NiMo/H-2 тестировали в условиях гидроочистки прямогонного вакуумного газойля при следующих условиях процесса: $p = 5,0$ МПа, $H_2/\text{сырьё} = 625$, $ОСПС = 0,65$ ч⁻¹, $T = 340$ °С, 350 °С, 360 °С.

По результатам тестирования обнаружено, что образец катализатора, содержащий χ -Al₂O₃ является менее активным в реакциях гидрообессеривания при всех температурах процесса (Табл. 1). При этом значительных отличий в реакциях гидродеазотирования не было отмечено. Для выяснения причин влияния фазового состава оксида алюминия на активность в реакциях гидрообессеривания катализаторы исследованы методами ПЭМВР, РФЭС, УФ и КР-спектроскопии и др. В результате было установлено прямое влияние χ -Al₂O₃ в составе алюмооксидного носителя на формирование предшественника активной фазы и непосредственно сульфидного активного компонента. По результатам работы можно сделать однозначный вывод о негативном влиянии присутствия χ -Al₂O₃ в NiMo/Al₂O₃ катализаторах.

Таблица 1 – Результаты тестирования катализаторов

Образец катализатора	Температура процесса, °С	Остаточное содержание серы*, ppm	Остаточное содержание азота*, ppm
NiMo/H-1	340	1036±72	558±39
	350	699±49	528±37
	360	389±27	412±29
NiMo/H-2	340	950±67	671±47
	350	608±43	582±41
	360	306±21	411±29

Примечание: * измеряли на приборе TE Instruments XPLOERER путём окислительного сгорания пробы. Остаточное содержание серы определяли с использованием метода ультрафиолетовой флуоресценции по стандарту ISO 20846:2004. Остаточное содержание азота определяли с использованием хемиллюминесцентного обнаружения по стандарту ASTM D4629. Погрешность измерений не более 7 %.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 22-13-20013) и Новосибирской области (соглашение № р-5 от 06.04.2022). Тестирование и исследование сульфидных катализаторов выполнено при поддержке Минобрнауки России в рамках бюджетного проекта Института катализа СО РАН № ББФ АААА-А21-121011890074-4.

Литература

1. Stiles A. B. Catalyst Support and Supported Catalysts: Theoretical and Applied Concepts. Boston : Butterworths, 1987. 270 p.
2. Ivanova A. S. // Kinet. Catal . 2012. V. 53 No. 4. P. 425.
3. Danilevich V. V., Klimov O. V., Nadeina K. A., Gerasimov E. Yu., Cherepanova S. V., Vatutina Yu. V., Noskov A. S. // Superlattices and Microstructures. 2018. V. 120. P. 148
4. Gan B. K., Madsen I. C., Hockridge J. G. // Journal of Applied Crystallography. 2009. V. 42. P. 697.
5. Vatutina Y. V., Klimov O. V., Stolyarova E. A., Nadeina K. A., Danilova I. G., Chesalov Y. A., Gerasimov E. Y., Prosvirin I. P., Noskov A. S. // Catalysis Today. 2019. V. 329. P. 13.

ПОЛУЧЕНИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С НЕФТЯНЫМИ ПОРФИРИНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ

Н. А. Миронов, Д. И. Тазеев, Д. В. Милордов, Э. Г. Тазеева, С. Г. Якубова, М. Р. Якубов
Институт органической и физической химии им А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН, Россия, Казань

PREPARATION AND CATALYTIC ACTIVITY OF TRANSITION METAL COMPLEXES WITH PETROLEUM PORPHYRIN LIGANDS

N. A. Mironov, D. I. Tazeev, D. V. Milordov, E. G. Tazeeva, S. G. Yakubova, M. R. Yakubov
A.E. Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry - Subdivision of FIC KazanSC of RAS, Russia, Kazan
e-mail: n_mir@mail.ru

Разработка эффективных методов извлечения нефтяных ванадилпорфиринов и последующее практическое применение соединений на их основе способствуют решению задачи увеличения глубины переработки тяжелого углеводородного сырья и повышения рентабельности освоения месторождений тяжелой нефти. Нефтяные порфирины (НП) представлены преимущественно ванадиловыми комплексами нескольких типов производных порфина, содержащих алкильные заместители в β -положениях пиррольных циклов [1]. Как и синтетические порфирины, НП потенциально могут применяться в промышленном каталитическом синтезе, электронике, фотомедицине и зеленой энергетике [2–4]. В качестве сырья для промышленного получения НП могут использоваться тяжелые нефтяные остатки. Настоящая работа посвящена получению высокочистых ванадиловых и деметаллированных НП и оценке возможности их применения в качестве катализаторов промышленно значимых химических реакций.

В качестве источника получения НП была выбрана сборная нефть Смородинского месторождения (Самарская обл.), характеризующаяся высоким содержанием ванадия (0,057 %). Ванадилпорфирины (ВП) извлекали из ДМФА-экстракта асфальтенов по методу, разработанному ранее [5], ключевой особенностью которого является применение сульфокатионита на основе силикагеля, серной кислоты и воды, взятых в массовом соотношении 60:15:25. Полученные ВП деметаллировали серной кислотой в условиях, соответствующих минимальному образованию побочных продуктов: 0,1 % раствор ВП в хлороформе, 0 °С, время перемешивания – 3 мин [6]. Полученные ВП и их свободные порфириновые основания обладали высокой спектральной чистотой, сопоставимой с таковой у коммерческих синтетических порфиринов 95%-ой чистоты (рис. 1).

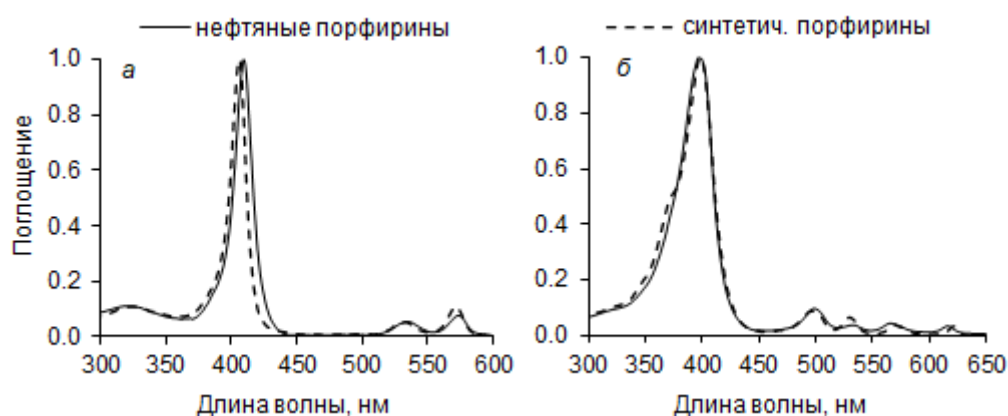


Рисунок 1 – Сравнение спектров электронного поглощения ванадиловых (а) и деметаллированных (б) нефтяных порфиринов со спектрами их синтетических аналогов 95%-ой чистоты: ванадилоктаэтилпорфина (а) и октаэтилпорфина (б)

Состав полученных ванадиловых и деметаллированных НП был дополнительно охарактеризован методами масс-спектрометрии МАЛДИ-, ЭПР- и ИК-спектроскопии. Как ванадиловые, так и деметаллированные НП оказались представлены гомологами, содержащими от 27 до 43 атомов углерода, с максимумом, приходящимся на гомолог C_{32} . Наиболее распространенным типом порфиринов являлись ДФЭП-порфирины (48,1–56,5 %), за которыми следовали этио (22,2–23,4 %) и диДФЭП представители (11,3–13,2 %).

Взаимодействием деме­талли­ро­ван­ных НП с аце­та­та­ми пе­ре­ход­ных ме­тал­лов 4-го пе­ри­о­да бы­ли по­лу­че­ны со­от­вет­ст­вую­щие ме­тал­ло­ком­п­лек­сы (табл. 1). Уста­нов­ле­но, что НП не всту­па­ют в ре­ак­цию ком­п­лек­со­об­ра­зо­ва­ния с ка­ти­о­на­ми Cr^{3+} , а вза­им­о­дей­ст­вие с Mn^{2+} и Fe^{2+} со­про­во­ж­да­ет­ся час­тич­ным окис­ле­ни­ем, ли­бо пол­ной де­ст­рук­ци­ей НП, со­от­вет­ст­вен­но. Об­ра­зо­ва­ние ме­тал­ло­ком­п­лек­сов бы­ло под­твер­ж­де­но ме­то­да­ми масс-спек­тро­мет­рии МАЛДИ, атом­но-аб­сорб­ци­он­ной спек­тро­фо­то­мет­рии, ЯМР-, УФ- и ИК-спек­тро­ско­пии.

По­лу­чен­ные ме­тал­ло­ком­п­лек­сы бы­ли ис­сле­до­ва­ны в про­цес­се окис­ли­тель­ной де­мер­кап­та­ни­за­ции 2-мер­кап­то­э­та­но­ла. Ре­ак­ция про­во­ди­лась в вод­ном бу­фе­ре (pH 9) при 40 °С, в ка­че­ст­ве окис­ли­те­ля по­да­вал­ся га­зо­об­раз­ный ки­сло­род. Не­ра­створимые в вод­ной сре­де ме­тал­ло­ком­п­лек­сы вво­ди­лись в ре­ак­цию бу­ду­чи им­мо­би­ли­зо­ван­ны­ми на ме­зо­по­ри­ст­ом си­ли­ка­ге­ле. Все по­лу­чен­ные на ос­но­ве НП ме­тал­ло­ком­п­лек­сы ока­за­лись ка­та­ли­ти­че­ски ак­тив­ны­ми, при э­том ма­кси­маль­ная кон­вер­сия ис­ход­но­го мер­кап­та­на в ди­мер про­ис­хо­ди­ла в при­сут­ст­вии ме­д­ных ком­п­лек­сов (табл. 1).

Та­б­ли­ца 1 – Ка­та­ли­ти­че­ская ак­тив­ность им­мо­би­ли­зо­ван­ных на си­ли­ка­ге­ле неф­тя­ных ме­тал­ло­пор­фи­ри­нов в ре­ак­ции ди­ме­ри­за­ции 2-мер­кап­то­э­та­но­ла с об­ра­зо­ва­ни­ем 2,2'-ди­ти­о­би­сэ­та­но­ла

Ка­та­ли­за­тор	$S^{\text{RSSR}}/S^{\text{RSH}}$	Ка­та­ли­за­тор	$S^{\text{RSSR}}/S^{\text{RSH}}$
VO(II)НП	0,14	Ni(II)НП	0,51
Mn(II)НП	0,20	Cu(II)НП	9,11
Co(II)НП	1,20	Zn(II)НП	0,26
Примечание: $S^{\text{RSSR}}/S^{\text{RSH}}$ – от­но­ше­ние пло­ща­дей хро­ма­то­гра­фиче­ских пи­ков ди­ме­ра и ис­ход­но­го мер­кап­та­на по­сле пе­ре­ме­ши­ва­ния ре­ак­ци­он­ной сме­си в те­че­ние 30 мин; в кон­троль­ном экс­пе­ри­мен­те без ка­та­ли­за­то­ра $S^{\text{RSSR}}/S^{\text{RSH}} = 0$			

В ре­ак­ции эпо­кси­ди­ро­ва­ния ал­ке­нов га­зо­об­раз­ным ки­сло­ро­дом в сре­де ди­хлор­метана (25 °С, 5 ч) ка­та­ли­ти­че­скую ак­тив­ность про­я­ви­ли толь­ко ко­баль­то­вые ком­п­лек­сы НП. Об­язательным усло­ви­ем про­те­ка­ния ре­ак­ции бы­ло при­сут­ст­вие ак­цеп­то­ра ки­сло­ро­да, в ка­че­ст­ве ко­то­ро­го при­ме­ня­лся изобу­ти­раль­де­гид. Хро­ма­то­гра­фиче­ский ана­лиз ре­ак­ци­он­ных сме­сей ука­зал на 100 % кон­вер­сию ис­ход­ных цик­ло­гек­се­на и ок­те­на-1 и прак­ти­че­ски ко­ли­че­ст­вен­ный вы­ход со­от­вет­ст­вую­щих эпо­кси­дов.

Окис­ле­ние спи­р­тов то­же про­ис­хо­ди­ло толь­ко в при­сут­ст­вии ко­баль­то­вых ком­п­лек­сов НП и изобу­ти­раль­де­ги­да (ус­ло­вия ре­ак­ции: рас­тво­ри­тель – то­лу­ол, 60 °С, 2 ч). Бен­зи­ло­вый спи­рт хе­мо­се­лек­тив­но окис­ля­лся до бен­заль­де­ги­да (кон­вер­сия и вы­ход бо­лее 90 %), то­гда как н-бу­танол об­ра­зо­вы­вал как бу­ти­раль­де­гид, так и бу­та­но­вую ки­сло­ту (кон­вер­сия – 83 %, вы­хо­ды – 17 и 59 %, со­от­вет­ст­вен­но).

Ли­те­ра­ту­ра

- McKenna A. M., Chacón-Patiño M. L., Vallverdu G. S., Bouyssiere B., Giusti P., Afonso C., Shi Q., Combariza M. Y. // *Energy Fuels*. 2021. V. 35. No. 22. P. 18056.
- Li L.L., Diao E. W.-G. // *Chem. Soc. Rev.* 2013. V. 42. P. 291.
- Huang H., Song W., Rieffel J., Lovell J. F. // *Front. Phys.* 2015. V. 3. Article 23.
- Barona-Castano J. C., Carmona-Vargas C. C., Brocksom T. J., Oliveira K. T. // *Molecules*. 2016. V. 21. P. 310.
- Mironov N., Milordov D, Abilova G., Tazeeva E., Yakubova S., Yakubov M. // *J. Porphyrins Phthalocyanins*. 2020. V. 24. P. 528.
- Tazeev D., Musin L., Mironov N., Milordov D, Tazeeva E., Yakubova S., Yakubov M. // *Catalysts*. 2021. No. 12. 1506.

**КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ ЭТАНОЛА НА МОДИФИЦИРОВАННОМ ФОСФОРом
ЦЕОЛИТЕ ZSM-5 ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЛЕГКИХ ОЛЕФИНОВ И АРОМАТИЧЕСКИХ
УГЛЕВОДОРОДОВ**

В. А. Ковеза, О. В. Потапенко, А. В. Лавренов

Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Институт катализа СО РАН, Россия, Омск

**CATALYTIC CONVERSION OF ETHANOL OVER PHOSPHORUS MODIFIED ZSM-5 ZEOLITE TO
PRODUCE LIGHT OLEFINS AND AROMATICS HYDROCARBONS**

V. A. Koveza, O. V. Potapenko, A. V. Lavrenov

Center of New Chemical Technologies BIC, Russia, Omsk

e-mail: kovezavlad@ihcp.ru

Современная химическая промышленность нацелена на использование безотходных технологий получения необходимых ей продуктов, используя при этом доступное, возобновляемое и безопасное сырье. Примерами таких необходимых продуктов являются – легкие олефины C_2-C_4 , и ароматические углеводороды – бензол, толуол, ксилолы и этилбензол (БТКЭ). Использование «молекул-платформ» в качестве углеродного сырья, содержащих один два атома углерода, позволяет получать широкий набор необходимых целевых продуктов из возобновляемого сырья, путем использования различных последовательностей их превращения [1]. Одной из возможных «молекул-платформ» является – этанол. На сегодняшний день, значительную часть этанола получают путем спиртового брожения, тем самым, делая его одной из немногих молекул, для которой уже существует технологии многотоннажного производства из возобновляемого сырья [2].

За последнее десятилетие значительное развитие в процессах переработки этанола приобрели катализаторы на основе цеолитов [3]. Основной проблемой данных катализаторов является очень широкий набор получаемых продуктов (низкая селективность). Как правило достижение высокой селективности по тому или иному продукту не является ключевой задачей в случае комплексной переработки получаемых продуктов. В то же время необходимость регулирования селективности получаемых продуктов в зависимости от текущих задач является актуальной задачей [4]. Одним из возможных подходов к регулированию состава получаемых продуктов при использовании цеолитсодержащих катализаторов является варьирование условий процесса превращения субстратов и изменение свойств цеолитов путем использования различных модификаторов.

Целью данной работы является получение ароматических углеводородов и легких олефинов из этанола на различных цеолитсодержащих катализаторах в зависимости от используемого модификатора и условий проведения процесса.

В данной работе были использованы катализаторы на основе цеолита ZSM-5 с мольным отношением SiO_2/Al_2O_3 равном 80. Для приготовления катализатора использованы цеолиты: 1) H-ZSM-5 и 2) P/HZSM-5 (количество модификатора 4 % мас.). Испытания катализаторов проводили в реакторе со стационарным слоем катализатора в среде аргона (соотношение аргон:этанол – 4:1) при температуре от 300 до 500 °С и давлении близком к атмосферному. Массовая скорость подачи сырья составляла 3 ч^{-1} . Результаты испытаний образцов катализаторов, в исследуемом диапазоне температур приведены на рисунке 1.

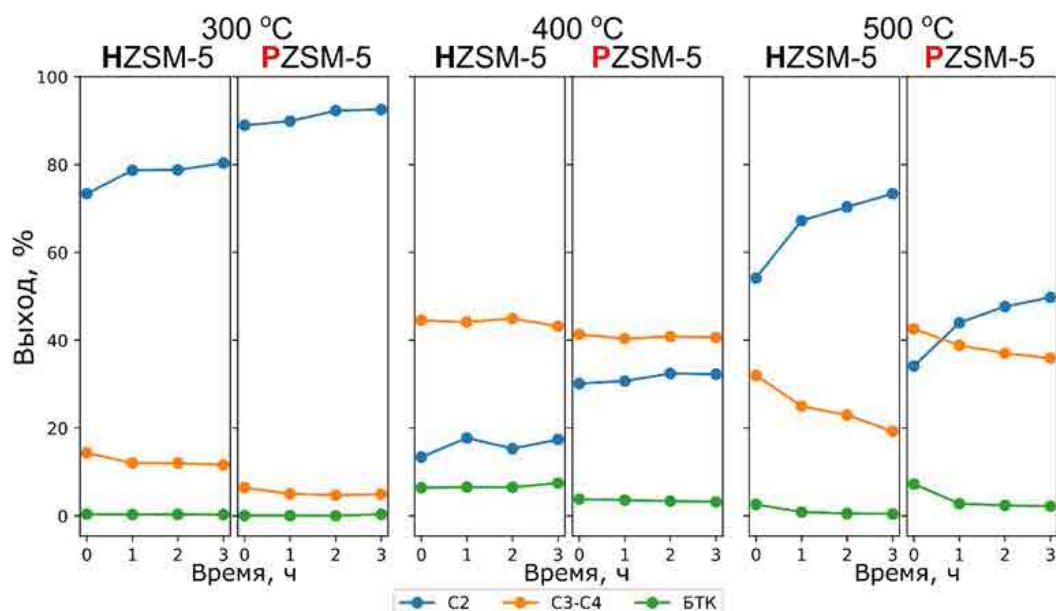


Рисунок 1 – Результаты испытаний цеолитсодержащих катализаторов в реакции превращения этанола в диапазоне температур от 300 до 500 °С

При проведении испытаний во всем исследуемом диапазоне температур от 300 до 500 °С наблюдали полную степень превращения этанола. Регистрируемое количество воды после 3 часов эксперимента соответствует теоретическому (баланс 97 %). Водная фаза не содержала примесей других кислородсодержащих соединений. Применение катализаторов на основе цеолитов ZSM-5 позволяет получать до 53 % суммы этилена, пропилена, бутиленов и БТКЭ-фракции на сырье, содержащее 93 % этанола, или 94 % на углеводородный остаток с учётом протекания полной дегидратации спирта на первой стадии. Максимальные выходы легких олефинов наблюдали при температуре протекания реакции 500 °С. В данных условиях, применение цеолита HZSM-5 без модификатора способствует образованию преимущественно этилена, в среднем 66 % на углеродный остаток. В этих же условиях, модифицирование цеолита ZSM-5 соединениями фосфора позволяет увеличить выход C3-C4-олефинов в 1,6 раза в сравнении с не модифицированным цеолитом.

В результате, основным фактором, влияющим на селективность и распределение получаемых продуктов, является температура. В диапазоне температур от 400 до 500 °С увеличивается селективность по легким олефинам. При температуре 400 °С для всех испытанных катализаторов наблюдали максимальный выход БТКЭ, особенно на не модифицированном образце. Модификация фосфором в основном способствует снижению выхода побочных продуктов и увеличивает стабильность катализатора.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011890075-1).

Литература

1. Restrepo-Flórez J. M., Maravelias C. T. // *Energy & Environmental Science*. 2021. V. 14. No. 1. P. 493.
2. Ubando A. T., Felix C. B., Chen W. H. // *Bioresource Technology*. 2020. V. 299. 122585.
3. Garbarino G., Pampararo G., Phung T. K., Riani P., Busca G. // *Energies*. 2020. V. 13. No. 14. P. 3587.
4. Eagan N. M., Kumbhalkar M. D., Buchanan J. S., Dumesic J. A., Huber G. W. // *Nature Reviews Chemistry*. 2019. V. 3. No. 4. P. 223.

ВЛИЯНИЕ КРИОГЕННЫХ УСЛОВИЙ ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ МОЛИБДЕНИТА НА АКТИВНОСТЬ МАССИВНЫХ СУЛЬФИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ЕГО ОСНОВЕ

Т. А. Федущак¹, М. А. Уймин¹, В. В. Майков², С. П. Журавков³, Л. М. Величкина¹, В. М. Коган⁴

¹Институт химии нефти СО РАН, Россия, Томск

²Институт физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения РАН, Россия, Екатеринбург

³Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, Томск

⁴Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского РАН, Россия, Москва

EFFECT OF CRYOGENIC CONDITIONS OF MOLYBDENITE GRINDING ON THE ACTIVITY OF BULK SULFIDE CATALYSTS

T. A. Fedushchak¹, M. A. Uymin², V. V. Maykov², S. P. Zhuravkov³, L. M. Velichkina¹, V. M. Kogan⁴

¹IPC SB RAS, Russia, Tomsk

²IMP UB RAS, Russia, Ekaterinburg

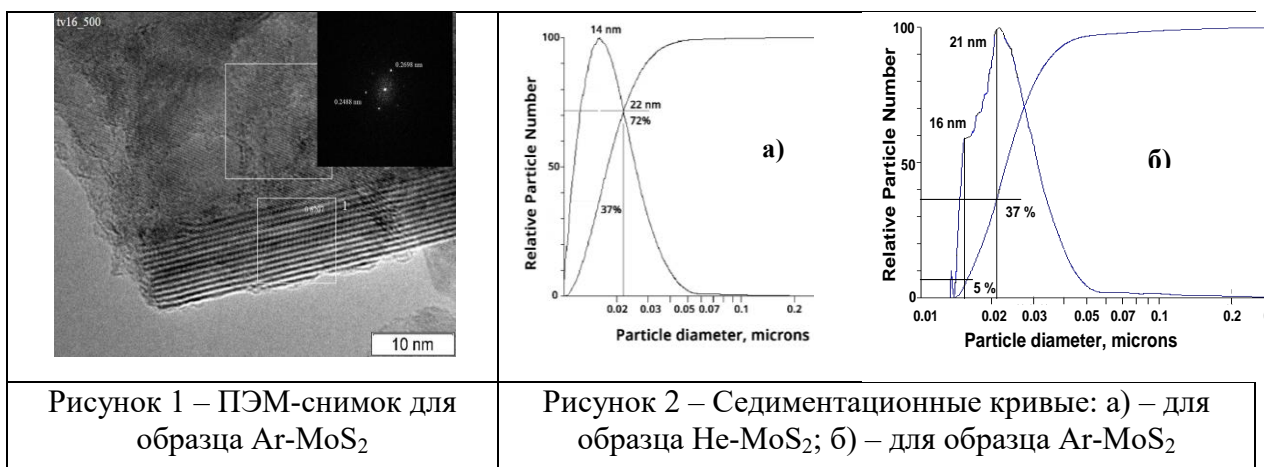
³Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk

⁴ZIOC RAN, Russia, Moscow

e-mail: taina@ipc.tsc.ru, uimin@imp.uran.ru, zhursp@yandex.ru, vmk@ioc.ac.ru

Молибдендисульфид в крупнокристаллическом состоянии характеризуется химической и каталитической инертностью. Механическое измельчение MoS_2 , как размерного прекурсора каталитически активного компонента, представляет научный и практический интерес, так как позволяет напрямую в одну стадию получать высокоактивные катализаторы гидродесульфирования [1, 2]. В данной работе предложен криогенный подход к диспергированию коммерческого порошка минерала молибденита (MoS_2 , марка ДМИ-7) при 77 К, в средах газообразного H_2 и He , жидкого N_2 и в присутствии твердого Ar .

Морфологические исследования крио-образцов, выполненные с привлечением метода ПЭМ ВР, свидетельствуют о сохранении слоистой структуры молибденита после его механоактивации в криогенных условиях (рис. 1). Результаты седиментационного анализа свидетельствуют о высокой степени дисперсности крио-порошков (рис. 2). Положение пиков для частиц нанопорошков He-MoS_2 (рис. 2а) и $\text{H}_2\text{-MoS}_2$ наблюдаются при 14 и 22 нм.



В то же время, седиментационная кривая для образца Ag-MoS_2 соответствует совокупности дисперсных фракций (рис. 2б). Пики располагаются при 16 и 21 нм. Фракция 12–21 нм присутствует в количестве 37 %.

Результаты обработки профилей дифракционных рефлексов, полученные для исследованных образцов методом РФА, свидетельствуют как об их дефектности, как, например, для $\text{H}_2\text{-MoS}_2$, когда внутренние упругие напряжения $\Delta d/d \cdot 10^3 = 4,1$, так и о бездефектности, когда $\Delta d/d \cdot 10^3 = 0,5$, как для He-MoS_2 . В соответствии с данными РФЭС, на поверхности крио-образцов присутствуют сульфат-анионы. Это отражается синхронно и в значениях рН водных фаз сопряженных суспензий нанопорошков (табл. 1; НП). Методом термодесорбции аммиака (ТПДА) на поверхности крио-НП установлено присутствие низкотемпературных центров (рис. 2). Результаты по гидродесульфурющей способности НП отражены в табл. 1. Полное гидродесульфирование ДБТ наблюдается для образцов № 3 и № 5. Причем, высокая каталитическая активность образцов Ag-MoS_2 и $\text{H}_2\text{-MoS}_2$ (Сост-0

ppm) достигается без привлечения на стадии их активирования токсичных осерняющих агентов.

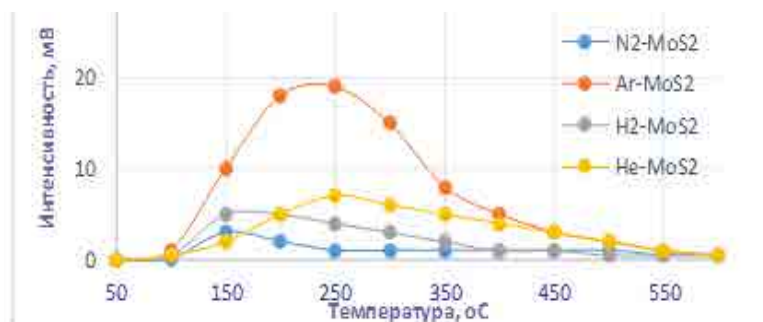


Рисунок 2 – Спектры ТПДА для криогенных образцов

Как следует из данных табл. 1, модельная реакция конверсии ДБТ протекает по крекирующему и гидрирующему маршрутам. Для образца Ar-MoS₂ полное гидрообессеривание достигается и при понижении температуры на 40 °С, а давления на 0,4 МПа. Показана возможность его циклического использования без регенерации.

Таблица 1 – Гидродесульфуряющая способность катализаторов, состав продуктов реакции

№	Катализатор	S _{ост} , ppm; активирование		Состав продуктов реакции, %					pH
		в H ₂	в H ₂ +H ₂ S	БФ	ЦГБ	ТГДБТ	БЦГ	БЦП	
1	MoS ₂ (8)	230	105	53,8	45,6	0,61	Отс.	Отс.	2,1
2	MoS ₂ +100CH ₃ OH	150	3	43,0	57,0	Отс.	Отс.	Отс.	2,1
3	Ar-Крио-MoS ₂	0	69	61,0	35,3	Отс.	3,7	Отс.	3,2
4	He-Крио-MoS ₂	80	230	38,0	62,0	Отс.	Отс.	Отс.	5,1
5	H ₂ -Крио-MoS ₂	0÷3	145	34,2	53,7	Отс.	Отс.	12,2	5,8
6.	N ₂ -Крио-MoS ₂	36	163	71,8	18,2	Отс.	Отс.	2,9	6,9

S_{ост} – остаточное содержание серы в продуктах реакции; химический состав продуктов реакции приведен для Крио-катализаторов, активированных в атмосфере H₂, а для метанол-допированного катализатора и образца MoS₂(8) – после их активирования сульфидирующей смесью H₂+H₂S; БФ – бифенил; ЦГБ – циклогексилбензол; ТГДБТ – тетрагидродибензотиофен; БЦГ – бициклогексил; БЦП – бензилциклопентан

Непосредственных корреляций между физико-химическими характеристиками крио-НП с их каталитической активностью не установлено. В большей степени информативно химическое тестирование НП в условия методов ТПВ и термического анализа, совмещенного с хромато-масс-спектрометрией. Показано, что каталитическая способность крио-порошков взаимообусловлена лабильными состояниями поверхностной серы. Полученные результаты могут быть значимы для совершенствования суспензионного катализа в области гидропереработки на основе методов «зеленой химии».

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии нефти СО РАН (тема FWRN-2021-0004), финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.

Литература

1. Kouzu M., Uchida K., Kuriki Y., Ikazaki F. // Applied Catalysis A: General. 2004. V. 276. Iss. 1–2. P. 241.
2. Feduschak T., Akimov A., Morozov M., Uymin M., Zaikovskii V., Prosvirin I., Vosmerikov A., Zhuravkov S., Vlasov V., Kogan V. // C. R. Chimie. 2016. V. 19. Iss. 10. P. 1315.

ГИДРОИЗОМЕРИЗАЦИЯ *n*-АЛКАНОВ НА БИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ Ni₂P/ZSM-23-AL₂O₃ КАТАЛИЗАТОРАХ

Т. С. Богомолова, М. Ю. Смирнова, О. В. Климов, А. С. Носков
Институт катализа СО РАН, Россия, Новосибирск

HYDROISOMERIZATION OF *n*-ALKANES ON BIFUNCTIONAL Ni₂P/ZSM-23-AL₂O₃ CATALYSTS

T. S. Bogomolova, M. Yu. Smirnova, O. V. Klimov, A. S. Noskov
Boreskov Institute of Catalysis, Russia, Novosibirsk
e-mail: bts@catalysis.ru

Высокие темпы освоения и развития северных территорий в России обуславливают значительный спрос на низкозастывающие сорта топлив. Улучшение низкотемпературных свойств топлив осуществляется на бифункциональных катализаторах, содержащих металлические центры гидро/дегидрирования и кислотный носитель, обеспечивающий перегруппировку и расщепление связей С-С. Как правило, металлические центры представлены благородными металлами платиновой группы, однако высокая стоимость и чувствительность к каталитическим ядам ограничивает их использование в промышленности. Альтернативой благородным металлам являются катализаторы на основе никеля, обладающие относительно низкой себестоимостью и достаточно высокой гидрирующей активностью, в частности, фосфиды никеля, которые при наличии высокой активности в реакциях гидрирования и гидроочистки характеризуются низкой в сравнении с никелем склонностью к гидрогенолизу С-С связей [1–3].

В ходе работы были исследованы влияние концентрации нанесенного компонента, способа и температуры его восстановления на свойства бифункциональных катализаторов Ni₂P/ZSM-23-Al₂O₃ (ZSM-23/Al₂O₃ = 60/40). Образцы катализаторов были исследованы методами температурно-программируемого восстановления (ТПВ), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), рентгенофазового анализа (РФА), температурно-программируемой десорбции аммиака (ТПД-NH₃), ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина (ИК-Рy) и хемосорбции СО. Для оценки каталитических свойств образцы были протестированы в реакции гидроизомеризации *n*-декана.

Для приготовления предшественника активного компонента – гипофосфита никеля, были использованы гидроксид никеля и водный раствор гипофосфористой кислоты из расчёта мольного соотношения P/Ni=2. Катализаторы готовили путём пропитки носителя по влагеёмкости пропиточным раствором, затем сушили при 70 °С в течение 24 ч. Концентрации растворов были подобраны таким образом, чтобы получить 2–15 % Ni₂P в конечном катализаторе после восстановления в токе H₂.

Согласно данным ИК-Рy и ТПД-NH₃ увеличение концентрации нанесенной фазы в катализаторе приводит к снижению концентрации БКЦ. Кроме того, при сильном увеличении содержания фосфидной фазы снижается сорбционная емкость по СО, что косвенно свидетельствует об увеличении размера нанесенных частиц, и подтверждается результатами ПЭМ и РФА. Микрофотографии ПЭМ демонстрируют, что образцы с низким содержанием фазы Ni₂P (2,5–5 %) содержат высокодисперсные частицы фосфидного компонента с размером менее 10 нм, а при увеличении его содержания в образцах появляются крупные частицы размером до 100 нм. Оценка каталитических характеристик образцов с разной концентрацией нанесенного компонента демонстрирует снижение активности с увеличением концентрации фосфида, при этом селективность образцов различается незначительно. Наименьшей селективностью обладает образец, содержащий 2,5 %, Ni₂P поскольку для него характерно более низкое отношение Me/КЦ, и как следствие, отсутствие баланса между металлической и кислотной функциями.

Согласно данным ТПВ формирование активной фазы Ni₂P происходит в интервале 500–630 °С. При этом *in-situ* довосстановление ранее восстановленных *ex-situ* и пассированных образцов происходит при более низких температурах в сравнении с невосстановленными ранее образцами и завершается к 460 °С, а увеличение температуры *ex-situ* восстановления позволяет снизить температуру довосстановления фосфидной фазы.

Сравнение образцов, восстановленных *in-situ* при разных температурах, в превращении *n*-декана позволило сделать вывод, что в интервале температур 550–650 °С

гидро/дегидрирующие свойства нанесенной фазы значительно не изменяются. Восстановление при 500 °С приводит к незавершенности формирования активной фазы, и как следствие, нестабильному поведению катализатора в процессе гидроизомеризации.

Исследование влияния способа восстановления (in-situ или ex-situ) продемонстрировало пониженную активность ex-situ восстановленных образцов при схожей селективности. Однако было установлено, что повышение температуры ex-situ восстановления более 600 °С приводит к снижению селективности, что обусловлено спеканием фазы Ni₂P.

Согласно сравнительным каталитическим испытаниям бифункциональные катализаторы на основе цеолита ZSM-23 и фосфида никеля обладают самой высокой селективностью среди изученных нами каталитических систем, в том числе платиновых [4, 5]. Ni₂P/ZSM-23-Al₂O₃ катализаторы уступают платиновым по активности, однако позволяют достигать максимального выхода изомеров на 3–5 % выше в сравнении с платиновыми образцами (рисунок 1, справа), что свидетельствует о перспективности их использования в качестве катализаторов гидроизомеризации углеводородных фракций.

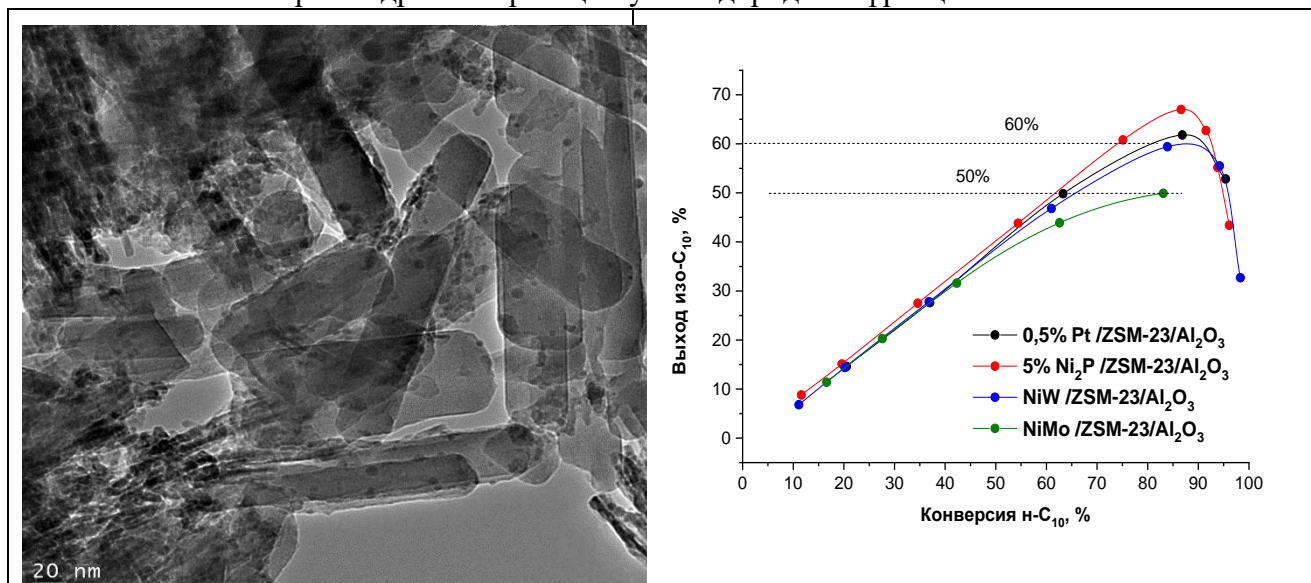


Рисунок 1 – ПЭМ снимок образца 5 % Ni₂P/ZSM-23-Al₂O₃ (слева) и выход изомеров, полученный на различных каталитических бифункциональных системах в процессе гидроизомеризации *n*-декана (справа)

Работа выполнена при финансовой поддержке АО «Газпромнефть-ОНПЗ».

Литература

1. Infantes-Molina A., Cecilia J. A., Pawelec B., Fierro J. L. G., Rodríguez-Castellón E., Jiménez-López A. // *Applied Catalysis A*. 2010. V. 390. P. 253.
2. Bowker R. H., Ilıc B., Carillo B. A., Reynolds M. A., Murray B. D., Bussell M. E. // *Applied Catalysis A*. 2014. V. 482. P. 221.
3. Yao Y., Tian Y., Wu H., Lu S. // *Fuel Processing Technology*. 2015. V. 133. P. 146.
4. Bogomolova T. S., Lisitsyn A. S., Ayupov A. B., Gerasimov E. Yu., Klimov O. V., Noskov A. S., Smirnova M. Yu. // *European Journal of Inorganic Chemistry*. 2022. No. 14. e202200085.
5. Богомолова Т. С., Смирнова М. Ю., Климов О. В., Носков А. С. // Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа : сборник трудов IX международной научно-практической конференции. Томск, 2021. С. 65.

РАЗРАБОТКА МОДЕЛИ ПИРОЛИЗА БЕНЗИНОВОЙ ФРАКЦИИ

А. А. Бунаев, И. О. Долганова, И. М. Долганов

ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», Россия, Томск

DEVELOPMENT OF GASOLINE FRACTION PYROLYSIS MODEL

A. A. Bunaev, I. O. Dolganova, I. M. Dolganov

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk

e-mail: aiurbunaev@gmail.com

На сегодняшний день полимеры нашли широкое применение в производстве различных товаров. Основным способом производства сырья для полимерной промышленности, олефинов, является пиролиз углеводородов. Таким образом, актуальность настоящей работы обуславливается растущим спросом на непредельные углеводороды. Например, к 2026 году оборот на общемировом рынке этилена составит примерно 137 миллиардов долларов США [1, 2].

Объектом исследования является промышленная печь пиролиза. Аппараты такого типа чаще всего состоят из двух секций. В верхней, конвекционной, сырье подогрывается теплом поднимающихся дымовых газов и, таким образом, испаряется. Далее, в этой же секции, испаренное сырье смешивается с водяным паром. Подача водяного пара способствует подавлению побочных процессов в дальнейшем за счет снижения парциального давления углеводородов. В нижней секции, радиантной, происходят реакции процесса пиролиза за счет тепла сгорающего топлива, отраженного от футеровки печи. В первую очередь это реакции распада тяжелых молекул на более легкие, а также дегидрирование с образованием непредельных соединений. Однако, промышленное проведение пиролиза сопряжено с осложнениями, вызванными образованием кокса в результате побочных процессов. Коксообразование приводит к снижению выходов целевых продуктов, а также является причиной прогара змеевика, поскольку отложения кокса создают области теплового напряжения. Таким образом, при накоплении определенного количества кокса производится его выжиг, вследствие чего останавливается производство на отдельной печи. Таким образом, многотоннажное производство вынуждено простаивать.

Существует два основных метода повышения эффективности пиролиза. Первый из них это усовершенствование непосредственно самой установки. Сюда относятся внедрение более эффективных змеевиков или материалов футеровок. Вторым направлением является разработка математических моделей процесса. При этом данные модели могут быть как стохастическими, основанными на технологии больших данных, так и детерминированными, которые представляют больший интерес в контексте данной работы, поскольку позволяют проводить анализ с различной степенью детализации и сформировать более полную стратегию оптимизации [3].

Таким образом, целью является разработка математической модели пиролиза бензиновой фракции, в которой будет учитываться коксообразование и его влияние на кинетическую, гидродинамическую и термодинамическую составляющие процесса.

Первым этапом разработки модели являлось создание формализованной схемы превращений, представленной на рисунке 1 [4].



Рисунок 1 – Формализованная схема превращений процесса пиролиза бензиновой фракции

Кинетическая модель основана на следующем дифференциальном уравнении, которое описывает динамику концентрации компонентов по длине змеевика и с течением астрономического времени [5, 6]:

$$\frac{dc}{dt} + \frac{dc}{dl} \cdot u = \sum W, \quad (1)$$

где $\sum W$ – суммы соответствующих скоростей реакций, моль/(л · с).

Методом конечных разностей явно выражается концентрация компонента в определенных точке по длине змеевика и момент времени:

$$C_{i,j} = \left(\frac{\Delta l}{u}\right) \cdot \left(\sum W - \frac{1}{\Delta t} \cdot C_{i-1,j+1} + \left(\frac{1}{\Delta t} + \frac{u}{\Delta l}\right) \cdot C_{i-1,j}\right), \quad (2)$$

где Δl – шаг интеграции по длине реактора, см, Δt – шаг интеграции по астрономическому времени, с, u – линейная скорость реакционного потока, м/с, $C_{i,j}$ – концентрация компонента в точке i в момент времени j , моль/л.

Верификация настоящей модели была проведена сравнением расчетной толщины слоя кокса с экспериментальными значениями. Необходимо отметить, что на промышленной установке не измеряется непосредственно толщина слоя, однако имеются параметры процесса, по которым можно провести оценку данной величины. Таким образом, оценка проводилась по перепаду давления между концами змеевика, а также по количеству воздуха, который был направлен в печь для выжига. Значения скоростей роста слоя составили $2,31 \cdot 10^{-7}$ и $2,27 \cdot 10^{-7}$ мм/с соответственно, тогда как расчетное значение составило $2,314 \cdot 10^{-7}$ мм/с. Погрешности составили 0,17 % и 1,93 % соответственно. Расчетное распределение кокса по длине змеевика представлено на рисунке 2.

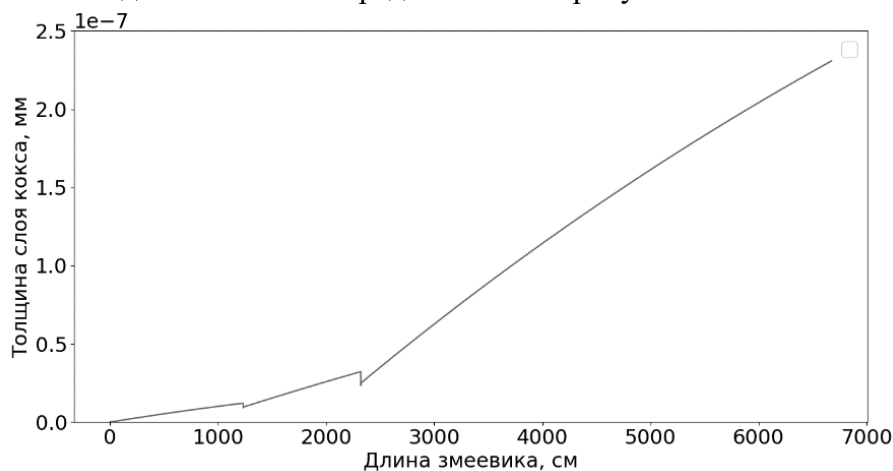


Рисунок 2 – Распределение толщины слоя кокса по длине змеевика печи пиролиза

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-79-00233, <https://rscf.ru/project/21-79-00233>.

Литература

1. Wu W., Hu H., Chen K. // Cell Reports Physical Science. 2021. V. 2. No. 4. 100405.
2. Xia W., Wang J., Wang L., Qian Ch., Ma Ch., Huang Y., Fan Y., Hou M., Chen K. // Applied Catalysis B: Environmental. 2021. V. 294. 120242.
3. Lu L., Brennan Pecha M., Wiggins G. M., Xu Y., Gao X., Hughes B., Shahnam M., Rogers W.A., Carpenete D., Parks J.E. // Chemical Engineering Journal. 2022. V. 431. Pt. 1. 133853.
4. Мухина Т. Н., Баранов Н. Л., Бабаш С. Е., Аврех Г. Л. Пиролиз углеводородного сырья. Москва: Химия, 1987. 240 с.
5. Fernandez-Baujín J. M., Solomon S. M. // Oil Gas J. 1976. V. 74. P. 94.
6. Самедов Ф. А., Морозов А. Ю., Самойлов Н. А., Просочкина Т. Р. // Нефтехимия. 2019. № 2. С. 143.

RESPONSE SURFACE METHODOLOGY MODELS FOR THERMODYNAMIC CALCULATIONS OF FCC REACTION WITH THE AIM OF PROPYLENE PRODUCTION

S. G. Foroutan, E. N. Ivashkina

Division for Chemical Engineering, School of Earth Sciences and Engineering, FSAEI HE NR TPU, Russia, Tomsk

МОДЕЛИ НА ОСНОВЕ МЕТОДОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ ОТКЛИКА ДЛЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ FCC РЕАКЦИЙ С ЦЕЛЬЮ ПОЛУЧЕНИЯ ПРОПИЛЕНА

С. К. Форутан, Е. Н. Ивашкина

Отделение химической инженерии ИШПР, НИ ТПУ, Россия, Томск

e-mail: ivashkinaen@tpu.ru

In industrial picture of the world, we are standing on a vital point to figure out our energy future with special focus on chemical and petrochemical sector considered as the biggest consumer of energy, 10 % of final global energy use. To the horizon of 2050, production of chemicals projected to four times growth. Propylene shows the fasted growing rate of 4–5 % per year [1]. To zoom in the local perspective to the vision of 2035, increasing the light oil products to 70 % with high concentration of C₃-C₄ olefins more than 25 wt% is the energy plan of Russian Federation [2]. The 59 % of global olefins produced from fluid catalytic cracking process [3]. Therefore, optimization of FCC technology to the mode of olefins production seems the best technical approach.

The first step of analyzing FCC process is thermodynamic rules. Secondary cracking reaction $C_6H_{12} \rightarrow 2C_3H_6$ shows production of propylene. In this work, classic method of Constantinou-Gani used for the calculation of thermodynamic parameter for each components including enthalpy of formation of gas, heat capacity, enthalpy at desired temperatures and entropy at desired temperatures with the goal of calculating Gibbs free energy. This method is based on the effect of functional groups in the structure of hydrocarbons on thermodynamic properties of components as well as reactions. In the second step, Response Surface I-Optimal Methodology applied through DX-13 calculation tool to obtain temperature dependent models of enthalpy and entropy for each component. Thirteen runs done for each component and table 1 shows the design of mathematical calculation runs. In the third step, ANOVA program analysis done to assess the reliability of models. In the fourth step, enthalpy and Gibbs free energy of reaction for production of propylene was calculated and comparison analysis of results with literature – Stull data 1956 – was done.

Table 1 – Design of mathematical calculation runs with response surface I-optimal

Factors	Symbol	Unit	Levels (Real Value)		
Temperature	T	K	788,15	845,65	903,15

Among isomers of hexene (C₆H₁₂) in GC analysis, 2-methyl-2-pentene showed the highest mass percent. Therefore, this isomer was of more attraction to be analyzed in this work. Models of enthalpy for propylene and 2-methyl-2-pentene and models of entropy of these components reported in table 2 and 3 accordingly. ANOVA analysis measures the validity of model with F-value and P-value <0,05 and considers reliability of fitted models by R² and adj. R² [6]. Table 5 shows the results of ANOVA analysis with highest accuracy.

Table 2 – Obtained models for enthalpy of components

Components	Models for enthalpy of components (Temperature with actual values in K)
C ₃ H ₆ Propylene	Enthalpy= - 11202355,791 + 80207,247 T - 239,175 T ² + 0,380 T ³ - 3,398e-4 T ⁴ + 1,619e-07 T ⁵ -3,213e-11 T ⁶
C ₆ H ₁₂ 2-methyl-2-pentene	Enthalpy= - 22748075,726 + 162881,820 T - 485,733 T ² + 0,772 T ³ - 6,902e-4 T ⁴ + 3,289e-07 T ⁵ - 6,527e-11 T ⁶

Table 3 – Obtained models for entropy of components

Components	Models for entropy of components (Temperature with actual values in K)
C ₃ H ₆ Propylene	Entropy= 608338,666 - 4343,773 T + 12,924 T ² -0,020 T ³ + 1,828e-05 T ⁴ - 8,691e-09 T ⁵ + 1,721e-12 T ⁶

C_6H_{12} 2-methyl-2-pentene	Entropy= 1198025,652 - 8550,478 T + 25,425 T ² -0,040 T ³ + 3,592e-05 T ⁴ - 1,707e-08 T ⁵ + 3,378e-12 T ⁶
-----------------------------------	---

Table 4 – ANOVA analysis for models

Enthalpy- C ₃ H ₆ (Propylene)			Enthalpy- C ₆ H ₁₂ (2-methyl-2 pentene)		
Source	F-Value	P-Value (Prob. >F)	Source	F-Value	P-Value (Prob. >F)
Model	1,089E+06	<0,0001	Model	1,137E+06	<0,0001
A-Temperature	1,062E+05	<0,0001	A-Temperature	1,110E+05	<0,0001
A ²	7,99	0,0301	A ²	7,25	0,0359
A ³	98,76	<0,0001	A ³	102,12	<0,0001
A ⁴	44,25	0,0006	A ⁴	44,88	0,0005
A ⁵	108,04	<0,0001	A ⁵	111,82	<0,0001
A ⁶	54,69	0,0003	A ⁶	55,71	0,0003
R ² = 1,0000			R ² = 1,0000		
Adj,R ² =1,0000			Adj,R ² =1,0000		
Entropy- C ₃ H ₆ (Propylene)			Entropy- C ₆ H ₁₂ (2-methyl-2 pentene)		
Source	F-Value	P-Value (Prob. >F)	Source	F-Value	P-Value (Prob. >F)
Model	3,340E+08	< 0,0001	Model	3,058E+08	<0,0001
A-Temperature	3,351E+07	< 0,0001	A-Temperature	3,068E+07	<0,0001
A ²	750,06	< 0,0001	A ²	614,84	<0,0001
A ³	24,84	0,0025	A ³	15,96	0,0072
A ⁴	26,39	0,0021	A ⁴	22,17	0,0033
A ⁵	32,49	0,0013	A ⁵	20,99	0,0038
A ⁶	34,76	0,0011	A ⁶	28,99	0,0017
R ² = 1,0000			R ² = 1,0000		
Adj,R ² =1,0000			Adj,R ² =1,0000		

Enthalpy and Gibbs free energy of reaction calculated with our models. Comparison analysis of models' results with literature data shown in table 5. Results are of desired accuracy and author can rely on this method for further mathematical thermodynamic calculations.

Table 5 – Comparison of result between our model and reference data

ΔH Reaction (kJ/mol)				ΔG Reaction (kJ/mol)			
788,15K		903,15K		788,15K		903,15K	
Model	Reference (Stull Data)	Model	Reference (Stull Data)	Model	Reference (Stull Data)	Model	Reference (Stull Data)
100,739	97,738	99,866	96,901	-17,643	-22,677	-36,809	-37,740

References

1. Форутан С. К. // Научная инициатива иностранных студентов и аспирантов : сборник докладов II Международной научно-практической конференции (Томск, 27–29 апреля 2022 г.). Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2022. С. 744.
2. Назарова, Г. Ю. Повышение эффективности процесса каталитического крекинга вакуумного дистиллята в лифт-реакторе с применением метода математического моделирования: дис. ... канд. техн. наук: Томск, 2020. 191 с.
3. Zacharopoulou V., Lemonidou A. A. // Catalysts. 2017. V. 8. P. 2.
4. Foroutan S. G., Afshar A. E. // Chemical Engineering and Technology. 2018. V. 41. P. 2223.

КАТАЛИТИЧЕСКИЙ КРЕКИНГ ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЕЙ В ПРИСУТСТВИИ NiCrWC КАТАЛИЗАТОРА

Н. Н. Свириденко¹, Х. Х. Уразов¹, Н. П. Кирик², А. Г. Аншиц²¹Институт химии нефти СО РАН, Россия, Томск²Институт химии и химической технологии СО РАН ФИЦ КНЦ СО РАН, Россия, Красноярск

CATALYTIC CRACKING OF HEAVY OILS IN THE PRESENCE OF A NiCrWC CATALYST

N. N. Sviridenko¹, Kh. Kh. Urazov¹, N. P. Kirik², A. G. Anshits²¹IPC SB RAS, Russia, Tomsk²ICCT SB RAS, Russia, Krasnoyarsk

e-mail: nikita26sviridenko@gmail.com

Мировое потребление энергии по прогнозу к 2040 г. увеличится с 579,2 (2012 г.) до 815 квадриллионов кДж. Нефть, природный газ и уголь в 2040 году будут продолжать обеспечивать большую часть потребляемой мировой энергии [1]. Тяжелые нефти и природные битумы рассматриваются как потенциальные источники жидкого топлива, т.к. их общий разведанный запас составляет около 9–13 трлн баррелей, что значительно превышает запасы легких нефтей. Однако, тяжелое углеводородное сырье характеризуется большим содержанием высококипящих фракций, в состав которых входят смолы и асфальтены (до 35 % на сырье), отвечающие за высокую вязкость и плотность сырья и концентрирующие в своем составе значительные количества металлов (до 1000 г/т на сырье) и гетероатомов. Кроме высокой плотности для тяжелых нефтей характерно высокое, более 8 %, значение индекса коксуюемости (CCR) [2, 3].

Целью данной работы являлось получение дополнительного количества светлых фракций за счет деструкции высокомолекулярных компонентов тяжелых нефтей при каталитическом крекинге в присутствии порошка NiCrWC.

В качестве объекта исследования взяты нефти республика Татарстан – Ашальчинского (АН), Кармальского (КН) и Зюзеевского (ЗН) месторождений, данные объекты являются высокосернистыми, с высоким содержанием высокомолекулярных соединений (более 30 % мас.). По данным фракционного состава стоит отметить низкое содержания фракций, выкипающих до 360 °С, которое варьируется от 30,8 % для ЗН до 41,3 % мас. для КН. В качестве каталитической добавки использовали порошок карбида вольфрама и нихрома (рис. 1). Каталитический крекинг нефтей проводился в автоклавах объемом 12 см³ при температуре 450 °С и продолжительности 100 минут для КН и АН и 80 минут для ЗН. Навеску NiCrWC варьировали от 0,01 до 0,20 % мас. относительно навески сырья.

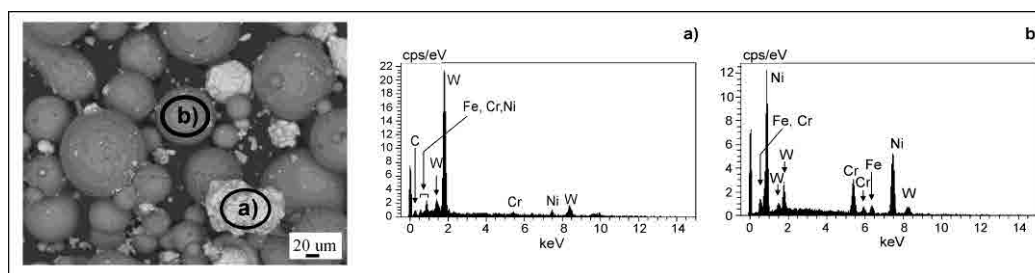


Рисунок 1 – СЭМ-снимки катализатора NiCrWC и энергодисперсионные рентгеновские спектры отмеченных областей: (а) частицы карбида вольфрама, (б) частицы нихрома

Установлено, что для КН и АН оптимальным количеством катализатора является 0,10 % мас., а для ЗН 0,15 % мас. На основании полученных результатов (табл. 1) видно, что добавка катализатора приводит к существенному увеличению выхода светлых фракций. Установлено, что для всех нефтей при использовании NiCrWC наблюдается увеличение выхода светлых дистиллятов (бензиновых и дизельных) за счет деструкции компонентов фракций, выкипающих выше 360 °С (табл. 1). Для КН выход светлых фракций при добавке катализатора составил 73,0 % – прирост 31,7 % мас. При крекинге АН введение 0,10 % добавки позволяет получить дополнительно 25,5 % мас. бензиновых и 10,3 % мас. дизельных фракций. В случае каталитического крекинга ЗН выход светлых фракций составил 70,6 % мас., что на 39,8 % мас. больше, чем в исходной нефти. Введение катализатора в систему способствует снижению содержания серы в жидких продуктах для

всех нефтей от 0,47 до 1,02 % мас. по сравнению с крекингом и от 1,04 до 1,60 % мас. по сравнению с исходными нефтями.

Выход побочных продуктов увеличивается в присутствии катализаторов, для всех нефтей наблюдается увеличение газообразных продуктов. Для АН и КН наблюдается замедление коксообразование, тогда как для ЗН выход продуктов уплотнения увеличивается с 3,4 до 5,3 % мас. В первую очередь это обусловлено тем, что в составе ЗН содержание асфальтенов, из которых и образуются продукты уплотнения, выше, чем в АН и КН в 2 раза. Деструкция смол и асфальтенов при каталитическом крекинге нефтей составляет 63–64 % отн. по сравнению с исходными нефтями. За счет глубокой деструкции ВМС образует от 8 до 13 % мас. углеводородов входящих в состав масел.

Таблица 1 – Состав продуктов термического и каталитического крекинга тяжелых нефтей

Показатель, % мас.	КН			АН			ЗН		
	И*	ТК*	КК*	И*	ТК*	КК*	И*	ТК*	КК*
НК-200 °С	6,7	12,7	21,6	4,6	7,7	30,1	13,5	22,0	34,9
200–360 °С	34,6	39,4	51,4	27,9	30,1	38,2	17,3	28,6	35,7
НК-360 °С	41,3	52,1	73,0	32,5	37,8	68,3	30,8	50,6	70,6
>360 °С	58,7	44,1	21,0	67,5	59,4	21,4	69,2	41,0	17,2
Газ	0,0	1,8	4,6	0,0	1,0	8,7	0,0	5,0	6,9
Кокс	0,0	2,0	1,4	0,0	1,8	1,8	0,0	3,4	5,3
Содержание S	3,65	3,34	2,61	4,74	4,16	3,14	4,53	3,75	3,28
Масла	70,3	72,9	83,1	67,6	70,2	77,9	68,1	74,7	76,5
Смолы	24,5	17,9	8,5	26,2	19,7	9,3	21,5	11,0	8,1
Асфальтены	5,2	5,4	2,4	6,2	7,3	2,5	10,4	5,9	3,2

Примечание: И – исходная, ТК – термический крекинг, КК – каталитический крекинг

Таким образом, установлено, что добавка NiCrWC способствует изменению направленности протекающих реакций при безводородном крекинге тяжелых нефтей с преобладающих реакций конденсации при термокрекинге на преобладание реакций деструкции при крекинге в присутствии NiCrWC. Это изменение обусловлено следующими данными: замедлением образования продуктов уплотнения (исключение ЗН), за счет увеличения деструкции асфальтенов, глубокой деструкция высокомолекулярных компонентов нефти и увеличению выхода газообразных продуктов, а также бензиновых и дизельных фракций.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (Проект № FWRN-2021-0005).

Литература

1. International Energy Outlook 2016; Report № DOE/EIA-0484 (2016); U.S. Energy Information Administration: Washington, DC, 2016.
2. Castaneda L. C., Munoz J. A. D., Ancheyta J. // Catal. Today. 2014. V. 220–222. P. 248.
3. Shah A., Fishwick R., Wood J., Leeke G., Rigby S., Greaves M. // Energy Environ. Sci. 2010. V. 3. P. 700.

ТРАНСФОРМАЦИЯ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ КОМПОНЕНТОВ ГУДРОНА В ПРОЦЕССЕ ИНИЦИИРОВАННОГО КРЕКИНГА

А. В. Гончаров, Е. Б. Кривцов
Институт химии нефти СО РАН, Россия, Томск

TRANSFORMATION OF VACUUM RESIDUE SULFUR-CONTAINING COMPONENTS IN THE INITIATED CRACKING PROCESS

A. V. Goncharov, E. B. Krivtsov
IPC SB RAS, Russia, Tomsk
e-mail: mad111-2011@mail.ru

Стремительный рост энергопотребления, высокий спрос на моторное топливо, снижение запасов легких нефтей приводит к необходимости вовлечения в нефтепереработку тяжелых высоковязких нефтей, запасы которых в разы превышают остаточное количество маловязких нефтей [1]. Кроме того, сопутствующее увеличение содержания серы в добываемых нефтях, приводит к повышению доли получаемых высокосернистых вакуумных остатков (гудронов). Вовлечение гудрона в нефтеперерабатывающее производство позволит увеличить глубину переработки нефтяного сырья и получить дополнительные количества дистиллятных фракций с низкой температурной кипения. Однако переработка гудронов привычными технологическими процессами сопряжена с рядом трудностей, присущих их сложному химическому составу, который характеризуется высоким содержанием смолисто-асфальтеновых компонентов, гетероатомов, в частности серы, а также металлов [2]. Таким образом, разработка методов переработки гудронов, изучение маршрутов трансформации высокомолекулярных и гетероатомных соединений, а также поиск методов воздействия на них является актуальной задачей.

Целью данной работы являлось установление закономерностей термических превращений серосодержащих компонентов гудрона в процессе инициированного крекинга.

Объектом исследования являлся остаток атмосферно-вакуумной перегонки нефти на Новокуйбышевском нефтеперерабатывающем заводе. Термическую обработку гудрона проводили в оптимальных условиях, подобранных ранее [3]. Температура крекинга составляла 500 °С, продолжительность обработки составляла 30 минут. В качестве радикал-образующей добавки был выбран дидодеканоил пероксид (Acros Organics, CAS number 105-74-8, концентрация 99 % мас.). Количество добавки дидодеканоил пероксида (ДДП) составляло от 0,1 до 2,5 % мас. от массы навески гудрона. Вещественный состав гудрона и продуктов крекинга устанавливали по стандартной схеме (СТО 1246-2011). Содержание серы в жидких продуктах и маслах определяли рентгенофлуоресцентным методом на приборе «Спектроскан SL» (ГОСТ Р 51947–2002).

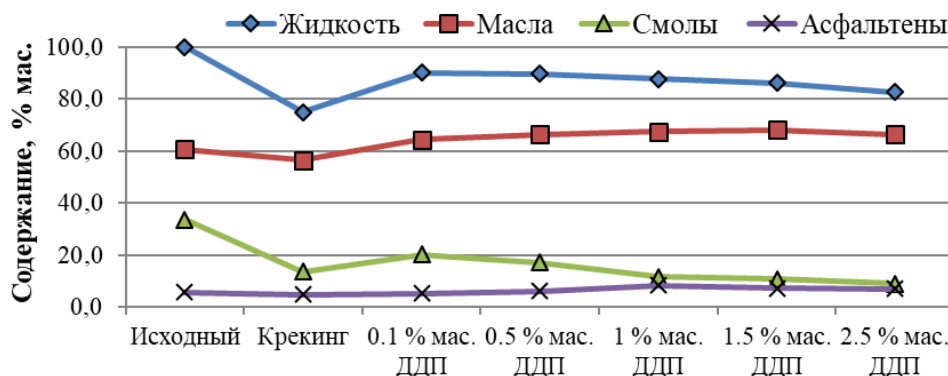


Рисунок 1 – Состав продуктов крекинга гудрона Новокуйбышевского НПЗ в присутствии добавки дидодеканоил пероксида

В составе исходного гудрона Новокуйбышевского НПЗ содержится: смол – 33,6 %, асфальтенов – 5,7 % мас. При проведении термообработки гудрона наблюдаются реакции конденсации смолисто-асфальтеновых компонентов в кокс, а также деструкции масел, что способствует значительному выходу побочных продуктов крекинга (газообразных и твердых продуктов) (рис. 1). Введение в реакционную зону незначительного количества дидодеканоил

пероксида (0,1 % мас.) приводит к замедлению реакций конденсации по маршруту смолы → асфальтены → кокс, что способствует увеличению выхода жидких продуктов. Повышение количества добавки дидодеканоил пероксида до 1,0 % мас. приводит к интенсификации реакции деструкции высокомолекулярных компонентов, что способствует снижению доли смол и асфальтенов в продуктах крекинга гудрона практически в 3 раза, и приводит к образованию компонентов, которые попадают в состав масел. Вероятно, это объясняется взаимодействием продуктов деструкции высокомолекулярных компонентов с радикалами, образованными при разложении дидодеканоил пероксида, что позволяет замедлить протекание реакций конденсации компонентов гудрона до твердых продуктов крекинга (рис. 2) [4].

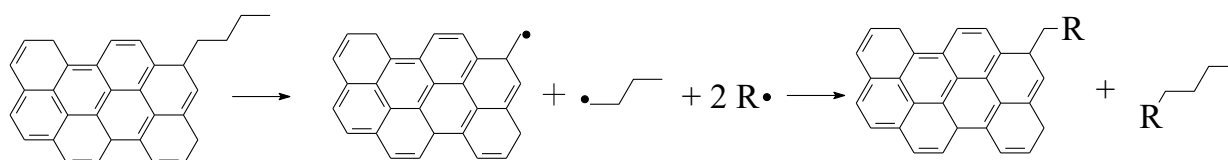


Рисунок 2 – Предполагаемая схема взаимодействия радикалообразующей добавки и продуктов термического распада асфальтенов

По результатам газо-жидкостной хроматографии установлено, что при термическом крекинге из исходных молекул смол и асфальтенов образуется набор гомологов бензо- и дибензотиофенов, которые конденсируются в состав жидких продуктов крекинга (рис. 3а).

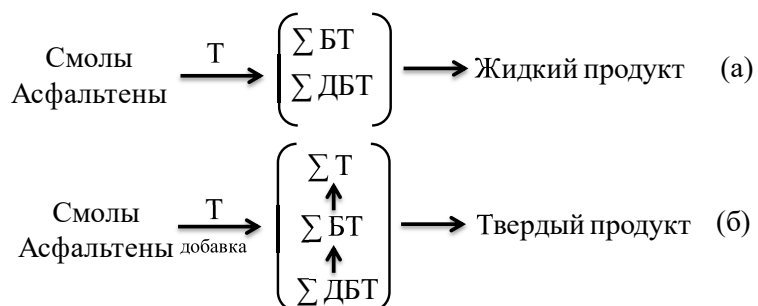


Рисунок 3 – Схема трансформации серосодержащих фрагментов смол и асфальтенов

Применение добавки дидодеканоил пероксида приводит к трансформации новообразованных серосодержащих структур по маршруту ДБТ→БТ→Т, что способствует увеличению низкомолекулярных серосодержащих соединений в составе жидких продуктов крекинга, а также дальнейшей их конденсации в твердые продукты крекинга (рис. 3б).

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии нефти СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (Проект № FWRN-2021-0005).

Литература

1. Yarboboev T., Sultanov Sh., Aminov F., Navotova D. // Bulletin of Science and Practice. 2020. V. 6. No. 7. P. 226.
2. Елецкий П. М., Соснин Г. А., Заикина О. О., Яковлев В. А. // Журнал Сибирского федерального университета. Химия. 2017. Т. 4. № 10. С. 545.
3. Goncharov A. V., Krivtsov E. B., Sviridenko N. N., Golovko A. K. // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2019. V. 597. No. 1. P. 012022.
4. Кривцов Е. Б., Гончаров А. В. // Нефтехимия. 2020. Т. 60. № 3. С. 394.

**ПЕРЕРАБОТКА C₂₊ УГЛЕВОДОРОДОВ НА САМООРГАНИЗУЮЩИХСЯ КАТАЛИЗАТОРАХ
МЕТОДОМ ССVD ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ УНВ**

С. Д. Афонникова^{1,2}, И. В. Мишаков^{1,2}, Ю. И. Бауман^{1,2}, А. А. Ведягин¹, Ю. В. Шубин^{2,3}

¹Центр НТИ ИК СО РАН, Россия, Новосибирск

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

³ИНХ СО РАН, Россия, Новосибирск

**PROCESSING OF C₂₊ HYDROCARBONS ON SELF-ORGANIZING CATALYSTS USING THE CCVD
METHOD TO PRODUCE CNF**

S. D. Afonnikova¹, I. V. Mishakov¹, Yu. I. Bauman¹, A. A. Vedyagin¹, Y. V. Shubin²

¹Boreskov Institute of Catalysis, Russia, Novosibirsk

²Boreskov Institute of Catalysis, Russia, Novosibirsk

³NIIC SB RAS, Russia, Novosibirsk

e-mail: sonya.afonnikova@yandex.ru

В настоящее время разработка нового подхода к переработке лёгких углеводородов (C₂-C₆), содержащихся в попутном нефтяном газе (ПНГ), является важной задачей для экономики Российской Федерации. Во многих местах нефтедобычи ПНГ подвергаются сжиганию, что приводит к загрязнению атмосферы, выбросам парниковых газов и экономическим потерям [1]. В связи с этим, поиск новых перспективных подходов к переработке попутного нефтяного газа представляется актуальным. Одним из перспективных вариантов переработки лёгких углеводородов, содержащихся в ПНГ, может выступать каталитический пиролиз. В результате каталитического пиролиза лёгких углеводородов образуется два основных продукта: водород, свободный от примеси CO_x, и углеродные нановолокна (УНВ). В силу особого набора физико-химических свойств, УНВ привлекают интерес как модифицирующая добавка в состав различных полимерных композиционных материалов. Ранее было показано, что добавление УНВ в небольших количествах в состав композитов приводит к улучшению их физико-механических свойств [2].

В данной работе был изучен процесс каталитического пиролиза лёгких углеводородов C₂-C₄ с использованием самоорганизующихся металлических катализаторов на основе Ni. В основе подхода лежит явление углеродной эрозии (УЭ), которое заключается в спонтанном разрушении массивного сплава (металла) при высокой температуре (400–800 °С) под действием углеродсодержащей атмосферы [3].

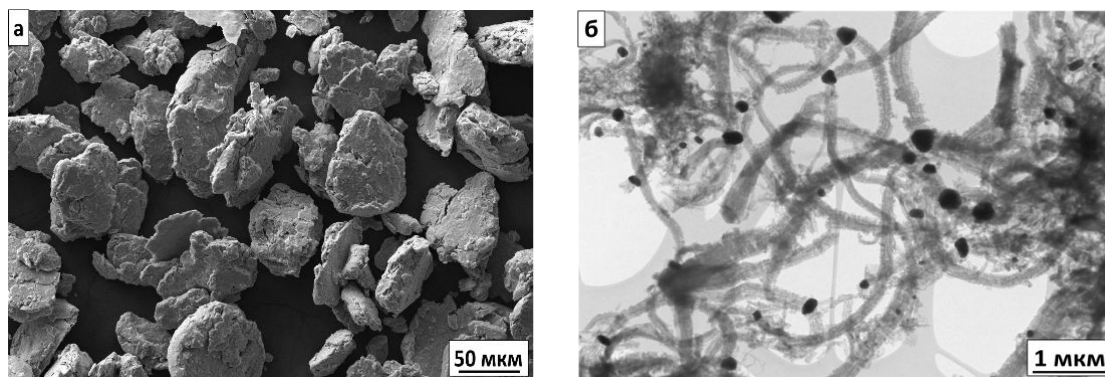


Рисунок 1 – (а) – массивный сплав Ni-Cu, полученный методом механохимического сплавления (данные СЭМ). (б) – образец УНВ, полученный в результате каталитического пиролиза смеси C₂-C₄ (данные ПЭМ). Условия реакции: T = 550 °С, 40 мин, C₂-C₄/H₂/.

В то же время известно, что процесс УЭ может быть целенаправленно использован для синтеза углеродных наноматериалов (УНМ) [4], поскольку в ходе разрушения массивного сплава происходит образование активных частиц, катализирующих рост УНМ. Такой катализатор можно назвать самоорганизующимся, так как в данном случае система сама подбирает оптимальный размер и форму каталитических частиц. В предыдущих работах было показано, что системы на основе Ni проявляют наибольшую активность в реакциях разложения углеродсодержащих газов [5]. Также было установлено, что добавление меди в состав катализатора приводит к значительной стабилизации работы никеля [6, 7].

В докладе будут представлены результаты исследования способа синтеза массивных сплавов на основе Ni методом механохимического сплавления в планетарной мельнице «Активатор-2S». Будет показано влияние таких параметров синтеза образцов как диаметр мелющих шаров, время активации и т.д. на гранулометрический состав и каталитическую активность Ni-сплавов в процессе переработки C₂₊ углеводородов методом CCVD [8]. Также будут продемонстрированы результаты по масштабированию предлагаемого процесса переработки углеводородов и определению оптимальных условий для осуществления процесса (длительность реакции, нагрузка на катализатор, температура процесса). Будет продемонстрировано влияние данных параметров на морфологию и текстурные параметры получаемых углеродных нановолокон.

На рисунке 2 показана зависимость удельной производительности катализатора ($P_{уд}$, (г/г_{кат})/ч) от температуры каталитического пиролиза смеси C₂-C₄. Видно, что зависимость имеет экстремальный характер, с максимумом в районе T = 600 °C ($P_{уд} = 42$ (г/г_{кат})/ч).

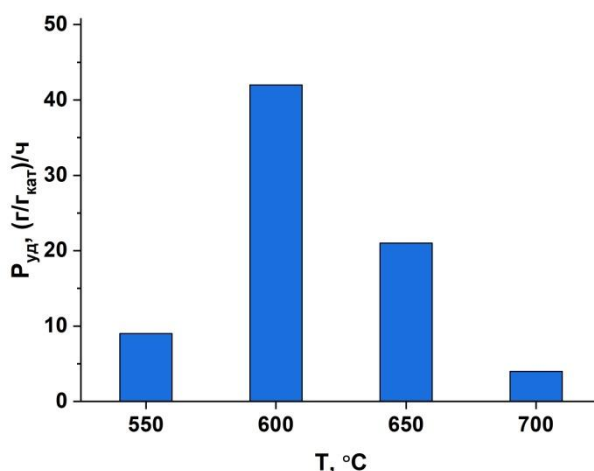


Рисунок 2 – Зависимость удельной производительности катализатора ($P_{уд}$) от температуры реакции для следующих условий: C₂-C₄/H₂/Ar; катализатор – Ni-Cu сплав.

Условия реакции: $m_{кат} = 100$ мг; $t = 40$ мин; скорость подачи УВ-сырья – 30 л/ч

В докладе также будут обсуждены возможные варианты практического использования УНВ в качестве модифицирующей добавки в состав полимерных композиционных материалов, а также антифрикционного агента в составе смазочных материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект 21-13-00414).

Литература

1. Справочник «Газпром в цифрах 2015–2019». ПАО «Газпром».
2. Nanni F., Travaglia P., Valentini M. // Compos. Sci. Technol. 2009. V. 69. No. 3–4. P. 485.
3. Guo X., Vanhaecke E., Vullum P. E., Ma J., Daham P.V., Gunawardana S., Walmsley J. C., Chen D., Venvik H. J. // Catal. Today. 2021. V. 369. P. 48.
4. Pacheco Benito S., Lefferts L. // Carbon. 2010. V. 48. P. 2862.
5. Буянов Р. А. // Химия в интересах устойчивого развития. 2000. Т. 8. № 3. С. 347.
6. Rastegarpanah A., Meshkani F., Rezaei M. // International Journal of Hydrogen Energy. 2017. V. 42. No. 26. P. 16476.
7. Torres D., Pinilla J. L., Suelves I. // Catalysts. 2018. V. 8. No. 8. P. 300.
8. Мишаков И. В., Афонникова С. Д., Бауман Ю. И., Шубин Ю. В., Тренихин М. В., Серкова А. Н., Ведягин А. А. // Кинетика и катализ. 2022. Т. 63. № 1. С. 110.

РЕАКЦИИ ПЕРЕНОСА ВОДОРОДА ПРИ ПРЕВРАЩЕНИИ УГЛЕВОДОРОДОВ И ГЕТЕРОАТОМНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ

О. В. Потапенко, А. С. Юртаева, Т. В. Бобкова, В. П. Доронин
 Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Институт катализа СО РАН, Россия, Омск

HYDROGEN TRANSFER REACTIONS IN THE TRANSFORMATION OF HYDROCARBONS AND HETEROATOMIC COMPOUNDS ON ZEOLITE-CONTAINING CATALYSTS

O. V. Potapenko, A. S. Iurtaeva, T. V. Bobkova, V. P. Doronin
 Center of New Chemical Technologies BIC, Russia, Omsk
 e-mail: potap@ihcp.ru

Под реакциями переноса водорода в процессе каталитического крекинга понимают превращение одного или нескольких субстратов (углеводородов или гетероатомных соединений), сопровождаемое перераспределением водорода между двумя молекулами без образования молекулярного водорода. Протекающие в процессе каталитического крекинга реакции переноса водорода оказывают большое влияние на направление превращения компонентов сырья и состав получаемых продуктов. Высокая активность в осуществлении реакций данного типа может приводить к снижению содержания непредельных соединений в пропан-пропиленовой и бутан-бутиленовой фракциях, а также к снижению октанового числа получаемого бензина крекинга (особенно его легкой фракции за счёт снижения содержания в них олефинов, содержащих от 5 до 7 атомов углерода, см. рисунок 1).

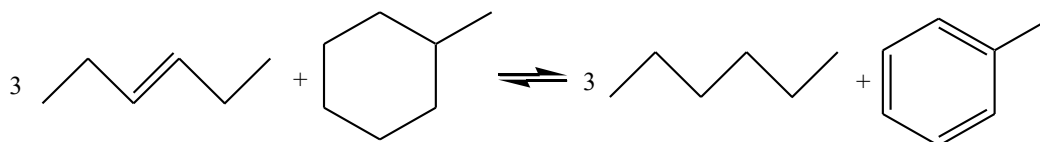


Рисунок 1 – Реакция насыщения гексена-3 в присутствии донора водорода в процессе каталитического крекинга

В ряде случаев реакции переноса водорода в процессе крекинга могут рассматриваться как целевые, например, в случае насыщения тиофеновых соединений с целью повышения селективности образования сероводорода (см. рисунок 2).

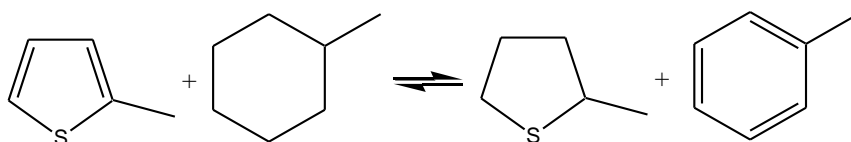


Рисунок 2 – Превращение 2-метилтиофена в 2-метил-тетрагидротиофен в присутствии донора водорода в процессе каталитического крекинга

Современные катализаторы крекинга представляют собой сложные композиционные материалы, состоящие из активных компонентов – цеолитов Y и ZSM-5, а также компонентов матрицы. Цеолиты по сравнению с другими компонентами катализатора крекинга могут оказывать максимальное влияние на вклад реакций данного типа. При этом цеолит Y по причине отсутствия стерических ограничений в большей степени, чем цеолит ZSM-5 обеспечивает протекание реакций перераспределения водорода. Активность цеолитов Y и ZSM-5 в реакциях переноса водорода существенно зависит от катионного состава и модуля. Подбор условий модифицирования компонентов и изменение состава катализатора являются эффективным инструментом для регулирования в широких пределах вклада данных реакций, что позволяет создавать каталитические системы под конкретные задачи.

В работе рассмотрены основные способы регулирования вклада реакций переноса водорода при превращении углеводородов и гетероатомных соединений на цеолитсодержащих катализаторах. Подробно рассмотрены совместные превращения углеводородов в присутствии сернистых (тиофеновых), азотистых (основных и нейтральных) и кислородсодержащих (спирты, растительные масла) соединений.

На основании данных по изучению влияния условий проведения и типа применяемого катализатора на состав получаемых продуктов предложены и апробированы процессы облагораживания низкосортных бензиновых фракций (требуется максимальный вклад реакций переноса водорода), направленный на очистку бензинов термических процессов от непредельных и сернистых соединений, и совместного каталитического крекинга легких и тяжелых нефтяных фракций (требуется минимальный вклад реакций переноса водорода), направленный на получение максимального выхода легких олефинов.

Исследования проведены с использованием оборудования ЦКП «Национальный центр исследования катализаторов» Института катализа СО РАН.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011890074-4).

ГРАФИТИЗАЦИЯ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ КАК СПОСОБ УВЕЛИЧЕНИЯ АКТИВНОСТИ $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ КАТАЛИЗАТОРА ГИДРООЧИСТКИ

М. О. Казаков^{1,2}, М. А. Казакова^{1,2}, М. Е. Ревякин^{1,2}, А. Г. Селютин^{1,2}, М. В. Парфенов^{1,2}, Ю. В. Ватутина¹,
О. В. Климов¹, А. С. Носков¹

¹*Институт катализа СО РАН, Россия, Новосибирск*

²*Новосибирский государственный университет, Россия, Новосибирск*

GRAPHITIZATION OF ALUMINA SURFACE FOR BOOSTING HYDROTREATING ACTIVITY OF $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ CATALYST

M. O. Kazakov^{1,2}, M. A. Kazakova^{1,2}, M. E. Revyakin^{1,2}, A. G. Selyutin^{1,2}, M. V. Parfenov^{1,2}, Yu. V. Vatutina¹,
O. V. Klimov¹, A. S. Noskov¹

¹*Boreskov Institute of Catalysis, Russia, Novosibirsk*

²*Novosibirsk State University, Russia, Novosibirsk*

e-mail: kazakov@catalysis.ru

В последние годы в связи с ужесточением требований к качеству всех видов топлив, а также в связи с вовлечением в переработку более тяжелых нефтей традиционные сульфидные $\text{Co}(\text{Ni})\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторы требуют значительной доработки с целью увеличения их активности и стабильности [1]. Одним из ключевых подходов к разработке катализатора гидроочистки нового поколения является синтез носителя, позволяющий повысить дисперсность нанесенного сульфидного компонента. В настоящее время $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ является наиболее широко используемым носителем для приготовления катализаторов гидроочистки благодаря своей высокой термостабильности, хорошим текстурным и прочностным характеристикам, а также доступности. Однако, несмотря на большое количество положительных качеств оксида алюминия, он имеет существенный недостаток, связанный с сильным взаимодействием между активным компонентом и носителем, которое реализуется при нанесении и закреплении предшественников $\text{Co}(\text{Ni})$ и Mo и формировании сульфидного компонента. Среди потенциальных альтернативных носителей большое внимание привлекают углеродные материалы, поскольку они обладают рядом очевидных преимуществ, таких как большая площадь поверхности, отсутствие сильных кислотно-основных центров, а также высокая устойчивость к коксообразованию. Однако углеродные материалы имеют ряд существенных недостатков, среди которых низкая прочность, а также, в случае активированных углей, наличие микропор. Таким образом, разработка композитного носителя, сочетающего положительные характеристики алюмооксидных и углеродных материалов, позволит устранить недостатки, присущие каждому из них в отдельности, и получить более эффективный катализатор гидроочистки. В настоящей работе предложен подход к синтезу мезопористого композитного носителя $\text{C}@\text{Al}_2\text{O}_3$ для CoMo катализатора гидроочистки. Носитель представляет собой оксид алюминия, покрытый слоем графитоподобного углерода, который получен методом химического газофазного разложения этилена [2].

Носители $\text{C}@\text{Al}_2\text{O}_3$ с различной степенью покрытия углеродом получали методом химического газофазного разложения этилена на поверхности Al_2O_3 при температуре 680 °С в течение 5–360 мин. Катализаторы CoMo готовили пропиткой Al_2O_3 и $\text{C}@\text{Al}_2\text{O}_3$ носителей водными растворами, содержащими предшественники кобальта и молибдена и лимонную кислоту [2–3]. Концентрация металлов в пропиточных растворах соответствовала содержанию Co и Mo в катализаторах 3,2 и 12,0 % мас. соответственно. Сульфидирование катализаторов проводили в потоке H_2S . Катализаторы тестировали в реакциях гидрообессеривания дибензотиофена (ДБТ) и гидродеазотирования хинолина в реакторе с неподвижным слоем катализатора при следующих условиях: $T = 270$ °С, $P = 3,5$ МПа, ОСПС 20 ч^{-1} , $\text{H}_2/\text{сырье} = 500 \text{ нм}^3/\text{м}^3$.

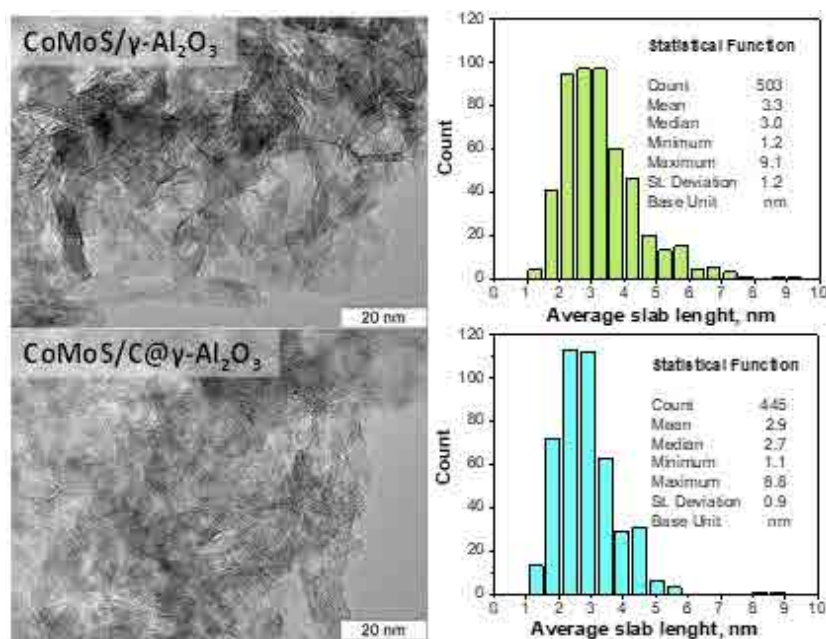


Рисунок 1 – ПЭМ микрофотографии образцов CoMoS/Al₂O₃ и CoMoS/C@Al₂O₃

За счет варьирования времени графитизации Al₂O₃ от 5 до 360 минут была получена серия носителей с содержанием углерода от 1,4 до 29 % мас. Показано, что графитизация в течение 5–30 минут не приводит к значительным изменениям текстурных характеристик по сравнению с исходным оксидом алюминия. Длительность выдержки более 120 минут приводит к формированию монослойного углеродного покрытия на поверхности оксида алюминия и снижению удельной поверхности и объема пор. Установлено, что углерод в составе C@Al₂O₃ образцов независимо от времени графитизации присутствует в виде нанокристаллического графита.

Активность CoMoS катализаторов на основе композитных носителей C@Al₂O₃ превосходит активность CoMoS катализатора на основе исходного Al₂O₃: конверсия ДБТ 42–53 % и 30 % соответственно. Зависимость гидрообессеривающей активности от времени графитизации и, соответственно, от степени графитизации проходит через максимум. При этом максимальная активность в гидрообессеривании достигается при степени графитизации носителя около 50 % (широкий максимум от 35 до 60 %). По гидродеазотирующей активности катализаторы на основе композитных носителей близки к CoMoS/Al₂O₃. Положительный эффект использования C@Al₂O₃ композитных носителей достигается за счет увеличения дисперсности сульфидного компонента при преимущественном сохранении текстурных характеристик исходного оксида алюминия.

Представленный в работе подход позволяет селективно модифицировать поверхность оксида алюминия слоем графитоподобного углерода и может использоваться для повышения активности традиционных катализаторов гидроочистки. Повышение гидрообессеривающей активности катализатора достигается за счет графитизации только части поверхности оксида алюминия без изменения его структурных и текстурных характеристик.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках научного проекта № 21-73-10039.

Литература

1. van Veen J. A. R. // *Catalysis Today*. 2017. V. 292. P. 2.
2. Kazakova M. A., Vatutina Yu. V., Prosvirin I. P., Gerasimov E. Yu., Shuvaev A. V., Klimov O. V., Noskov A. S., Kazakov M. O. // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2021. V. 317. 111008.
3. Vatutina Yu. V., Kazakova M. A., Gerasimov E. Yu., Prosvirin I. P., Klimov O. V., Noskov A. S., Kazakov M. O. // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2020. V. 59. P. 20612.

ФОРМИРОВАНИЕ СМЕШАННОЙ ОКСИДНОЙ СИСТЕМЫ Mg-Ga-O_x ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В КАЧЕСТВЕ НОСИТЕЛЯ ПЛАТИНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЕГИДРИРОВАНИЯ ПРОПАНА

Н. Н. Леонтьева¹, Л. Н. Степанова¹, А. В. Лавренов¹, С. В. Черепанова², В. А. Дроздов¹

¹Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Институт катализа СО РАН, Россия, Омск

²Институт катализа СО РАН, Россия, Новосибирск

FORMATION OF MIXED OXIDE Mg-Ga-O_x SYSTEM FOR USE AS A CARRIER OF PLATINUM CATALYSTS FOR PROPANE DEHYDROGENATION

N. N. Leonteva¹, L. N. Stepanova¹, A. V. Lavrenov¹, S. V. Cherepanova², V. A. Drozdov¹

¹Center of New Chemical Technologies BIC, Russia, Omsk

²Boriskov Institute of Catalysis, Russia, Novosibirsk

e-mail: n_n_leonteva@list.ru

Оксидные системы на основе слоистых двойных гидроксидов (СДГ) при использовании в качестве носителей для платиновых катализаторов в реакциях дегидрирования алканов обеспечивают высокую селективность и стабильность катализаторов в условиях закоксовывания и окислительно-восстановительных обработок [1]. Во многом это связано с высокими значениями удельной поверхности и ярко выраженными основными свойствами оксидной фазы, а также термостабильностью частиц платины, получаемых при восстановлении.

Молекулярный дизайн современных катализаторов не возможен без понимания связи между химическим составом и характеристиками получаемых кристаллических структур, поскольку каталитические свойства, во многом, определяются реальной кристаллической структурой носителя. В работе рассмотрены результаты исследования формирования оксидной фазы на основе MgGa СДГ (мольное отношение Mg:Ga равно 2) в широком интервале температур в *ex-situ* и *in-situ* условиях, в том числе после нанесения платины.

Для исследования дефектной структуры использовался метод рентгеновской дифракции с использованием моделирования рентгенограмм в приближении одномерно разупорядоченного кристалла. Этот подход наиболее применим для слоистых систем, содержащих планарные дефекты, поскольку их наличие приводит к появлению на рентгеновских дифракционных картинах дополнительных дифракционных пиков, наличию уширений или к изменению формы профилей рентгеновских отражений. Такой тип дефектов не может быть учтен при рассмотрении кристалла в рамках традиционного метода Ритвельда как трехмерной периодической структуры. Кроме того, этот подход можно расширить и на кубические кристаллы, при рассмотрении их как чередующиеся слои октаэдров и/или октаэдров и тетраэдров в направлении плотнейшей упаковки, что также может дать дополнительную информацию о реальной структуре оксидной фазы.

В результате обработки рентгенограмм в приближении одномерно разупорядоченного кристалла удалось установить тип и количество планарных дефектов в исходном MgGa СДГ, определить пути структурных перестроек при термообработке СДГ до температуры 700 °С и установить структуру оксидов, полученных при разных температурах. В заключении оценена эффективность платиновых катализаторов, полученных на основе MgGa СДГ, в процессе дегидрирования пропана.

Работа выполнена в рамках Государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011890074-4).

Литература

1. Abelló S., Verboekend D., Bridier B., Pérez-Ramírez J. // Journal of Catalysis. 2008. V. 259. No. 1. P. 85.

ФОРМИРОВАНИЕ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ АЛЮМОМОЛИБДЕНОВОГО КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ РАЗЛИЧНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ УГЛЕВОДОРОДОВТ. Р. Карпова¹, М. А. Моисеенко¹, Л. Н. Степанова¹, А. В. Лавренов¹, А. Б. Арбузов¹, Н. Н. Леонтьева¹,
А. В. Бухтияров², Т. С. Глазнева²¹Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Институт катализа СО РАН, Россия, Омск²Институт катализа СО РАН, Россия, Новосибирск**FORMATION OF THE ACTIVE SITES OF MOLYBDENIA-ALUMINA CATALYST FOR HYDROCARBON CONVERSIONS**T. R. Karpova¹, M. A. Moiseenko¹, L. N. Stepanova¹, A. V. Lavrenov¹, A. B. Arbuzov¹, N. N. Leont'eva¹,
A. V. Bukhtiyarov², T. S. Glazneva²¹Center of New Chemical Technologies BIC, Russia, Omsk²Boreskov Institute of Catalysis, Russia, Novosibirsk

e-mail: ktr@ihcp.ru

Катализаторы на основе оксида молибдена широко применяются в промышленности в процессах гидроочистки [1, 2], гидрокрекинга [3], метатезиса [4, 5] углеводородов. Среди них наибольший интерес представляют алюмомолибденовые катализаторы, характеризующиеся наряду с активностью и развитой пористой структурой высокой термической стабильностью и механической прочностью, что принципиально важно для их регенерации и продолжительного использования.

В рамках данной работы изучено влияние среды (воздух, аргон, водород) при термической обработке (550–590 °С) катализатора $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (8,2 % мас. MoO_3) на состояние его активной поверхности, предпринята попытка установления взаимосвязи строения образующихся на поверхности катализатора соединений молибдена с протеканием различных процессов превращения пропилена (олигомеризация, метатезис) и пропана (дегидрирование, крекинг, ароматизация).

По данным спектральных исследований (ИК, КРС, ЭСДО, РФЭС) и каталитических испытаний установлено, что при высокотемпературной обработке алюмомолибденового катализатора в окислительной и инертной средах на его поверхности формируются преимущественно изолированные поверхностные мономолибдаты, выступающие в роли предшественников активных центров реакции метатезиса алкенов. При этом активация катализатора в токе инертного газа перед взаимодействием с алкеном облегчает процесс формирования активных центров метатезиса – карбеновых комплексов молибдена. Обработка в водороде приводит к частичному восстановлению соединений молибдена и увеличению степени их агломерации, т.е. к уменьшению количества активных центров метатезиса и, как следствие, к более интенсивному протеканию реакции олигомеризации на кислотных центрах катализатора. С другой стороны образование в ходе восстановительной обработки полимолибдатовых структур с атомами молибдена в степени окисления +4 (+5) обеспечивает высокую активность катализатора в превращении пропана с преимущественным его дегидрированием и ароматизацией образующегося пропилена с образованием моноароматических углеводородов.

В результате на примерах превращения пропана и пропилена показано, что один и тот же алюмомолибденовый катализатор в зависимости от условий его предварительной обработки может быть использован для осуществления как гидро-дегидрогенизационных процессов, так и кислотно-контролируемых реакций, а также специфических реакций метатезиса углеводородов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011890074-4).

Литература

1. Sajkowski D. J., Miller J. T., Zajac G. W. // Applied Catalysis. 1990. V. 62. No. 1. P. 205.
2. Song C. // Catalysis Today. 2003. V. 86. No. 1–4. P. 211.
3. Yang J., Zuo T., Lu Y., Zeng W., Lu J. // Journal of Fuel Chemistry and Technology. 2019. V. 47, No. 9. P. 1053.
4. Mol J. // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 2004. V. 213. No. 1. P. 39.
5. Lwin S., Wachs I. E. // ACS Catalysis. 2014. V. 4. No. 8. P. 2505.

ВЛИЯНИЕ ПЕПТИЗИРУЮЩЕГО АГЕНТА НА СВОЙСТВА КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРООЧИСТКИ БЕНЗИНА КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА

Е. А. Авдеенко, О. В. Климов, К. А. Надеина, И. С. Голубев, Е. Ю. Герасимов, А. С. Носков
Институт катализа СО РАН, Россия, Новосибирск

INFLUENCE OF PEPTIZING AGENT ON THE PROPERTIES OF FCC GASOLINE HYDROTREATING CATALYSTS

E. A. Avdeenko, O. V. Klimov, K. A. Nadeina, I. S. Golubev, E. Y. Gerasimov, A. S. Noskov
Boreskov Institute of Catalysis, Russia, Novosibirsk
e-mail: sea@catalysis.ru

Бензин каталитического крекинга (БКК) применяется при компаундировании товарного моторного топлива. И при его гидроочистке (ГО) важно достигать не только низких содержаний серы, но и стараться минимизировать снижение октанового числа (ОЧ) в ходе процессе. Аморфный алюмосиликат (ASA) является перспективным компонентом катализаторов ГО БКК, поскольку повышает селективность гидрообессеривания и увеличивает вклад реакций изомеризации низкооктановых компонентов в высокооктановые [1]. Однако ASA-содержащие носители обладают низкими значениями физической прочности, поэтому требуют значительного количества связующего компонента и тщательного выбора пептизирующего агента, который оказывает существенное влияние как на физические, так и на химические параметры получающегося носителя [2]. В данной работе показано влияние природы пептизирующего агента и его количества на физико-химические параметры получающихся CoMo-катализаторов, а также их активность в модельных реакциях гидрообессеривания тиофена, а также гидрирования и изомеризации гексена-1.

Были приготовлены три серии носителей с массовым соотношением $Al_2O_3/ASA = 50/50$, растворы азотной кислоты (АК), лимонной кислоты (ЛК) и аммиака (А) были использованы в качестве пептизирующих агентов (ПА). Мольное соотношение $ПА/Al_2O_3$ варьировалось от 0,03 до 0,12. Содержание металлов в катализаторах составило 6,0 % мас. молибдена и 2,2 % мас. кобальта. Образцы носителей и катализаторов были исследованы комплексом физико-химических методов. Катализаторы были газофазно сульфидированы и протестированы в гидроочистке модельной смеси, содержащей 40 % мас. толуола, 40 % мас. циклогексана, 20 % мас. гексена-1 и 250 ppm серы в виде тиофена. Условия испытаний: давление – 2,5 МПа, объемная скорость подачи сырья – 10 ч^{-1} , соотношение $H_2/\text{сырье} = 200 \text{ нм}^3/\text{м}^3$, температура – 220 °С и 240 °С. Жидкие и газовые пробы были проанализированы с использованием газовой хроматографии на хроматографе Arnel 4050 Clarus (PerkinElmer, США). Остаточное содержание серы было определено согласно ASTM 5453.

Носители, пептизированные аммиаком, обладают более развитой текстурой, чем пептизированные кислотами. Увеличение количества аммиака повышает величину удельной поверхности и объема пор. Для образцов, пептизированных кислотами, с увеличением кислотного модуля происходит снижение среднего диаметра пор и объема пор. Пептизация ЛК позволяет получать носители с меньшими текстурными параметрами, чем пептизация АК. Наименьшие значения объемной прочности на раздавливание (ОПР) демонстрируют образцы носителей, приготовленные с аммиаком, этот параметр снижается с ростом аммиачного модуля (рис. 1). Для носителей, пептизированных АК и ЛК, зависимость ОПР от кислотного модуля не является линейной, наблюдается перегиб кривой при соотношении $AK/Al_2O_3=0,09$ и соотношении $ЛК/Al_2O_3=0,06$.

По данным ПЭМ, морфология активного компонента, локализованного на поверхности Al_2O_3 , зависит от типа и количества ПА. С ростом соотношения AK/Al_2O_3 наблюдается снижение числа слоев в пакете и средней длины слоя. Использование различных количеств ЛК оказывает незначительно влияние на морфологию активных сульфидных частиц. Пептизация носителя аммиаком приводит к увеличению среднего числа слоев в пакете с ростом аммиачного модуля.

Общая кислотность носителей и катализаторов достаточно близка между собой вне зависимости от выбора пептизирующего агента. Однако с увеличением количества лимонной кислоты и аммиака в носителях можно отметить увеличение соотношения слабые/средние

кислотные центры. Для образцов, пептизированных азотной кислотой, ситуация обратная – с ростом кислотного модуля отношение слабых/средних кислотных центров снижается.

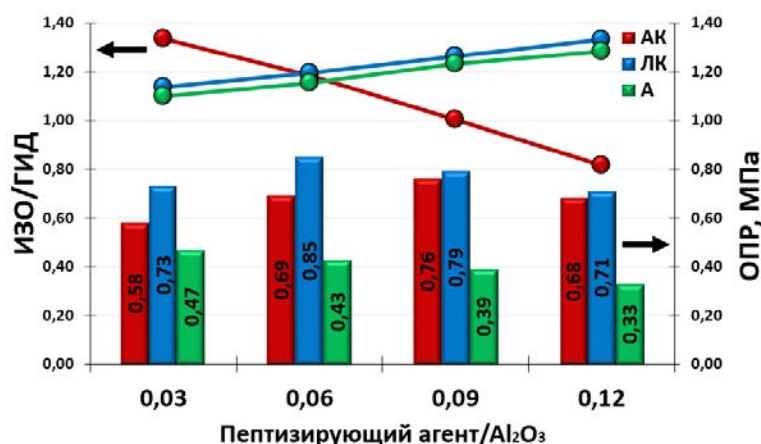


Рисунок 1 – Зависимость ОПР и соотношения изомеризующей и гидрирующей активности от природы и количества пептизирующего агента в катализаторах ГО БКК

Наибольшую степень удаления серы в процессе гидроочистки демонстрируют катализаторы, приготовленные с использованием аммиака. Наименьшую гидрообессеривающую активность – образцы с азотной кислотой. Вне зависимости от природы ПА, с увеличением количества ПА конверсия серы на катализаторе планомерно возрастает. Преобладание изомеризующей активности над гидрирующей (соотношение ИЗО/ГИД > 1) характерно для большинства исследованных катализаторов. Образцы с ЛК в основном демонстрируют большую изомеризующую способность, что приводит к получению более высокооктанового продукта. Увеличение количества АК в составе носителя приводит к снижению изомеризующей (ИЗО) и росту гидрирующей (ГИД) активностей (рис. 1). Для образцов с аммиаком и ЛК рост соотношения ПА/ Al_2O_3 приводит к повышению ИЗО способности.

Таким образом, было определено, что природа и количество пептизирующего агента оказывает существенное влияние на физико-химические свойства и активность CoMo-катализатора гидроочистки БКК. Однако при выборе оптимального катализатора необходимо учитывать не только каталитическую активность в целевых и побочных реакциях, но также и физические параметры образцов. Высокие значения ОПР необходимы для возможности использования катализатора в промышленных условиях, как следствие комбинация физических и каталитических свойств должна определять выбор пептизирующего агента и его количества, использованных при приготовлении катализатора гидроочистки.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 22-13-20013) и Новосибирской области (соглашение № р-5 от 06.04.2022). Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект № АААА-А21-121011890074-4).

Литература

1. Nadeina K. A., Klimov O. V., Pereima V. Yu., Koryakina G. I., Danilova I. G., Prosvirin I. P., Gerasimov E. Yu., Yegizariyan A. M., Noskov A. S. // *Catalysis Today*. 2016. V. 271. P. 4.
2. Vatutina Yu. V., Nadeina K. A., Klimov O. V., Kazakov M. O., Danilova I. G., Cherepanova S. V., Khabibulin D. F., Gerasimov E. Yu., Prosvirin I. P., Dik P. P., Noskov A. S. // *Catalysis Today*. 2021. V. 375. P. 377.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПЛАСТИФИЦИРУЮЩЕГО АГЕНТА НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФОРМОВОЧНЫХ МАСС ПСЕВДОБЕМИТА, НА СВОЙСТВА Al_2O_3 -НОСИТЕЛЕЙ И СОМОР/ Al_2O_3 КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРООЧИСТКИ ДИЗЕЛЬНОЙ ФРАКЦИИ

П. П. Мухачёва, Ю. В. Ватутина, К. А. Надеина, В. Ю. Кругляков, О. В. Климов, А. С. Носков
Институт катализа СО РАН, Россия, Новосибирск

STUDY OF THE EFFECT OF PLASTICIZING AGENT ON RHEOLOGICAL PROPERTIES OF PSEUDOBEMITE KNEADING PASTE, PROPERTIES OF Al_2O_3 -SUPPORTS AND СОМОР/ Al_2O_3 HYDROTREATING CATALYSTS

P. P. Mukhacheva, Yu. V. Vatutina, K. A. Nadeina, V. Yu. Kruglyakov, O. V. Klimov, A. S. Noskov
Boreskov Institute of Catalysis, Russia, Novosibirsk
e-mail: mukhacheva.polina@mail.ru

В качестве нанесенных катализаторов гидроочистки дизельной фракции используют СоМоР/ Al_2O_3 [1]. Наиболее распространенным методом приготовления гранулированного алюмооксидного носителя для СоМоР/ Al_2O_3 катализаторов является формование пластичной пасты псевдобемита (ПБ) пластифицирующим агентом (ПА) методом экструзии с последующей термообработкой полученных экструдатов. На качество формовочной массы влияют такие параметры, как вязкость, пластичность, эластичность, период релаксации и т.д. Известно, что варьированием ПА можно добиться изменения текстурных и кислотных характеристик Al_2O_3 -носителя [2, 3]. Однако в литературе представлено мало работ, посвященных изучению влияния ПА на реологическое поведение формовочных масс, а также их последующее влияние на текстурные и кислотные свойства Al_2O_3 -носителей и СоМоР/ Al_2O_3 катализаторов.

В данной работе были получены Al_2O_3 -носители путем перемешивания порошкообразной массы ПБ с раствором ПА и формованием полученной пластичной массы методом экструзии с дальнейшей термообработкой экструдатов. В качестве ПА использовали уксусную (УК), винную (ВК), яблочную (ЯК) и щавелевую (ЩК) кислоты и гидрокарбонат аммония (ГКА). Полученные образцы носителей далее обозначены А1-Х, где Х – ПА. На основе синтезированных носителей были также получены образцы СоМоР-катализаторов гидроочистки, которые далее обозначены соответственно СоМоР/А1-Х. Также в работе было проведено тестирование катализаторов в реакциях гидрообессеривания (ГДС) и гидродеазотирования (ГДА) дизельной фракции.

Наибольшее значение пластической прочности (P_m), определенное с использованием конического пластометра, наблюдалось для А1-ВК (249 кПа), что указывает на формирование более прочных связей между частицами ПБ (табл. 1). В то же время образец А1-ВК характеризовался наибольшим значением пластичной вязкости (η), которая была определена с использованием пластометра с параллельно-сдвигающейся пластиной, что свидетельствует о низкой скорости развития пластических деформаций. Наименьшая величина пластичности (P_c) и наибольшее значение периода релаксации (Θ) массы получено для образца А1-УК, что говорит о его малой подвижности. Наибольшая доля пластических деформаций ($\epsilon_{пл}$) была получена для образца А1-ЩК, что указывает на то, что данный образец будет легче формоваться.

Таблица 1 – Структурно-механические свойства формовочных масс на основе ПБ

Образец	А1-УК	А1-ВК	А1-ЯК	А1-ЩК	А1-ГКА
P_m , кПа	198	249	205	214	195
η , $\cdot 10^{-9}$, Па·с	92,5	190,8	120,8	22,7	60,0
P_c , $\cdot 10^6$ с ⁻¹	0,1	0,66	0,36	8,81	2,5
Θ , с	2236	817	1404	183	628
$\epsilon_{пл}$, %	41,4	53,5	40,6	83,0	59,5

По результатам исследования методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота образец А1-ГКА характеризовался наиболее высоким значением удельной площади поверхности ($S_{уд}$) (259 м²/г), а образец А1-ВК – самым низким (220 м²/г) (табл. 2). После нанесения активных металлов самая высокая $S_{уд}$ была получена для катализатора СоМоР/А1-ЩК (203 м²/г). Объем пор ($V_{пор}$) для всех образцов носителей был одинаковым и составил

0,5 см³/г, после нанесения активных металлов объем пор во всех случаях уменьшился до 0,3 см³/г, что может косвенно говорить об отсутствии блокировки значительного объема мезопор.

Таблица 2 – Текстульные характеристики носителей

Образец	S _{уд} , М ² /Г _{носит.}	V _{пор} , см ³ /Г	D _{пор} , нм	Распределение пор по размерам		
				<7 нм, %	7–13 нм, %	13–50 нм, %
Al-УК / CoMoP/Al-УК	232 / 152	0,5 / 0,3	9,3 / 9,7	31 / 35	59 / 58	9 / 5
Al-ВК / CoMoP/Al-ВК	220 / 175	0,5 / 0,3	8,7 / 8,4	47 / 49	38 / 35	13 / 16
Al-ЩК / CoMoP/Al-ЩК	232 / 203	0,5 / 0,3	8,6 / 8,1	47 / 48	38 / 38	14 / 12
Al-ЯК / CoMoP/Al-ЯК	233 / 171	0,5 / 0,3	9,3 / 9,0	36 / 37	49 / 50	11 / 11
Al-ГКА / CoMoP/Al-ГКА	259 / 181	0,5 / 0,3	8,3 / 8,3	39 / 47	53 / 48	7 / 5

В ходе работы были проведены испытания образцов CoMoP-катализаторов в процессе гидроочистки прямогонного дизельного топлива (S=3100 ppm, N=90 ppm) при следующих условиях: p=4,0 МПа, T₁=340°C, T₂=350°C, H₂/сырьё=400 Нм³/м³. Наибольшую активность в реакции ГДС при 350°C проявили катализаторы CoMoP/Al-ВК и CoMoP/Al-ЩК. В реакции ГДА наиболее активным стал образец CoMoP/Al-ГКА (рис. 1). Полученные изменения в активности, вероятно, связаны с изменением в формировании активного компонента за счет использования разных ПА.



Рисунок 1 – Остаточное содержание S и N в продукте гидроочистки реального сырья при 350 °C

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России в рамках бюджетного проекта Института катализа СО РАН № ББФ АААА-А21-121011890074-4.

Литература

1. Coulier L., Niemantsverdriet J. W. Hydrotreating model catalysts: from characterization to kinetics. Technische Universiteit Eindhoven. 2001.
2. Vatutina Y. V., Nadeina, K. A., Klimov, O. V., Kazakov, M. O., Danilova, I. G., Cherepanova, S. V., Khabibulin, D. F., Gerasimov, E. Y., Prosvirin, I. P., Dik, P. P., Noskov, A. S. // Catalysis Today. 2021. V. 375. P. 377.
3. Stanislaus A., Absi-Halabi M., Al-Dolama K. // Applied Catalysis. 1988. V. 39. P. 239.

**ВЛИЯНИЕ СООТНОШЕНИЯ Ni/Mo НА СТРУКТУРУ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ
ХАРАКТЕРИСТИКИ NiMo/Al₂O₃ КАТАЛИЗАТОРОВ В СЕЛЕКТИВНОМ ГИДРИРОВАНИИ
ИЗОПРЕНА**

А. А. Саломатина, К. А. Надеина, О. В. Климов, А. С. Носков
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Россия, Новосибирск

**INFLUENCE OF NiMo RATIO ON STRUCTURE AND CATALYTIC PERFORMANCE OF
NiMo/Al₂O₃ CATALYSTS FOR SELECTIVE ISOPRENE HYDROGENATION**

А. А. Salomatina, K. A. Nadeina, O. V. Klimov, A. S. Noskov
Boreskov Institute of Catalysis, Russia, Novosibirsk
e-mail: saa@catalysis.ru

В настоящее время наблюдается вовлечение в переработку все более тяжелых и высокосернистых нефтей, что приводит к возрастанию роли термических и термокаталитических процессов. Бензиновые фракции, полученные в ходе вторичных процессов переработки нефти (превращение тяжелых нефтяных дистиллятов, термолизного масла, вакуумного газойля и т.п.), не могут быть использованы без предварительной обработки, поскольку содержат значительные количества сернистых соединений и непредельных углеводородов. Удаление нежелательных соединений из бензиновых фракций осуществляется в ходе гидроочистки (ГО). Оптимальные температура и давление данного процесса находятся в диапазоне 260–420 °С и 1,5–6 МПа, соответственно.

Гидроочистка таких бензинов осложняется наличием в их составе значительного количества диеновых углеводородов – нестабильных соединений, легко полимеризующихся в типичных условиях процесса ГО. Подобная полимеризация приводит к закоксовыванию катализатора, что приводит к сокращению срока его эксплуатации. Поэтому процесс гидроочистки бензиновых фракций вторичных процессов проводят в две стадии, на первой из которых происходит селективное гидрирование диенов (СГД) [1].

В промышленности для стадии СГД процесса ГО бензинов используются сульфидные NiMo/Al₂O₃ катализаторы. При этом российские нефтеперерабатывающие предприятия на данной стадии используют исключительно импортные катализаторы. Стоит также отметить, что в научной и патентной литературе практически не освещен вопрос влияния состава и способа приготовления NiMo катализаторов на их характеристики в процессе СГД. Таким образом, научный задел в данной области отсутствует. В связи с этим разработка отечественных конкурентоспособных катализаторов селективного гидрирования диенов в составе бензиновых фракций вторичных процессов является чрезвычайно важной задачей.

В данной работе исследовалось влияние соотношения активных металлов на структуру и каталитические характеристики NiMo/Al₂O₃ катализаторов в реакции селективного гидрирования модельной смеси, содержащей изопрен в качестве диенового углеводорода.

Серия NiMo/Al₂O₃ катализаторов была синтезирована методом пропитки готового алюмооксидного носителя, полученного на промышленном оборудовании. В рамках серии варьировали мольное соотношение Ni/Mo от 0,5 до 2,0. Перед проведением каталитических испытаний образцы сульфидировали в потоке сероводорода. Катализаторы были протестированы в процессе селективного гидрирования модельной смеси в следующих условиях: P – 2,0 МПа, T – 90–110 °С, ОСПС – 3,5 ч⁻¹, соотношение H₂/сырьё – 200 л/л. В качестве сырья использовали модельную смесь, содержащую 10 % мас. гексена, 2 % мас. изопрена, 0,0525 % мас. тиофена, 0,056 % мас. изобутилмеркаптана, остальное – n-гептан. Активность катализаторов оценивали по степени превращения изопрена, селективность – по выходу побочных продуктов полного гидрирования изопрена и гексена-1. Содержание компонентов в модельной смеси и продукте процесса СГД контролировалось с использованием метода газовой хроматографии. Пропиточные растворы и полученные катализаторы были исследованы с помощью физико-химических методов анализа.

По данным УФ-Вид спектроскопии часть никеля в прокаленных образцах присутствует в форме шпинели NiAl₂O₄. Увеличение соотношения Ni/Mo приводит к росту интенсивности полос, соответствующих ионам Ni²⁺ в составе алюмината никеля. Согласно данным РФА, с увеличением содержания никеля в прокаленных образцах наблюдается небольшое увеличение параметра решетки, что может быть обусловлено встраиванием катионов никеля

в структуру оксида алюминия. По данным РФЭС для сульфидных образцов с увеличением соотношения Ni/Mo наблюдается агломерация частиц никеля на поверхности, а также увеличивается количество ионов никеля в составе шпинели $NiAl_2O_4$. Согласно данным ПЭМВР, при увеличении соотношения Ni/Mo практически не изменяется морфология частиц MoS_2 , однако наблюдается агломерация сульфидов молибдена и никеля.

При тестировании катализаторов в процессе СГД модельной смеси получено, что при увеличении мольного соотношения Ni/Mo от 0,5 до 2 происходит увеличение конверсии изопрена (рис. 1). Установлено, что максимальная селективность наблюдается для образца NiMo/Al₂O₃ катализатора с мольным соотношением Ni/Mo=1,5 (табл. 1).

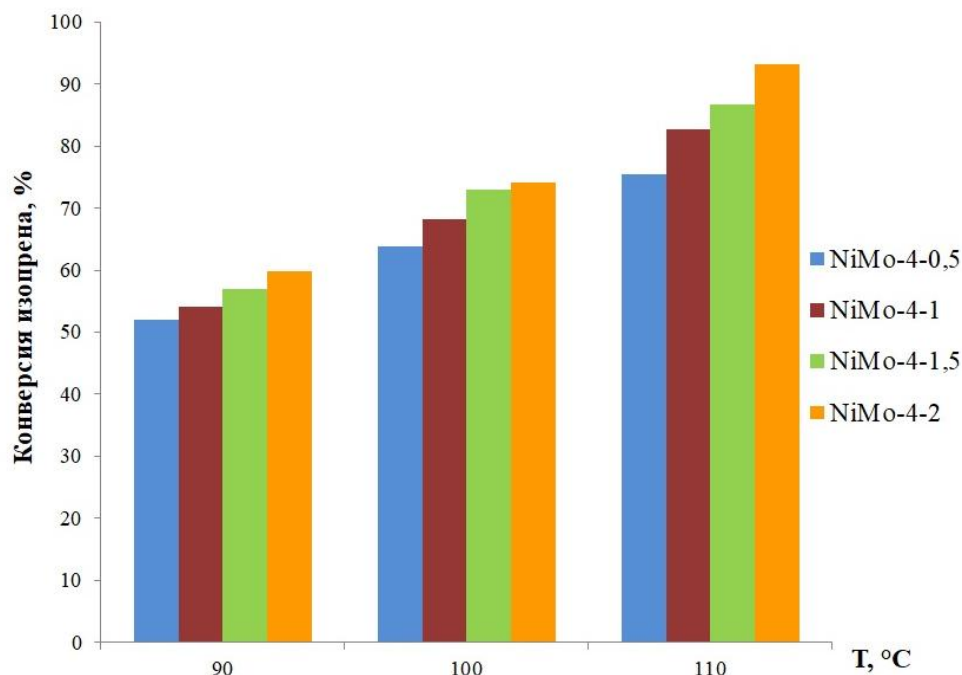


Рисунок 1 – Зависимость конверсии изопрена от температуры в реакции селективного гидрирования для синтезированных образцов

Таблица 1 – Результаты тестирования синтезированных образцов в реакции селективного гидрирования изопрена

Образец	NiMo-4-0,5		NiMo-4-1		NiMo-4-1,5		NiMo-4-2	
Температура, °C	90	110	90	110	90	110	90	110
Выход изопентана, %	0	0,2	0	0,2	0	0,2	0	0,2
Выход гексана, %	0,1	1,6	0	1,5	0	1,1	0	1,3

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-13-20013, <https://rscf.ru/project/22-13-20013/> и при поддержке Новосибирской области по соглашению 0000005406995998225120222 / № р-5.

Исследование сульфидных катализаторов методами ПЭМВР и РФЭС выполнено в рамках бюджетного проекта АААА-А21-121011890074-4 для Института катализа СО РАН.

Литература

1. Brunet S., Mey, D., Pérot G., Bouchy C., Diehl F. // Appl. Catal. A Gen. 2005. V. 278. P. 143.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ОДНОВРЕМЕННОГО ВВЕДЕНИЯ КРЕМНИЯ И БОРА НА
ХАРАКТЕРИСТИКИ NiMo/ γ -Al₂O₃ КАТАЛИЗАТОРОВ ПРЕДГИДРООЧИСТКИ СЫРЬЯ
КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА**

Т. С. Романова, К. А. Надеина, И. Г. Данилова, Е. Ю. Герасимов, И. П. Просвирин, О. В. Климов, А. С. Носков
Институт катализа СО РАН, Россия, Новосибирск

**EFFECT OF THE SIMULTANEOUS INTRODUCTION OF SILICON AND BORON ON THE
CHARACTERISTICS OF NiMo/ γ -Al₂O₃ HYDROTREATING CATALYSTS OF FLUID CATALYTIC
CRACKING FEEDSTOCK PRETREATMENT**

T. S. Romanova, K. A. Nadeina, I. G. Danilova, E. Yu. Gerasimov, I. P. Prosvirin, O. V. Klimov, A. S. Noskov
Boriskov Institute of Catalysis, Russia, Novosibirsk
e-mail: t.romanova6@catalysis.ru

В настоящее время в отрасли нефтеперерабатывающей промышленности есть основная тенденция по переработке более тяжёлого сырья, в котором содержится значительное количество нежелательных сера- и азотсодержащих соединений. Присутствие данных соединений в сырье приводит к снижению активности катализаторов дальнейших процессов. Для снижения содержания серы и азота до предельно допустимых уровней сырьё необходимо подвергать гидроочистке. В связи с этим требуется разработка новых катализаторов, которые будут иметь более высокую активность в гидроочистке тяжёлых нефтяных фракций, например, прямогонного вакуумного газойля (ВГО).

Катализаторы гидроочистки вакуумного газойля представляют собой NiMo/ γ -Al₂O₃ системы. За последние несколько лет развитие катализаторов данного процесса шагнуло в сторону модифицированных систем. Наиболее распространенными модификаторами являются кремний и бор [1, 2]. Использование таких модификаторов позволяет увеличить активность катализаторов за счет изменения текстурных, кислотных и морфологических характеристик катализатора. Добавки кремния и бора обычно вводят на стадиях приготовления носителя, например, в предшественник оксида алюминия (псевдобемит (ПБ)) или формовочную пасту. Ранее было показано, что при индивидуальном введении Si или B в псевдобемит происходит рост активности катализаторов в гидроочистке ВГО [3, 4]. Можно ожидать, что при одновременном введении Si и B возможно образование синергетического эффекта, что приведет к еще большему росту каталитической активности. Таким образом, необходимо провести исследование влияния одновременного введения Si и B в Al₂O₃ и определить возможность проявления их синергетического эффекта при одновременном введении в носитель.

В настоящей работе использовались полидиметилсилоксан (ПДМС) и борная кислота в качестве источников кремния и бора, соответственно. Источники модификаторов добавляли в различных концентрациях на стадии приготовления псевдобемита. Были приготовлены следующие носители (AlSi_xB_y, где x – содержание Si (% мас.) в ПБ, y – содержание B (% мас.) в ПБ): AlSi_{0,25}B_{0,5}; AlSi_{0,5}B_{0,25}; AlSi_{0,5}B₁. В качестве образцов сравнения были приготовлены носители AlSi_{0,5} (0,5 % мас. Si) и AlB₁ (1 % мас. B).

NiMo-катализаторы готовили методом вакуумной пропитки полученных носителей раствором, содержащим предшественники активного компонента, фосфорную и малеиновую кислоты и диэтиленгликоль. Полученные катализаторы содержали 15,0±0,2 % мас. Mo, 3,5±0,1 % мас. Ni и 1,2±0,1 % мас. P. Синтезированные катализаторы обозначены как NiMo/AlSi_{0,25}B_{0,5}; NiMo/AlSi_{0,5}B_{0,25}; NiMo/AlSi_{0,5}B₁. В качестве катализаторов сравнения были приготовлены образцы NiMo/AlSi_{0,5} и NiMo/AlB₁.

Одновременное введение кремния и бора приводит к увеличению удельной площади поверхности носителя (до 301 м²/г) по сравнению с образцами, содержащими только кремний (211 м²/г) или бор (262 м²/г). Исключением является образец AlSi_{0,5}B_{0,25} с удельной площадью поверхности 216 м²/г. Согласно данным по распределению пор для носителей, введение 0,25 % кремния и 0,5 % бора в псевдобемит приводит к увеличению доли крупных мезопор диаметром >13 нм по сравнению с борсодержащим образцом в 1,2 раза, но по сравнению с кремнийсодержащим образцом доля пор >13 нм уменьшается в 1,1 раз. Носители AlSi_{0,5}B_{0,25} и AlSi_{0,5}B₁ имеют меньшую долю пор по сравнению с образцами сравнения, особенно это заметно для образца AlSi_{0,5}B_{0,25}.

Тестирование катализаторов проводилось в реальных условиях гидроочистки вакуумного газойля (0,85 % мас. S, 0,11 % мас. N). Условия следующие: P = 5,0 МПа, T = 375 °С, ОСПС = 1,0 ч⁻¹, H₂/сырье = 540 нл/л. Были получены данные по остаточному содержанию серы и азота в жидких продуктах после реакции (рис. 1). Для образца NiMo/AlSi0,5B0,25 отмечается снижение активности в реакциях гидрообессеривания (ГДС) и гидродеазотирования (ГДА) по сравнению с катализаторами сравнения. Катализатор NiMo/AlSi0,5B1 имеет активность в гидрообессеривании приблизительно равную активности NiMo/AlB1, однако его активность в гидродеазотировании гораздо ниже. Наиболее активным в реакциях ГДС и ГДА оказался образец NiMo/AlSi0,25B0,5, что также согласуется с данными по текстурным характеристикам. Данный катализатор активнее образцов сравнения на 12–15 % в отношении реакции гидрообессеривания и на 10–12 % в отношении реакции гидродеазотирования. Таким образом, катализатор NiMo/AlSi0,25B0,5 является перспективным в отношении катализаторов ГО ВГО.

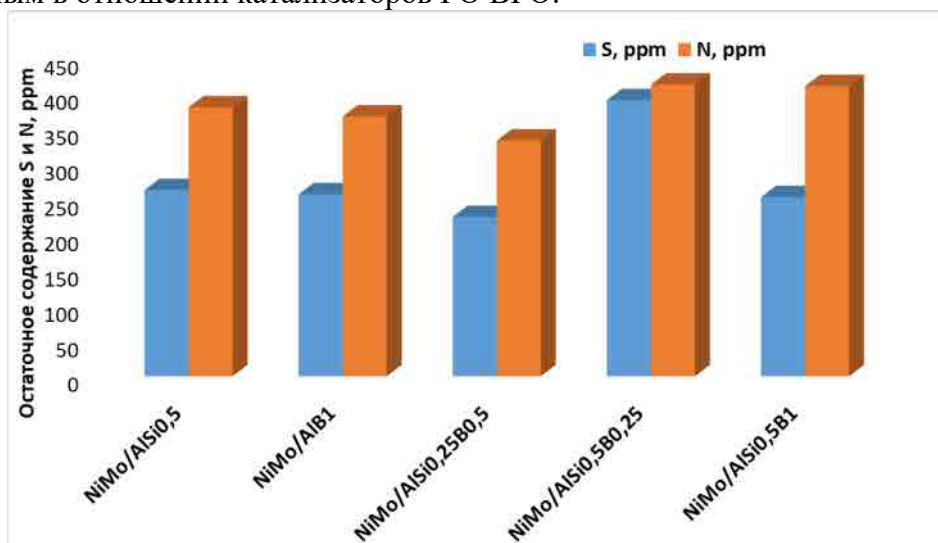


Рисунок 1 – Данные по остаточному содержанию серы и азота, ppm в гидроочищенном ВГО

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 22-13-20013) и Новосибирской области (соглашение № р-5 от 06.04.2022). Исследование сульфидных катализаторов выполнено при поддержке Минобрнауки России в рамках бюджетного проекта Института катализа СО РАН № ББФ АААА-А21-121011890074-4.

Литература

1. Rayo P., Torres-Mancera P., Centeno G. Alonso F., Muñoz J. A. D., Ancheyta J. // Fuel. 2019. V. 239. P. 1293.
2. Chen W., Maugé F., van Gestel J., Nie H., Li D., Long X. // Journal of Catalysis. 2013. V. 304. P. 47.
3. Данилевич В. В., Столярова Е. А., Ватутина Ю. В., Герасимов Е. Ю., Ушаков В. А., Сайко А. В., Климов О. В., Носков А. С. // Катализ в промышленности. 2019. Т. 19. №. 3. С. 193.
4. Nadeina K. A., Danilevich V. V., Kazakov M. O., Romanova T. S., Gabrienko A. A., Danilova I. G., Parkarukova V. A., Nikolaeva O. A., Gerasimov E. Yu., Prosvirin I. P., Kondrashev D. O., Kleimenov A. V., Klimov O. V., Noskov A. S. // Applied Catalysis B: Environmental. 2021. V. 280. 119415.

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГРУППОВОГО, ФРАКЦИОННОГО И ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА
ТЕРМОЛИЗНОГО МАСЛА И ПРОДУКТОВ ЕГО ГИДРОГЕНИЗАЦИОННОЙ ПЕРЕРАБОТКИ**

В. С. Крестьянинова, А. В. Сайко, О. В. Климов, К. А. Надеина
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Россия, Новосибирск

**DETERMINATION OF GROUP, FRACTIONAL AND ELEMENTAL COMPOSITION OF THERMOLYSIS
OIL AND PRODUCTS OF ITS HYDROGENATION PROCESSING**

V. S. Krestyaninova, A. V. Saiko, O. V. Klimov, K. A. Nadeina
Boreskov Institute of Catalysis, Russia, Novosibirsk
e-mail: kvs@catalysis.ru

Пластмассы и пластики – материалы, основу которых образуют преимущественно синтетические высокомолекулярные соединения (полимеры). Отходы изделий из синтетических полимеров, пластиковой тары и упаковочных материалов, стали одной из глобальных проблем современности, поскольку процесс их разложения в естественных условиях происходит в течение десятков и даже сотен лет [1].

В настоящее время в мире накоплено огромное количество отходов различных пластиков. Основной проблемой утилизации пластиковых отходов является их неоднородный химический состав, поэтому при их переработке преимущество имеют технологии, позволяющие получать из смеси разных пластмасс один целевой продукт. К таким технологиям относится термолиз – нагрев и разложение в анаэробных условиях [2].

Основным продуктом термолиза пластиков является термолизное масло (ТМ), представляющее собой смесь углеводородов с различными температурами кипения, загрязнённую токсичными соединениями галогенов, серы, азота и кислорода. По ряду своих основных свойств термолизные масла сопоставимы с таким ценным природным ресурсом, как нефть [3].

Целью данной работы было изучение фракционного, группового и элементного состава термолизного масла, а также продуктов его гидроочистки различными физико-химическими методами, для проверки возможности использования его в качестве сырья для процессов нефтепереработки (в частности – в качестве альтернатив вакуумному газойлю).

Было проведено сравнение со стандартным сырьем для каталитического крекинга – вакуумным газойлем (ВГО). Основными параметрами для сравнения являются, фракционный состав, плотность, кинематическая вязкость, температура кипения, содержание серы, азота и ароматических соединений. Результаты определения данных показателей представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Результаты анализов ТМ и ВГО

Параметр	ВГО	ТМ
Интервал кипения, °С	350-550	200-630
Плотность, г/мл, при T=100 °С	0,8945	0,7948
Кинематическая вязкость мм ² /с, при T=100 °С	7,40	2,03
Содержание общего N, ppm	1081	2093
N основной/N общий, %	30,5	22,1
Содержание S ppm	8486	1494
Содержание ароматических соединений, % мас.	49,2	56,4

Термолизное масло и ВГО гидроочищали при условиях, используемых на НПЗ для подготовки сырья каталитического крекинга (давление 5,0 МПа, скорость подачи сырья 0,65 ч⁻¹, соотношение водород: сырьё 625 нл/л, температура 340–360 °С). Продукты были охарактеризованы на ряд требований к сырью каталитического крекинга [4]. Результаты приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Результаты анализов продуктов гидроочистки ВГО и ТМ

Показатель	Продукты гидроочистки ВГО			Продукты гидроочистки ТМ		
	340	350	360	340	350	360
Температура процесса, °С	340	350	360	340	350	360
Общее содержание N, ppm	650±20	563±15	490±13	160±9	136±9	108±8
Содержание основного азота, ppm	203±9	175±6	135±6	90±4	76±4	57±4
N основной/N общий, %	33,5	31,1	26,3	56,3	55,9	53,3
Содержание серы, ppm	698±20	434±13	256±9	77±6	58±4	40±3
Содержание ароматических соединений, % мас.	37,7±0,6	38,1±0,6	37,1±0,6	25,2±0,6	25,6±0,6	26,2±0,6
Плотность, г/мл*	0,8909	0,8898	0,8885	0,7884	0,7878	0,7874
Кинематическая вязкость, мм ² /с*	6,42	6,17	5,79	3,22	3,29	3,34
Примечание: * определение проводили при 60 °С						

Сделан вывод, что при условиях гидроочистки, компоненты, содержащиеся в ТМ обладают большей реакционной способностью, чем компоненты ВГО. Из полученных данных по плотности, вязкости, фракционному и групповому составу, а также по содержанию таких гетероатомов, как сера и азот, следует, что в качестве сырья каталитического крекинга ТМ является хорошей альтернативой ВГО, полученному из традиционного нефтяного сырья. Это открывает возможность для переработки пластиковых отходов в процессах, используемых на действующих НПЗ совместно с традиционным нефтяным сырьём.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 22-13-20013) и Новосибирской области (соглашение № р-5 от 06.04.2022).

Литература

1. Pellow D. N. *Garbage Wars: The Struggle for Environmental Justice in Chicago*. MIT Press, 2004. 254 p.
2. Бахонина Е. И. // Башкирский химический журнал. 2015. Т. 22. № 1. С. 20.
3. Kusenber M., Zayoud A., Roosen M., Thi H. D., Abbas-Abadi M. S., Eschenbacher A., Kresovic U., De Meester S., Van Geem K. M. // *Fuel Processing Technology*. 2022. V. 227. 107090.
4. Sadeghbeigi R. *Fluid catalytic cracking : handbook*. Oxford: Elsevier, 2012. 361 p. P. 51.

ПЕРЕРАБОТКА ПРОПАН-БУТАНОВОЙ ФРАКЦИИ НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Б. Т. Туктин¹, А. М. Темирова², Г. Т. Сайдилда¹, А. А. Омарова²

¹Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского, Алматы

²Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы

PROPANE-BUTANE FRACTION PROCESSING ON MODIFIED ZEOLITE CATALYSTS

B. T. Tuktin, A. M. Temirova, G. T. Saydilda, A. A. Omarova

¹«D.V.Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry» JSC, Kazakhstan, Almaty

²KazNU named after al Farabi, Kazakhstan, Almaty

e-mail: tuktin_balga@mail.ru

Казахстан обладает большими запасами легкого углеводородного сырья: газоконденсата, природного и нефтяного газов, каталитическая переработка которых весьма ограничена. Однако до настоящего времени значительная часть легких углеводородных газов используется в качестве технологического и бытового топлива или сжигается на факелах, нанося ощутимый вред экологической обстановке. Легкие алканы, являющиеся основными компонентами природных, попутных и нефтезаводских газов, могут быть превращены в ароматические, олефиновые и высокомолекулярные алканы в присутствии цеолитных катализаторов. Каталитическое превращение легких алканов интенсивно исследуется на модифицированных пентасилсодержащих катализаторах. При этом направление процесса переработки и выход продуктов, в основном, зависят от природы и условий приготовления катализатора и проведения реакции [1–5].

В данной работе исследован процесс переработки C₃-C₄ углеводородов на модифицированных цеолитных катализаторах. Исследовано влияние природы компонентов активной фазы катализатора и условий проведения процесса на степень превращения углеводородов и состав образующихся соединений. Исследование процесса переработки пропан-бутановой фракции на цеолитных катализаторах модифицированных цинком, РЗЭ и металлами переменной валентности проводили в проточной установке со стационарным слоем катализатора при варьировании технологических параметров. Катализаторы готовили методом пропитки смеси гидроксида алюминия и цеолита ZSM-5 водными растворами солей цинка, лантана, никеля и железа с последующей сушкой при 150 °С и прокаливанием при 550 °С углеводородный состав продуктов реакции анализировали на хроматографах «Хроматэк-Кристалл» и «Agilent». Анализ содержания серы проводили в ТОО «Oilsert International».

Физико-химические характеристики катализаторов исследованы методами БЭТ, температурно-программированной десорбции аммиака. Поведение катализаторов в процессах переработки легких углеводородов в основном зависит от структуры и состояния активных центров. По низкотемпературной адсорбции азота методом БЭТ определены удельные поверхности и пористость катализаторов. Удельная поверхность катализаторов колеблется в пределах 212,0–270,2 м²/г. преобладают поры с d = 1,5–2,0 нм. Кислотно-основные характеристики катализаторов исследованы методом температурно-программированной десорбции (ТПД) аммиака. Исследования показали, что аммиак на поверхности катализатора La-ZSM-Al₂O₃ неоднороден и адсорбируется в трех формах, о чем свидетельствует наличие трех максимумов на ТПД-кривой: с t_{max} = 155 °С, с t_{max} = 230 °С и наиболее прочносвязанный аммиак десорбируется при t_{max} = 460 °С. Количество их равно 16,79; 3,79 и 7,07 · 10⁻⁴ моль/г катализатора.

Введение цинка в состав катализатора La-ZSM-Al₂O₃ (катализатор Zn-La-ZSM-Al₂O₃) сопровождается незначительным изменением энергетических характеристик кислотных центров каталитической системы. Модифицирование катализатора железом приводит к изменению кислотно-основных характеристик катализатора: температура максимумов десорбции смещается до 115, 320 и 470 °С. При этом существенно увеличивается, почти в два раза, количество наиболее слабосвязанных с поверхностью форм аммиака – до 22,60 · 10⁻⁴ моль/г.

Степень конверсии углеводородов и состав соединений, образующихся в результате переработки пропан-бутановой фракции на изученных катализаторах, зависят от

температуры процесса и природы компонентов каталитической системы. При переработке пропан-бутановой фракции на модифицированном цеолитсодержащем катализаторе La-ZSM-Al₂O₃, образуются ароматические соединения (бензол, толуол, этилбензол, ксилолы), C₁-C₄-углеводороды и водород. С увеличением температуры от 400 до 550–600 °С степень конверсии повышается с 48,9 до 71,7–73,3 %. Выход ароматических углеводородов (АрУ) в этих условиях возрастает от 8,3 до 21,5 %, селективность по АрУ – от 16,9 (400 °С) до 30,0 % (600 °С).

Введение цинка в состав La-Al₂O₃-ZSM заметно сказывается на поведении катализатора в реакции превращения пропан-бутановой фракции. При переработке пропан – бутановой фракции на катализаторе Zn-La-ZSM-Al₂O₃ максимальная степень конверсии достигает 93,6 % (550 °С). Выход ароматических углеводородов на катализаторе Zn-La-ZSM-Al₂O₃ значительно выше по сравнению с La-ZSM-Al₂O₃.

При переработке пропан-бутановой фракции на катализаторе La-Al₂O₃-ZSM, образуются ароматические углеводороды (АрУ) и газообразные продукты. В жидкой фазе обнаружены бензол, толуол, этилбензол, ксилолы и C₈+-углеводороды. В газообразных продуктах реакции присутствуют C₁-C₄ алканы. С увеличением температуры от 400 до 600 °С конверсия повышается с 73,7 до 90,6 % и наблюдается рост содержания бензола от 10,3 до 30,0 %, толуола от 30,9 до 36,5 %, а этилбензола снижаются от 15,3 до 9,6 %.

Введение цинка в состав La-Al₂O₃-ZSM заметно сказывается на поведении катализатора в реакции превращения пропан-бутановой фракции. При переработке пропан – бутановой фракции на катализаторе Zn-La-ZSM-Al₂O₃ максимальная степень конверсии достигает 93,6 % (550 °С). При температуре 550 °С в жидкой фазе содержатся 20,3 % бензола, 48,9 % толуола, 17,4 % этилбензола и 3,6 % ксилолов. Селективность по АрУ снижается в этих условиях от 46,7 до 28,1 %. На катализаторе Zn-La-ZSM-Al₂O₃ выход ароматических углеводородов значительно выше по сравнению с La-ZSM-Al₂O₃.

При переработке пропан-бутановой фракции на разработанных модифицированных цеолитсодержащих катализаторах, образуются ароматические соединения C₁-C₄ – углеводороды. При превращении пропан-бутановой фракции на катализаторе Zn-La-ZSM-Al₂O₃ с увеличением температуры от 450 до 600 °С степень конверсии повышается от 60,2 до 98,4 %. Наибольший выход ароматических углеводородов (40,3 %) образуется при температуре 600 °С. Наибольший выход ароматических углеводородов (52,6 %) при переработке пропан-бутановой фракций наблюдается на катализаторе Zn-La-Fe-P-ZSM-Al₂O₃ при 600 °С. Максимальная селективность по выходу ароматических углеводородов равна 86,9 % при 450 °С. С увеличением температуры реакции в интервале 400–600 °С степень конверсии возрастает с 16,8 до 81,7 %.

Модифицированные цеолитсодержащие катализаторы обладают полифункциональными свойствами. Состав продуктов при переработке пропан-бутановой фракции на разработанных катализаторах показывает, что образование ароматических углеводородов происходит в одну стадию в результате протекания реакций крекинга, дегидрирования, олигомеризации, дегидроциклизации, алкилирования.

Литература

1. Дергачев А. А., Лapidус А. Л. // Журнал Рос. хим. общества им. Д. И. Менделеева. 2005. Т. LII. № 4. С. 15.
2. Лapidус А. Л., Козлов А. М., Худяков Д. С., Дергачев А. А. // Газохимия. 2010. № 6. С. 16.
3. Расулов С. Р., Мустафаева Г. Р., Махмудова Л. А. // Нефтехимия. 2012. № 1. С. 36.
4. Восмери́ков А. А., Восмери́кова Л. Н., Зайковский В. И., Восмери́ков А. В. // Нефтегазохимия. Серия: Химические технологии и продукты. 2018. Т. 5. С. 28.
5. Мустафаева Г. Р., Салимова Н. А., Расулов С. Р. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2012. № 5. С. 36.

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКООКТАНОВЫХ БЕНЗИНОВ НА ВИСМУТСОДЕРЖАЩИХ ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Л. М. Величкина, А. В. Восмериков
Институт химии нефти СО РАН, Россия, Томск

PRODUCTION OF HIGH-OCTANE GASOLINES ON BISMUTH-CONTAINING ZEOLITE CATALYSTS

L. M. Velichkina, A. V. Vosmerikov
IPC SB RAS, Russia, Tomsk
e-mail: mps@ipc.tsc.ru

Получение высококачественных моторных топлив из прямогонных бензиновых фракций – одна из приоритетных задач нефтеперерабатывающей промышленности. Использование для этих процессов в качестве катализаторов высококремнезёмных цеолитов семейства пентасил является перспективным и широко исследуемым научным направлением [1, 2]. Однако, несмотря на большое количество публикаций, посвящённых этой проблеме, поиск новых активных компонентов в качестве модифицирующих добавок, в частности, металлов-модификаторов, и способов их введения в цеолит остаётся актуальным [3].

Целью данной работы было получение высокооктановых бензинов из прямогонной бензиновой фракции нефти на цеолитных катализаторах, содержащих введенный различными способами оксид висмута.

Исследование проводилось в установке проточного типа с неподвижным слоем катализатора при атмосферном давлении, в интервале температур реакции от 320 до 440 °С и объёмной скорости подачи сырья 2 ч⁻¹. Состав исходного прямогонного бензина и полученных продуктов реакции определялся методом ГЖХ. Октановые числа бензинов по исследовательскому методу рассчитывались по хроматографическим данным. На рис. 1 представлены результаты изменения октановых чисел бензинов, образующихся при переработке прямогонной бензиновой фракции нефти на немодифицированном и висмутсодержащих цеолитах.

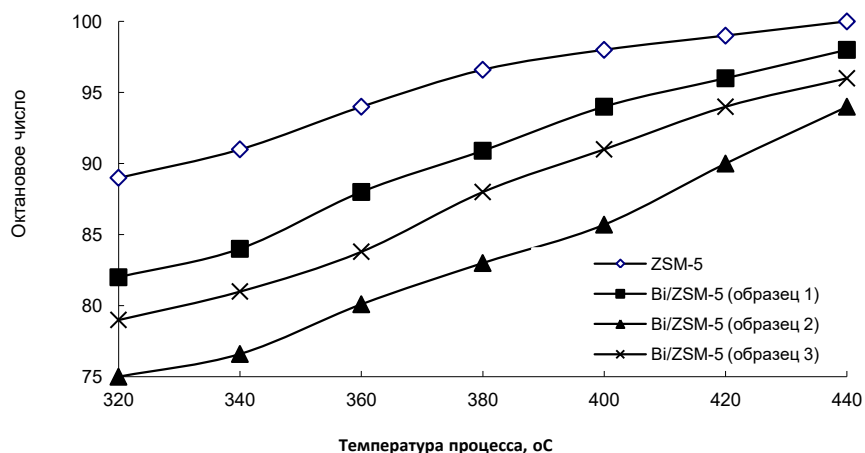


Рисунок 1 – Зависимость октановых чисел бензинов, полученных на исходном и висмутсодержащих цеолитных катализаторах, от температуры процесса

Самые высокие октановые числа имеют бензины, полученные на немодифицированном цеолите. Введение в цеолит висмута снижает показатель октанового числа в ряду катализаторов: образец 1 > образец 3 > образец 2. Зависимость выхода высокооктановых бензинов имеет противоположный вид (рис. 2). Поскольку в результате высокой каталитической активности немодифицированного образца на нём интенсивно, наряду с целевыми реакциями, протекает крекинг углеводородов, снижающий выход жидких продуктов. Введение в цеолит висмута способствует увеличению количества образующихся высокооктановых бензинов.

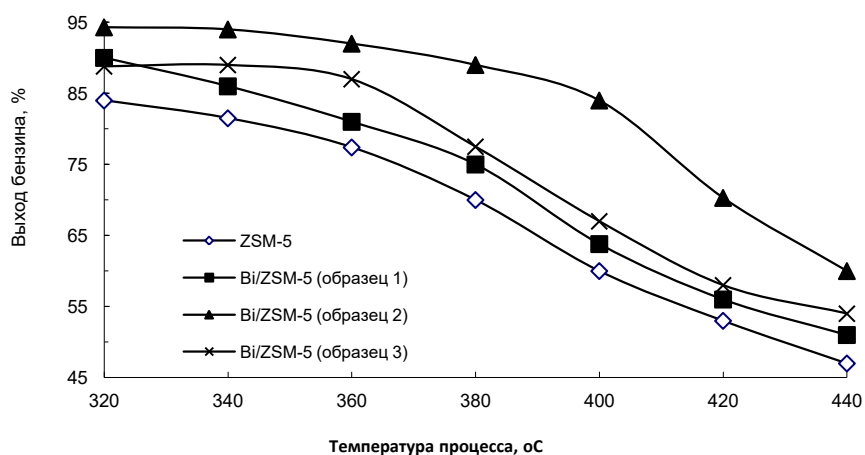


Рисунок 2 – Зависимость выхода бензинов, полученных на исходном и висмутсодержащих цеолитных катализаторах, от температуры процесса

Согласно действующим нормативам на моторное топливо [4], содержание аренов в них не должно превышать 35 % об. На немодифицированном цеолите этому требованию соответствуют бензины, полученные при температуре процесса не выше 380 °С, на висмутсодержащих катализаторах температурный диапазон их использования расширяется (рис. 3), что даёт возможность продлить длительность их непрерывной работы.

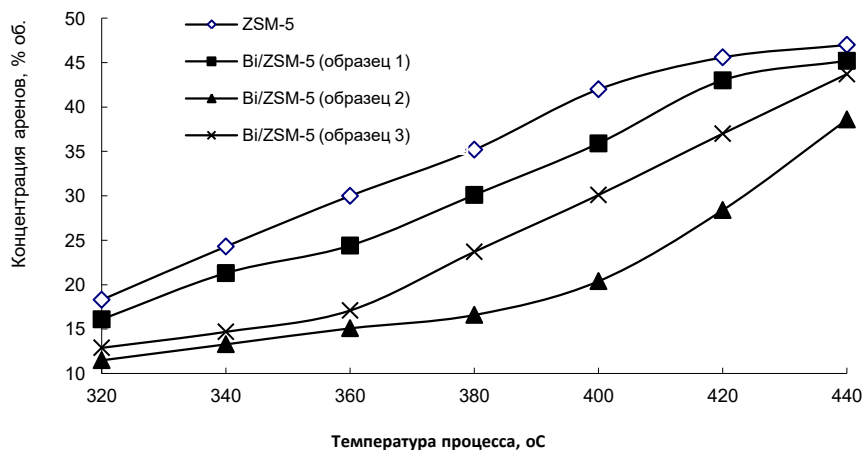


Рисунок 3 – Зависимость концентрации аренов в бензинах, полученных на исходном и висмутсодержащих цеолитных катализаторах, от температуры процесса

Таким образом, проведенные исследования показали, что используемые способы получения висмутсодержащих цеолитных катализаторов оказывают существенное влияние на их каталитическую активность. При этом добавление висмута в цеолит во всех случаях увеличивает количество и улучшает качество образующихся бензинов.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН (тема FWRN-2021-0004), финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.

Литература

1. Sun M.-H., Wang Z., Chen L.-H., Yang W., Xie Z., Su B.-L. // Chemical Reviews. 2020. V. 120. No. 20. P. 11194.
2. Травкина О. С., Аглиуллин М. Р., Кутепов Б. И. // Катализ в промышленности. 2021. Т. 21. № 5. С. 297.
3. Величкина Л. М., Восмериков А. В. // Химия и технология топлив и масел. 2021. № 6. С. 7.
4. ГОСТ 32513-2013. Топлива моторные. Бензин неэтилированный. Введён 01.01.2015, переиздан в августе 2019, внесена поправка в 2021. Стандартиформ, 2019. 12 с.

ВЫЯВЛЕНИЕ ПРЕКУРСОРОВ БЕНЗОЛА В КАТАЛИЗАТЕ РИФОРМИНГА

Н. Б. Валетова, Л. Л. Семеньева, А. В. Митин

*Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Россия, Нижний Новгород***DETECTION OF BENZENE PRECURSORS IN THE REFORMING CATALYST**

N. B. Valetova, L. L. Semenycheva, A. V. Mitin

*Lobachevsky University, Russia, Nizhny Novgorod
e-mail: nata-bor-2005@mail.ru*

Ужесточенные требования к экологическим свойствам топлив строго регламентируют содержание в них бензола. Это связано в первую очередь с тем, что бензол является канцерогенным веществом. Кроме того, бензол, содержащийся в автомобильном бензине, усиливает нагарообразование в двигателе и увеличивает концентрацию сажи и полициклических аренов в отработавших газах. Вследствие нагарообразования ухудшается отвод тепла через стенки двигателя и повышается температура во фронте пламени, что приводит к возрастанию количества высокотоксичных оксидов азота в выхлопных газах.

Проблема снижения концентрации бензола в автобензинах для российских заводов усложняется тем, что значительную долю в суммарном фонде компонентов автомобильных бензинов РФ составляют катализаторы риформинга, которые имеют большую концентрацию ароматических углеводородов. Одним из приемов снижения содержания бензола в катализаторах риформинга является удаление предшественников бензола из сырья риформинга [1].

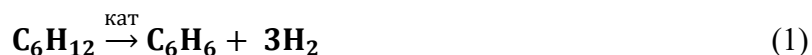
Целью данной работы является анализ компонентного состава проб катализатора риформинга и бензина, предоставленных ООО «Лукойл-Нижегороднефтеоргсинтез», для выявления конкретных компонентов, ответственных за образование бензола в процессе риформинга.

Исследованы: образец катализатора риформинга и девять образцов бензиновой фракции. Исследование образцов проводили на хромато-масс-спектрометре GCMS-QP2010 с пиролитической приставкой FrontierLab®EGA/PY3030D и без нее.

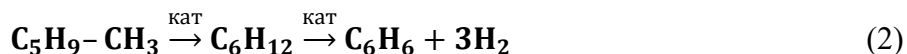
В таблицах 1 и 2 приведены средние значения содержания алканов C₇-C₁₀, циклогексана (табл. 1), и ароматических производных C₆-C₁₀ (табл. 2), в прямогонном бензине, а также этих же соединений в образце катализатора риформинга.

Представленные результаты красноречиво свидетельствуют о том, что образование бензола в процессе риформинга происходит согласно классическим представлениям [2].

Очевидно, что практически весь циклогексан (в бензине его 0,55, а в риформате 0,01 (табл. 1)) благодаря реакции дегидрирования переходит в бензол (схема 1).



Содержание метилциклопентана, который также может количественно дегидрироваться в бензол (схема 2), во всех образцах бензина менее 0,01 % (его температура кипения 71,8 °С, что значительно ниже пороговой для данной фракции (85 °С), поэтому его в бензине практически нет) и его вклад, видимо, нет смысла учитывать.



Второй по значимости в процессах каталитического риформинга является дегидроциклизация алканов (схема 3). Однако их во фракции также нет, по той же причине, что и метилциклопентана – их температура кипения ниже 69 °С.



Наряду с этим образование бензола, также как и алкилбензолов с короткими боковыми цепями, прежде всего толуола и ксилола, происходит благодаря крекингу алкилбензолов (схема 4 на примере образования бензола).



Алкилбензолы с длинными боковыми цепями являются продуктами дегидрирования углеводородов C₈-C₁₀ (схема 5) в процессе каталитического риформинга.

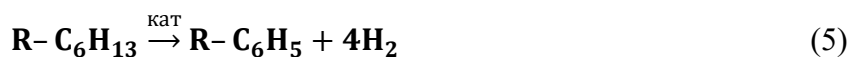


Таблица 1 – Средние значения содержания алканов C₇-C₁₀ и циклогексана в прямогонном бензине и катализате риформинга

№ п/п	Продукт	Содержание углеводородов				
		алканы C ₇ , %	алканы C ₈ , %	алканы C ₉ , %	алканы C ₁₀ , %	циклогексан, %
1	Бензин	19,67	20,10	13,25	8,44	0,55
2	Катализат риформинга	19,34	4,73	0,54	0,10	0,01

Таблица 2 – Значения содержания ароматических производных в прямогонном бензине и катализате риформинга

№ п/п	Продукт	Содержание углеводородов				
		бензол, %	толуол, %	этилбензол /ксилол, %	пропилбензол /кумол, %	изобутилбензол, %
1	Бензин	10–30 ppm*	1,84	0,79/1,52	0,29/0,40	>0,01
2	Катализат риформинга	1,14	7,22	3,04/5,18	1.24/0,19	0,16

Примечание: *нормируется в ppm

Видно нарастание концентрации толуола в катализате риформинга (7,22 % в сравнении с бензином 1,84 % (табл. 2) видимо, благодаря реакции крекинга алкилбензолов с большей длиной цепи (по схеме 4), т.к. концентрация алканов C₇ в бензине и катализате риформинга соизмерима, что отклоняет реакцию по схеме 3. В ряду этилбензол (ксилол), пропилбензол (кумол), изобутилбензол, которые присутствуют в бензине (табл. 1), вероятность этой реакции нарастает. Соответственно, происходит заметное уменьшение концентрации алканов C₈-C₁₀ в катализате риформинга в сравнении с бензином (табл. 1). В то же время, нарастание концентрации соответствующих алкилбензолов с длинными боковыми цепями (этилбензола(ксилола), пропилбензола (кумола)/изобутилбензола) заметно меньше, чем разница между концентрацией соответствующих по числу атомов углерода парафинов в бензине и их концентрацией в катализате риформинга.

Из полученных данных следует, что часть бензола в катализате риформинга однозначно появилась за счет реакции дегидрирования циклогексана, оставшаяся часть – за счет крекинга алкилбензолов с длинными боковыми цепями, которые образуются при дегидрировании углеводородов C₈-C₁₀, количественно которую охарактеризовать сложно благодаря каскаду этих реакций.

Работа выполнена в рамках договора № ХМ 5088/1/ННОС 180297 г. с ООО «Лукойл-Нижегороднефтеоргсинтез».

Литература

1. Тамаев Н. Р., Солодова Н. Л., Терентьева Н. А. // Вестник Казанского технологического университета. 2013. № 24. С. 133.
2. Несмеянов А. Н., Несмеянов Н. А. Начала органической химии : в 2 книгах. Москва: Химия, 1970. 824 с.

FORMALIZATION OF THE HYDROCARBONS CONVERSION SCHEME FOR CATALYTIC REFORMING PROCESS

M. N. Nemtsev, E. V. Frantsina
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk

ФОРМАЛИЗАЦИЯ СХЕМЫ ПРЕВРАЩЕНИЙ УГЛЕВОДОРОДОВ В ПРОЦЕССЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО РИФОРМИНГА

М. Н. Немцев, Е. В. Францина
Томский политехнический университет, Россия, Томск
e-mail: marknemtzev@yandex.ru

In the petrochemical and oil refining industries, catalytic reforming is known as one of the key processes that is designed to increase the octane number of gasoline components and produce some types of aromatic hydrocarbons – benzene, toluene, xylene [1].

In the modern conditions of the industry, the issue of increasing the economic efficiency of the technological processes used is becoming more and more relevant. The inclusion of a catalytic reforming unit model in the control circuit at oil refineries is one of the examples of solving this problem, since it allows optimal control of the catalytic reforming process by sufficiently accurate prediction of the catalyst lifecycle, as well as the selection of optimal operating parameters of the reactor depending on product requirements (octane number of gasoline, etc.) [2].

The design of a mathematical model of the catalytic reforming process includes several stages. The main task at the initial stage is to identify a complex of chemical reactions that describe the system under study, in this case, a catalytic reforming unit, with sufficient completeness and accuracy, as well as to perform thermodynamic calculations of the parameters characterizing this system under the considered conditions.

The assessment of the thermodynamic characteristics of reactions and the preparation of a formalized conversion scheme for the catalytic reforming process in this work was carried out using the Gaussian software package containing the PM6 procedure (semi-empirical calculation method) [3]. A distinctive feature of the method used is that it reproduces the structure and energy of hypervalent compounds with high accuracy and provides sufficient accuracy for the qualitative reproduction of many physicochemical properties of molecules.

At the same time, it is not possible to design a mathematical model of an industrial process, that takes into account all stages of the mechanism. To reduce the number of model parameters, it is necessary to perform the formalization of the mechanism. However, the mathematical model built on the basis of the chosen formalized conversion scheme must remain sensitive to the composition of the feedstock used in the process. Only in this case a model can have a predictive ability [4].

Based on the existing studies on the mechanism of catalytic reforming, a hypothetical compounds conversion scheme for this process was drawn up. Using the PM6 procedure available in Gaussian, the electronic structures of molecules and the main thermodynamic parameters of these processes were calculated (Table 1).

Table 1 – Average values of thermodynamic characteristics of reactions in the process of catalytic reforming (at T = 483 K, P = 1,8 MPa)

Reaction	ΔH_r , kJ/mol	ΔG_r , kJ/mol	ΔS , J/(mol·K)
1. Cycloalkane-2 \rightarrow Arene-1+H ₂	-170,59	-285,83	386,71
2. Cycloalkane-1 \rightleftharpoons Cycloalkane-2	-8,43	-3,24	-17,43
3. n-alkane \rightleftharpoons Isoalkane	-5,19	-3,99	-4,07
4. n-alkane \rightarrow Cycloalkane-3+H ₂	-258,92	-388,89	436,15
5. Isoalkane \rightarrow Cycloalkane-4+H ₂	-79,31	-92,53	44,39
6. n-alkane+H ₂ \rightleftharpoons cracking products	70,84	20,02	170,54
7. n-alkane+H ₂ \rightleftharpoons hydrocracking products+CH ₄	73,22	67,50	19,21
8. Arene-3+H ₂ \rightleftharpoons Arene-4+CH ₄	72,56	65,78	22,74
9. Arene-1+H ₂ \rightarrow Arene-2+CH ₄	100,68	98,57	7,06

As already described above, to design a model of a particular process, it is necessary to formalize its mechanism. In particular, in this work, out of homologous groups of corresponding hydrocarbons present in the real feedstock taken into consideration only the representatives with the

highest concentration according to the chromatogram were used in calculations of the thermodynamic parameters of the reactions describing the reforming process (cycloalkane-2: methylcyclohexane, arene-1: toluene, cycloalkane-1: 1,2 dimethylcyclopentane, n-alkane: octane, isoalkane: 3-methylheptane, cycloalkane-3: ethylbenzene, cycloalkane-4: metaxylene, cracking products: butene-1 + butane, hydrocracking products: heptene, arene-3: 1-ethyl 2-methyl benzene, arene-4: o-xylene, arene-2: benzene). It was assumed that the rest of the hydrocarbons from the corresponding homologous groups would have similar behavior.

Thus, the results of thermodynamic calculations showed that from the considered list of reactions occurring in the process of catalytic reforming, the reactions of naphthenes dehydrogenation, as well as dehydrocyclization of alkanes and isoalkanes, proceed irreversibly in the forward direction ($\Delta Gr < -70$ kJ/mol). Arenes dealkylation reactions proceed irreversibly in the reverse direction ($\Delta Gr \approx 99$ kJ/mol). The rest of the reactions are reversible.

Based on the results of thermodynamic calculations, a formalized hydrocarbons conversion scheme was drawn up (Fig. 1).

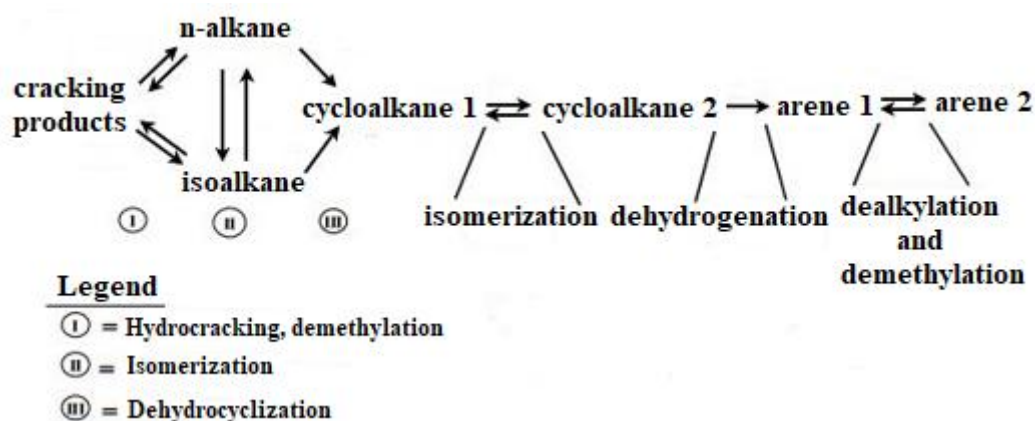


Figure 1 – Formalized hydrocarbons conversion scheme for catalytic reforming process

At the further stages of catalytic reforming process modeling, the formalized hydrocarbons conversion scheme described previously will be used to design a kinetic model of the process.

References

1. Баннов П. Г. Процессы переработки нефти. Москва: ЦНИИТ Энефтехим, 2000. 224 с.
2. Хавкин В. А., Гуляева Л. А., Винокуров Б. В. // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. 2014. № 7. С. 8.
3. Хурсан С. Л. Квантовая механика и квантовая химия. Конспекты лекций. Уфа: ЧП Раянов, 2005. 164 с.
4. Францина Е. В., Афанасьева Ю. И., Функ А. А., Ивашкина Е. Н., Кравцов А. В. // Известия Томского политехнического университета. 2009. Т. 314. № 3. С. 85.

РАЗРАБОТКА МОДЕЛИ РЕАКТОРА ПРОЦЕССА ГИДРООЧИСТКИ ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ

С. Б. Аркенова, Е. Н. Ивашкина, Т. А. Калиев, Д. А. Афанасьева, Н. С. Белинская
 Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, Томск

DEVELOPMENT OF VACUUM GAS OIL HYDROTREATMENT REACTOR MODEL

S. B. Arkenova, E. N. Ivashkina, T. A. Kaliyev, D. A. Afanasyeva, N. S. Belinskaya

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk

e-mail: arkenova19@gmail.com

Гидроочистка стала важной частью нефтеперерабатывающей отрасли вследствие наличия двух ключевых вызовов. Во-первых, ужесточились требования к качеству получаемых светлых нефтепродуктов – то есть, требуется значительно снизить максимальное допустимое количество серы в нефтепродуктах. Во-вторых, нефтеперерабатывающим компаниям становится необходимым перерабатывать более тяжелую, высокосернистую нефть вследствие истощения запасов легкой нефти с низким содержанием серы [1–3].

Недавние успехи в понимании процесса гидроочистки были в основном достигнуты за счет экспериментальных исследований с использованием лабораторного оборудования, результаты которых, однако, мало применимы для промышленных объектов. При этом экспериментальные исследования в основном проводились с более легкими фракциями и синтетическими растворителями [4]. Закономерности процесса гидроочистки более тяжелых нефтяных фракций, таких как вакуумный газойль, и понимание одновременно протекающих реакций гидрообессеривания, гидродеазотирования и гидродеароматизации все еще остаются недостаточно изученными.

Целью данной работы является разработка математической модели реактора процесса гидроочистки вакуумного газойля, позволяющей прогнозировать оптимальные технологические параметры работы промышленной установки, а также состав и свойства сырья каталитического крекинга – последующей стадии переработки вакуумных дистиллятов. Модель основана на формализованной схеме превращений представленной на рисунке 1.

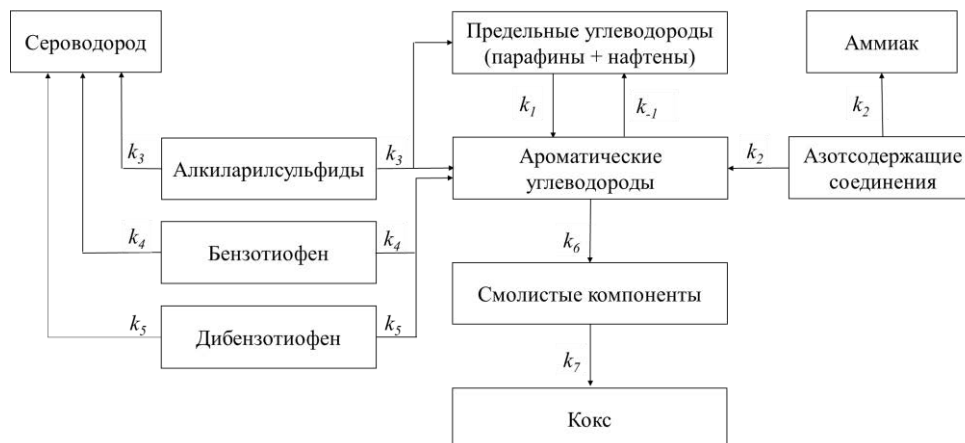


Рисунок 1 – Формализованная схема превращения углеводородов и гетероатомных соединений в процессе гидроочистки вакуумного газойля: k_i – константа скорости i -й прямой реакции; k_{-i} – константа скорости i -й обратной реакции

Моделирование кинетики реакций гидрообессеривания, гидродеазотирования и гидродеароматизации основано на решении системы дифференциальных и алгебраических уравнений материального и теплового баланса, с учетом наличия трех фаз: газообразной, жидкой и твердой (катализатора) [5, 6]. Массоперенос соединений описывается с помощью следующих дифференциальных уравнений:

$$\frac{u_G}{RT} \frac{\partial p_i}{\partial z} = -k_i^L a_L \left(\frac{p_i}{H_i} - C_i^L \right) \quad (1)$$

$$k_i^S a_S (C_i^L - C_i^S) = -v_i r \quad (2)$$

где C_i^j – молярная концентрация компонента i в фазе j (моль/см³), p_i^j – парциальное давление компонента i в j -фазе (МПа), H_i – константа закона Генри для i -го компонента, R – универсальная газовая постоянная (Дж/моль/К), T – температура (К), u_j – поверхностная скорость j -фазы (см/с), z – длина реактора (см), k_i^j – коэффициент массопереноса компонента i на границе раздела j (см·с⁻¹); a_j – удельная поверхность на границе раздела j (см⁻¹), ν_j – стехиометрические коэффициенты (отрицательные для реагентов и положительные для продуктов), r – скорость реакции.

Принимается, что в реакционной системе водород образует основную часть газовой фазы. Химические реакции происходят тогда, когда водород из газовой фазы переходит в жидкую фазу, а затем адсорбируется на поверхности катализатора. Продукты реакции, такие как сероводород и аммиак будут транспортироваться в газovou фазу. Другие продукты реакции будут транспортироваться в жидкую фазу.

Адекватность полученной модели, реализованной в виде программы на языке Fortran, была проверена с помощью экспериментальных данных, полученных с одного из действующих нефтеперерабатывающих предприятий Казахстана. Таким образом, погрешность расчета концентраций каждого из компонентов составили менее 10 %.

На рисунке 2 приведены результаты расчетов по модели изменения концентрации серосодержащих соединений по высоте слоя катализатора.

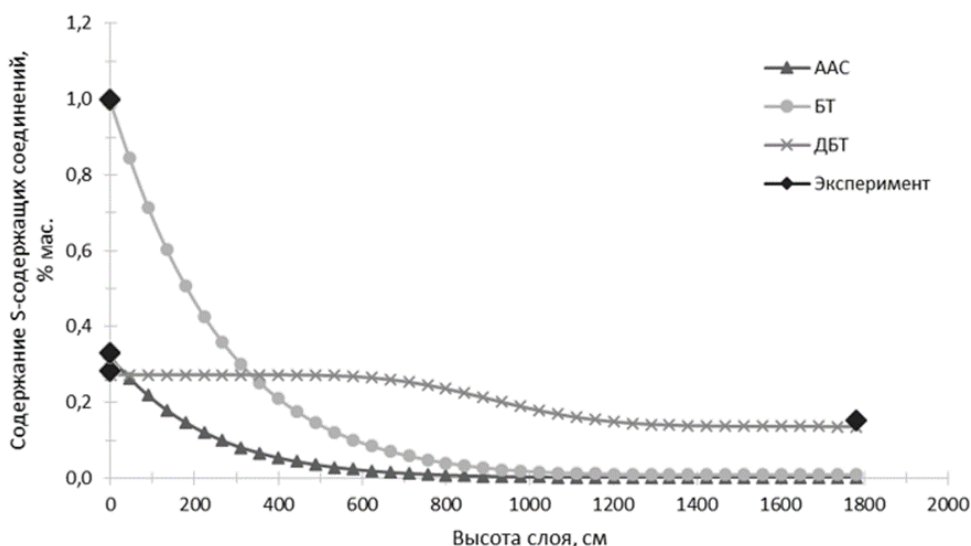


Рисунок 2 – Изменение концентрации серосодержащих соединений в составе вакуумного газойля вдоль слоя катализатора: ААС – алкиларилсульфиды, БТ – бензотиофен, ДБТ – дибензотиофен

Таким образом, разработанная математическая модель промышленного ректора позволит прогнозировать степень гидроочистки вакуумного газойля при изменении состава сырья.

Литература

1. Srinivas B. K., Pant K. K., Santosh K. G., Saraf D. N., Choudhury I. R., Sau M. // Chemical Engineering Journal. 2019. V. 358. P. 504.
2. Ёлшин Н. А. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2015. № 1. С. 8.
3. Becker P. J., Celse B., Guillaume D., Dulot H., Costa V. // Fuel. 2015. V. 139. P. 133.
4. Jimenez F., Kafarov V., Nunez M. // Chemical Engineering Journal. 2007. V. 134. P. 200.
5. Mederos F. S., Rodriguez M. A., Ancheyta J., Arce E. // Energy & Fuels. 2006. V. 20. P. 936.
6. Korsten H., Hoffman U. // AIChE Journal. 1996. V. 42. No. 5. P. 1350.

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ НА ГИДРООЖИЖЕНИЕ БАРЗАССКОГО САПРОМИКСИТА В ПРИСУТСТВИИ ТЕТРАЛИНА

А. В. Осипов¹, И. Я. Петров², К. Ю. Ушаков¹, А. Р. Богомолов^{1,3}

¹Кузбасский государственный технический университет им. Т. Ф. Горбачева, Россия, Кемерово

²Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН, Россия, Кемерово

³Институт теплофизики им. С. С. Кутателадзе СО РАН, Россия, Новосибирск

EFFECTS OF TECHNOLOGICAL PARAMETERS ON HYDRO-LIQUEFACTION OF BARZAS SAPROMIXITE IN THE PRESENCE OF TETRALIN

A. V. Osipov¹, I. Y. Petrov², K. Y. Ushakov¹, A. R. Bogomolov^{1,3}

¹KuzSTU, Russia, Kemerovo

²FRC CCC SB RAS, Russia, Kemerovo

³IT SB RAS, Russia, Novosibirsk

e-mail: osipov.alexei1999@gmail.com, ipetrov@kemcity.ru, barom@kuzstu.ru

Как известно [1, 2], термическая и экономическая эффективность у процессов прямого ожижения углей, т. е. процессов непосредственного гидрирования угольного сырья водородсодержащими реагентами (DCL), выше, чем у процессов их непрямого ожижения (ICL), осуществляемых через промежуточное получение синтез-газа. Поэтому разработка и совершенствование DCL-технологий в будущем может стать важным источником получения дополнительных ресурсов углеводородов для химической промышленности и энергетики.

В докладе представлены результаты исследований по влиянию технологических параметров [температуры (400–475 °С), давления водорода (5,5–13,5 МПа), продолжительности реакции (10–40 мин) и массового отношения уголь/тетралин (1:1÷1:8)] на процесс гидроожижения плитчатой модификации Барзасского сапромиксита в присутствии гидроароматического водорододонорного растворителя (тетралина). Эксперименты по ожижению проводились на лабораторной установке с использованием реактора периодического действия (автоклава), изготовленного из нержавеющей стали и имеющего рабочий объем ~ 435 см³. Показано, что при повышении степени разбавления угольного сырья тетралином значительно снижается выход газообразных продуктов и в несколько раз увеличивается выход жидких продуктов, достигая максимальных значений (выше 50 % мас.) при массовых соотношениях уголь/тетралин $\geq 1:4$ (рис. 1, *a*); причем в твердых продуктах ожижения сапромиксита наблюдается рост атомного отношения Н/С, что свидетельствует об увеличении глубины гидрирования угля. Установлено, что выходы жидких продуктов возрастают также при увеличении давления водорода (рис. 1, *d*). Так, при повышении давления в процессе ожижения барзасского угля выходы жидких продуктов непрерывно росли, тогда как выходы газообразных продуктов и углеродного остатка постепенно снижались, что в целом согласуется с литературными данными о повышении эффективности гидрирования углей при высоких давлениях водорода, особенно в присутствии гидроароматических растворителей [3]. С ростом температуры термообработки сапромиксита выход жидких продуктов его превращений сначала возрастает, затем проходит через максимум при ~ 450 °С, а выше этой температуры – падает (рис. 1, *c*). Аналогичная зависимость (но с максимумом при ~ 475 °С и существенно меньшим выходом жидких продуктов) наблюдалась при ожижении данного угля в отсутствие растворителя [4]. Иными словами, присутствие водорододонорного растворителя позволяет вести процесс ожижения в более мягких условиях. При увеличении продолжительности эксперимента в течение первых 20 мин наблюдается уменьшение выхода жидких продуктов, но в дальнейшем этот показатель практически не меняется (рис. 1, *b*); при этом, согласно данным хромато-масс-спектрометрии, в течение первых 20 мин эксперимента в жидких продуктах термообработки существенно снижается концентрация нафталина (с 65 до 53 % мас.) и заметно возрастает доля более легких соединений (производных бензола, индана, индена) и алкилпроизводных нафталина, т. е. усиливается процесс термораспада сапромиксита. На основании проведенных исследований были выбраны оптимальные условия ожижения Барзасского сапромиксита, обеспечивающие достижение максимальных выходов жидких продуктов

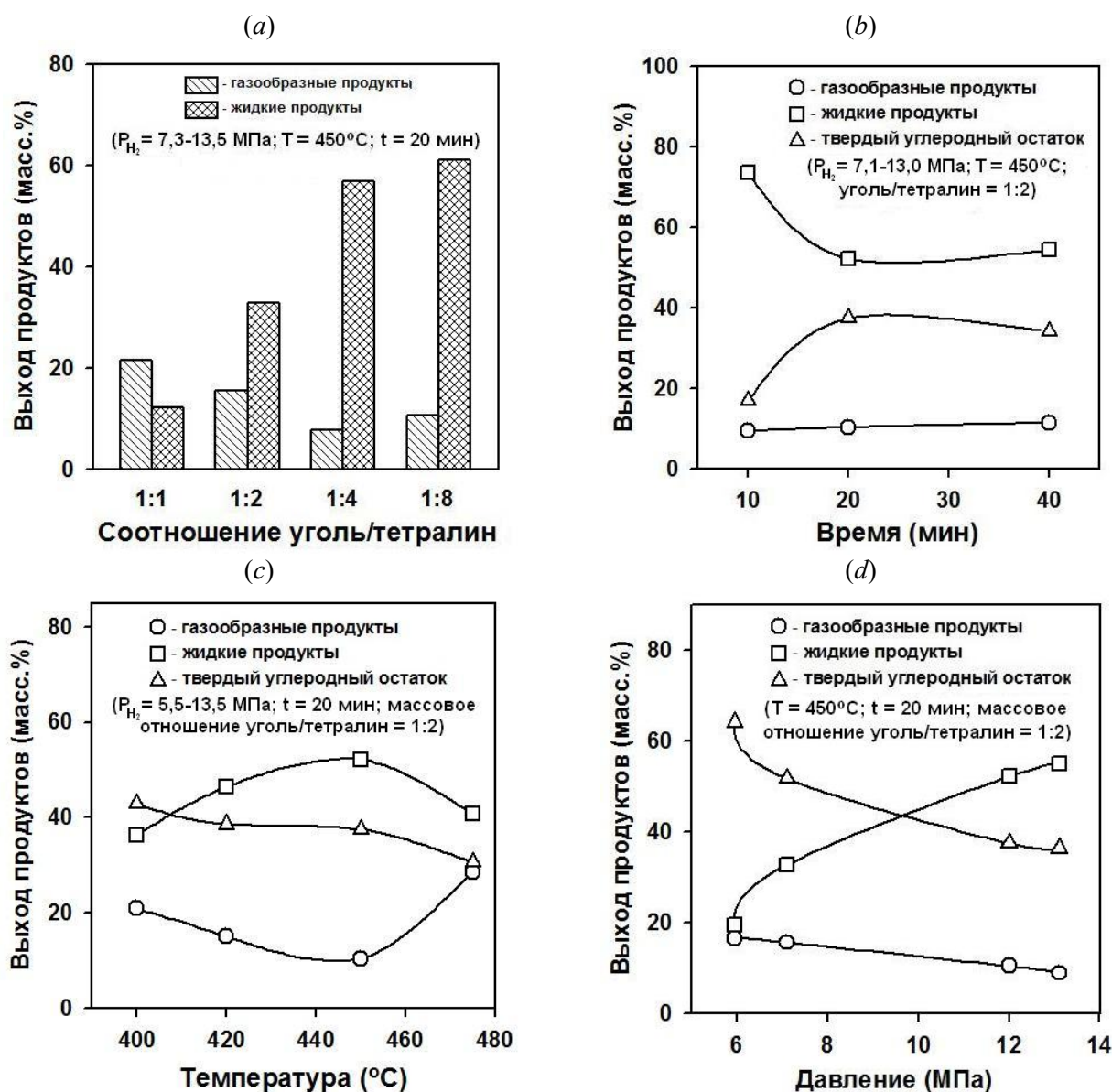


Рисунок 1 – Влияние массового отношения уголь/тетралин (a), продолжительности реакции (b), температуры (c) и давления водорода (d) на выходы продуктов ожижения Барзасского сапромиксита [выходы продуктов даны в пересчете на органическую массу угля; (a): загрузка угля – 30 г; (b)-(d): загрузка угля – 60 г]

в ходе его термообработки (55–60 % мас. в пересчете на органическую массу угля): T = 450 °C; P_{H₂} = 12–13 МПа; t = 20 мин; массовое разбавление уголь/тетралин = 1:4.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в соответствии с дополнительным соглашением о предоставлении субсидии из Федерального бюджета на финансовое обеспечение выполнения государственного задания на оказание государственных услуг (внутренний номер 075-ГЗ/Х4141/687/3).

Литература

1. De Klerk A. // Coal Production and Processing Technology (Ed. by M. R. Riazi and R. Gupta). Boca Raton (FL, USA): CRC Press, Taylor & Francis Group, 2016. P. 337.
2. Bae J.-S., Hwang I. S., Kweon Y.-J., Choi Y.-C., Park S. J. // Korean Journal of Chemical Engineering. 2012. V. 29. No. 7. P. 868.
3. Vasireddy S., Morreale B., Cugini A., Song C., Spivey J. J. // Energy & Environmental Science. 2011. V. 4. No. 2. P. 311.
4. Ушаков К. Ю., Петров И. Я., Богомолов А. Р. // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2021. Т. 332. № 9. С. 196.

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ДОБАВКИ НИТРАТА ЖЕЛЕЗА НА КРЕКИНГ СМЕСИ МАЗУТ – МЕХАНОАКТИВИРОВАННЫЙ ГОРЮЧИЙ СЛАНЕЦ

*М. В. Можайская, Г. С. Певнева
Институт химии нефти СО РАН, Россия, Томск*

INFLUENCE OF IRON NITRATE ADDITIVE CONCENTRATION ON CRACKING OF FUEL OIL MIXTURE – MECHANICALLY ACTIVATED OIL SHALE

*M. V. Mozhayskaya, G. S. Pevneva
IPC SB RAS, Russia, Tomsk
e-mail: mozhayskaya@ipc.tsc.ru*

В настоящее время в связи с истощением запасов легких нефтей и внедрению технологий глубокой переработки тяжелого углеводородного сырья в качестве альтернативных ресурсов для получения моторных топлив рассматриваются тяжелые нефти и нефтяные остатки, природные битумы, бурые угли и горючие сланцы (ГС) [1, 2].

Увеличение доли поступающих на переработку тяжелых нефтяных остатков приводит к потребности совершенствования существующих и разработки новых методов увеличения глубины их переработки. Совместный крекинг нефтяных остатков и ГС может позволить интенсифицировать процесс деструкции высокомолекулярных компонентов мазута, что приведет к увеличению выхода компонентов моторных топлив [3].

Ранее нами были проведены работы по изучению совместного крекинга механоактивированного горючего сланца (МО ГС) и мазута, а также рассмотрено влияние карбонатов и силикатов на крекинг смеси мазута и МО ГС [4, 5]. Целью данной работы было изучение влияния концентрации добавки нитрата железа на термические превращения мазута и МО горючего сланца с целью получения компонентов моторных топлив.

Объектами исследования являются горючий сланец месторождения Тухурмийн Нуур (Монголия) и мазут тяжелой нефти месторождения Зуунбаян (Монголия). В ГС содержится 13,8 % мас. нерастворимого органического вещества (керогена), 0,5 % битумоидов, 27,2 % карбонатов и 56,0 % мас. силикатов. Мазут зунбаянской нефти характеризуется низким содержанием асфальтенов (0,4 % мас.), но при этом является высокосмолистым (25,5 % мас.).

Механообработку сланца проводили на установке АГО – 2М при скорости вращения реакторов 2220 об/мин. в течение 10 минут в среде аргона. Размер МО частиц сланца менее 0,5 мм.

Для пропитки горючего сланца использовали железо (III) азотнокислое 9-водное ($4 \text{Fe}(\text{NO}_3)_3$). Для нанесения нитрата железа на поверхность сланцевого материала образец ГС помещали в насыщенный раствор $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$. После пропитки сланец высушивали под вакуумом при температуре 45 °С в течение суток и хранили в эксикаторе над слоем осушителя.

Термолиз проводили в герметичном реакторе из нержавеющей стали в среде аргона при температуре 435 °С в течение 60 минут. Определяли материальный баланс процесса. Анализировали состав газов и жидких продуктов. Разделение жидких продуктов на масла, смолы и асфальтены продуктов термолиза определяли по методике [6].

Смеси мазута и МО горючего сланца готовили в соотношении 80:20, выбрано по результатам ранее проведенных работ [4].

По данным материального баланса крекинга смесей мазута и МО ГС в присутствии нитрата железа установлено, что после введения добавки количество жидких и твердых продуктов изменяется незначительно (табл. 1). Под твердыми продуктами подразумевается не прореагировавшая минеральная часть горючего сланца и образующиеся в процессе крекинга коксоподобные вещества, разделить которые не представляется возможным. Количество образующихся газов после крекинга смеси мазут–МО ГС составляет 5,3 % мас. В смесях мазут–МО ГС с добавкой нитрата железа количество образующихся газов снижается в 1,6–1,8 раз.

Газообразные продукты всех смесей мазута с горючим сланцем имеют одинаковый состав и состоят из водорода, углекислого газа, азота, окислов углерода и углеводородов. При крекинге смесей мазут – МО ГС с нитратом железа снижается количество водорода и метана почти в 2 раза, по сравнению с газами смеси мазут – МО ГС без добавок. Добавление

нитрата железа в количестве 2 и 5 % мас. приводит к увеличению в газообразных продуктах крекинга содержания CO_2 в 2 раза, а добавка 8 % нитрата железа – в 4 раза. Увеличение содержания N_2 в составе газов смесей мазут – $\text{MO GC} + \text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ говорит о разложении нитрата железа в процессе крекинга. Значительное изменение состава углеводородных газов при термоллизе смеси мазут – сланец в присутствии нитрата железа объясняется каталитическим воздействием свежесформированного оксида железа, являющегося продуктом термического разложения нитрата железа на термоллиз мазута.

Таблица 1 – Материальный баланс процесса термоллиза

Продукты	Выход продуктов термоллиза, % мас.			
	Мазут : MO GC	Смесь мазут: $\text{MO GC} + \text{Fe}(\text{NO}_3)_3$		
		2 % $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	5 % $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	8 % $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$
Газообразные	5,3	2,8	3,4	3,3
Твердые	20,9	22,6	23,1	23,3
Жидкие	73,8	74,6	73,6	73,4

Данные вещественного состава показали, что нанесение нитрата железа на MO GC в количестве 2 % приводит к увеличению содержания масел с 64,3 до 66,2 % мас., а увеличение нитрата железа до 5 и 8 % наоборот – к снижению количества масел до 62,8–62,4 % мас. Увеличение в смеси добавки нитрата железа приводит к увеличению содержания в жидких продуктах асфальтенов и смол примерно в 1,5 раза.

По данным термогравиметрического анализа определен фракционный состав полученных жидких продуктов крекинга. Введение каталитической добавки приводит к увеличению выхода дистиллятных фракций ($\text{НК} - 360^\circ\text{C}$) с 62,1 до 79,3–86,5 % мас. Содержание бензиновых фракций в жидких продуктах термоллиза с каталитической добавкой 2 % увеличивается в 1,7 раз, дизельной в – 1,2 раза, по сравнению с продуктами крекинга без добавки. Присутствие 5 % мас. $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ приводит к увеличению количества бензиновой фракции в 2,1 раза, а дизельной наоборот снижается 1,2 раза. Добавка 8 % $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ практически не повлияла на выход бензиновой фракции, тогда как выход дизельной фракции увеличился в 1,5 раза.

Таким образом, в результате проделанной работы показано, что присутствие нитрата железа оказывает каталитическое воздействие. Оксид железа (Fe_2O_3), образующийся при термораспаде нитрата железа ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$), меняет направленность термического процесса. Это проявляется в увеличении выхода жидких продуктов и снижении примерно в 2 раза содержания газообразных продуктов по сравнению с термоллизом смеси без добавки, что обусловлено деструкцией мазута. При этом в жидких продуктах увеличивается содержание масел. Каталитическое воздействие добавки приводит к увеличению доли бензиновой ($\text{НК} - 200^\circ\text{C}$) и дизельной фракции ($200-360^\circ\text{C}$).

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.

Литература

1. Kang Z., Zhao Y., Yang D. // Applied Energy. 2020. V. 269. 115121.
2. Lu. Y., Wang. Y., Wang. Q., Zhang. J., Zhao. Y., Zhang. Y. // Fuel. 2020. V. 267. 117287.
3. Hosseinpour M., Fatemi S., Ahmadi S. J. // Fuel. 2015. V. 159. P. 538.
4. Можайская М. В., Сурков В. Г., Копытов М. А., Головки А. К. // Журнал Сибирского федерального университета. Химия. 2019. Т. 12. № 3. С. 319.
5. Можайская М. В., Сурков В. Г., Певнева Г. С. // Журнал Сибирского федерального университета. Химия. 2020. Т. 14. № 2. С. 234.
6. Певнева Г. С., Воронцовская Н. Г., Гринько А. А., Головки А. К. // Нефтехимия. 2016. Т. 56. № 5. С. 461.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА КОКСООБРАЗОВАНИЯ SARA ФРАКЦИЙ МЕТОДОМ ТЕРМОГРАВИМЕТРИИ

Г. С. Певнева, Н. Г. Воронцовская, М. А. Копытов
Институт химии нефти СО РАН, Россия, Томск

STUDY OF COKE FORMATION PROCESS OF SARA-FRACTIONS BY THERMOGRAVIMETRY

G. S. Pevneva, N. G. Voronetskaya, M. A. Kopytov
IPC SB RAS, Russia, Tomsk
e-mail: pevneva@ipc.tsc.ru

Важным аспектом при создании современных процессов термической переработки тяжелого углеводородного сырья является понимание роли SARA компонентов (насыщенные и ароматические УВ, смолы и асфальтены) в образовании кокса при термическом воздействии. Направленность термических превращений зависит как от природы исходного объекта, так и от компонентного состава исходной смеси. Следует учитывать, что прекурсорами коксообразования помимо высокомолекулярных смолисто-асфальтовых компонентов могут являться алканы, цикланы и арены, но не непосредственно, а в результате глубоких превращений [1–3]. Целью работы является исследование процесса коксообразования SARA фракций тяжелых нефтей нафтенового и метанового типов и модельных смесей на их основе методом термогравиметрии.

Для выделения асфальтенов пробу нефти разбавляли 40-кратным избытком н-гексана. Полученные после деасфальтенизации мальтены наносили на силикагель АСК, который загружали в аппарат Сокслета. Сначала н-гексаном экстрагировали масла, а затем смесью бензола и этанола (1:1) – смолы. Масла разделяли методом колоночной ЖАХ на силикагеле на фракции насыщенных и ароматических УВ.

Термогравиметрический анализ образцов выполнялся на дериватографе «Q – 1000». Навеску образца брали в количестве 100 мг, испытания проводили в инертной атмосфере (аргон, скорость подачи которого составляла 50 мл/мин) со скоростью нагрева печи 10 °С/мин от комнатной температуры до 650 °С.

Фракция НУВ нафтеновой нефти представлена преимущественно углеводородами циклического строения: моно-, би-, три-, тетра- и пентацикланами. Ввиду их многообразия, близости физических характеристик они элюируются при хроматографическом анализе в виде широкого «нафтенового горба», на фоне которого могут проследиваться пики алканов или иных соединений. Во фракции насыщенных углеводородов метановой нефти преобладают алканы нормального строения. В составе фракции АУВ нафтеновой нефти наряду с алкилзамещенными моно-, би- и триаренами присутствуют в значительном количестве нафтенозамещенные ароматические соединения тетралины, флуорены. Во фракции АУВ метановой нефти преобладают алкилзамещенные бензолы, нафталины, фенантрены.

Для исследования были приготовлены модельные смеси, представляющие собой смесь масел и смол (Мс+См), масел и асфальтенов (Мс+А), смол и асфальтенов (См+А). Масла рассматривались как смесь насыщенных и ароматических углеводородов (НУВ+АУВ), а нефть – как смесь масел, смол и асфальтенов (Мс+См+А). Для приготовления смесей (Мс+См), (Мс+А) и (См+А) использовали количество компонентов в том же соотношении, в каком они содержатся в исходных нефтях.

При термическом анализе фракций насыщенных и ароматических углеводородов и смол нафтеновой нефти кокса образуется значительно меньше, чем для аналогичных фракций метановой нефти. Однако выход кокса при термическом анализе асфальтенов нафтеновой нефти выше, чем для асфальтенов метановой. Выход кокса при термогравиметрии компонентов нефтей нафтенового и метанового типов увеличивается в ряду: насыщенные УВ → ароматические УВ → смолы → асфальтены. Аналогичная закономерность по выходу кокса при термическом анализе SARA фракций показана в работе [5].

Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что при термическом анализе смесей НУВ+АУВ, Мс+А и Мс+См+А нафтеновой нефти приводит к образованию большего количества кокса по сравнению с аналогичными смесями метановой нефти. В процессе

термического анализа смеси Мс+См нафтеновой нефти кокса образуется меньше, чем для этой же смеси метановой нефти. Выход кокса при термическом анализе смесей См+А нафтеновой и метановой нефтей близок.

Таблица 1 – Экспериментальные и расчетные значения выхода кокса, образующегося при термическом анализе модельных смесей

Компоненты нефти	Содержание кокса, % мас.			
	нафтеновая нефть		метановая нефть	
	эксперимент	расчет	эксперимент	расчет
НУВ+АУВ	2,5	1,9	1,0	3,2
Мс+См	3,1	5,3	7,9	9,2
Мс+А	16,2	6,2	12,1	11,0
См+А	30,0	31,5	29,9	30,4
Мс+См+А	24,3	9,6	18,8	14,1

Теоретические расчеты по выходу кокса были проведены с допущением того, что при разложении смесей каждый из ее компонентов будет вносить аддитивный вклад в образование кокса. Расчет проводился с учетом содержания каждого компонента в смеси и выхода кокса при термогравиметрии каждого компонента. Сопоставительный анализ расчетных и экспериментальных данных по выходу кокса при термогравиметрии смесей позволил оценить взаимное влияние компонентов на направленность их термических превращений. Из таблицы видно, что экспериментальные и расчетные значения выхода кокса различаются. Для смесей НУВ+АУВ, Мс+См метановой нефти, а также для смеси Мс+См нафтеновой нефти экспериментальные выходы кокса ниже, чем расчетные. Для смесей НУВ+АУВ, Мс+А и Мс+См+А нафтеновой нефти и смесей Мс+А и Мс+См+А метановой нефти экспериментальные выходы кокса выше, чем расчетные. При термогравиметрии смесей См+А обеих нефтей экспериментальные и расчетные значения выходов кокса сопоставимы. Это указывает на то, что в присутствии углеводородов меняется направленность их превращений, что обуславливает отличия экспериментальных и расчетных значений по выходу кокса при термическом анализе.

Показано, что выход кокса при термическом анализе фракций насыщенных, ароматических углеводородов и смол нафтеновой нефти значительно ниже, чем при термическом анализе этих же фракций метановой нефти. Различия в составе фракций насыщенных и ароматических углеводородов, а также в структуре смол и асфальтенов нафтеновой и метановой нефтей обуславливают различное поведение этих фракций при термическом анализе. Показано, что выход кокса не является прямой функцией аддитивного вклада каждого из компонентов смеси в его образование. Направленность термических превращений нефтяных компонентов зависит от химической природы исходного объекта.

Работа выполнена в рамках государственного задания по проекту FWRN-2021-0005 ИХН СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования РФ.

Литература

1. Wiehe I. A. // Ind. Eng. Chem. Res. 1993. V. 32. P. 2447.
2. Cardozo S. D., Schulze M., Tykwinski R. R., Gray M. R. // Energy Fuels. 2015. V. 29. P. 1494.
3. Lai L., Gudiyella S., Liu M., Green W. H. // Energy Fuels. 2018. V. 32. P. 5489.
4. Петров, Ал. А. Углеводороды нефти. Москва: Наука, 1984. 263 с.
5. Hauser A., Al-Humaidan F., Al-Rabiah H., Halabi M. A. // Energy Fuels. 2014. V. 28. P. 4321.

ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПОНЕНТОВ ТЯЖЕЛОЙ МЕТАНОВОЙ НЕФТИ ПРИ ТЕРМОЛИЗЕ В УГЛЕВОДОРОДНОЙ СРЕДЕ

Н. Г. Воронетская, Г. С. Певнева
Институт химии нефти СО РАН, Россия, Томск

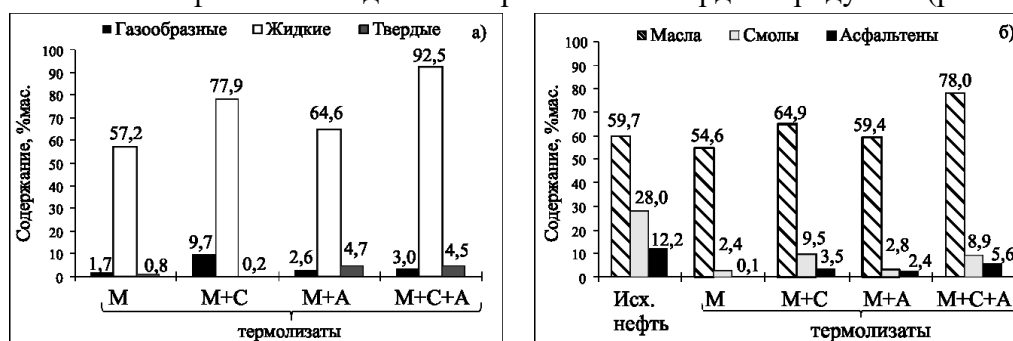
THERMAL BEHAVIOUR OF HIGH-MOLECULAR WEIGHT COMPOUNDS OF HEAVY METHANE OIL DURING THERMOLYSIS IN HYDROCARBON MEDIUM

N. G. Voronetskaya, G. S. Pevneva
IPC SB RAS, Russia, Tomsk
e-mail: voronetskaya@ipc.tsc.ru

В основе всех процессов переработки тяжелого нефтяного сырья лежат термические процессы, которые направлены на увеличение выхода дистиллятных фракций для последующего производства моторных топлив и масел. Для того чтобы предотвратить проблемы, возникающие в процессе переработки тяжелой нефти вследствие высокого содержания высокомолекулярных соединений, необходимо изучение их реакционной способности и влияния на другие компоненты в термических процессах. Кроме того, важно понимание направленности превращений углеводородов в термических процессах.

В качестве объекта исследования была выбрана тяжелая нефть метанового типа Зюзеевского месторождения, расположенного на территории Татарстана. Она характеризуется высокой плотностью (940 кг/м^3) и вязкостью (742,9 сСт), высоким содержанием смолисто-асфальтеновых компонентов (40,3 % мас.). Термолизу были подвергнуты масла (М), выделенные из нее, а также модельные смеси, состоящие из масел и смол (М+С) в соотношении 2,1:1, масел и асфальтенов (М+А) в соотношении 4,9:1. Приведенные соотношения компонентов в приготовленных смесях соответствовали их соотношению в исходной нефти. Нефть рассматривалась как трехкомпонентная система М+С+А (4,9: 2,3:1). Термический крекинг (термолиз) проводился в реакторе закрытого типа объемом 12 см^3 при $450 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2 часов. Масса образца, загружаемого в реактор, составляла 7 г.

При термолизе масел образование газообразных продуктов происходит за счет реакций деструкции алканов и деалкилирования алкилпроизводных нафтен и аренов (рис. 1а). В то же время реакции конденсации образующихся углеводородных радикалов приводят к образованию смол и асфальтенов и далее к образованию твердых продуктов (рис. 1а, б).



Примечание: выход продуктов нормирован на содержание компонентов в исходной нефти: М (59,7 %), М+С (87,7 %); М+А (71,9 %), М+С+А (100 %)

Рисунок 1 – Материальный баланс процесса термолиза (а) и вещественный состав термолизатов (б)

В процессе термолиза смеси (М+С) значительно снижается содержание смол, что обусловлено их участием в реакциях деструкции. Увеличение выхода масел на 10,3 % и газов на 8,0 % подтверждает этот факт (рис. 1а). Образование малого количества асфальтенов и твердых продуктов указывает на более высокую скорость реакций деструкции по сравнению с реакциями конденсации. Реакции деструкции асфальтенов при термолизе смеси (М+А) приводят к образованию смол и дополнительного количества масел по сравнению с термолизатом М. Но реакции конденсации в этом процессе являются преобладающими, что подтверждается образованием большего количества твердых продуктов, чем при термолизе М и смеси (М+С) (рис. 1).

При совместном присутствии в смеси высокомолекулярных компонентов (M+C+A) – смол и асфальтенов – изменяется направленность термических превращений. Так количество образовавшихся газообразных продуктов ниже, чем при термолизе смеси (M+C), но сопоставимо с выходом газов при термолизе смеси (M+A) (рис. 1а). Видимо, в присутствии асфальтенов деструкция смол протекает с образованием большого количества масел (прирост составляет 35,3 %), а не низкомолекулярных УВ C₁-C₅, как при термолизе смеси (M+C). Выход твердых продуктов при термолизе смеси (M+C+A) сопоставим с таковым при термолизе смеси (M+A). Количество смол в жидких продуктах термолиза уменьшилось ~ в 3 раза, асфальтенов – в 2,1 раза по сравнению с исходной смесью. При термолизе смеси (M+C+A) смолы расходуются в том же количестве, что и при термолизе смеси (M+C). Асфальтенов в продуктах термолиза смеси (M+C+A) содержится в 2 раза больше, чем в продуктах термолиза смеси (M+A). Возможно, это обусловлено протеканием вторичных процессов их образования за счет реакций конденсации радикалов фрагментов смол и углеводородов.

В жидких продуктах термолиза смесей присутствуют вторичные и новообразованные смолы и асфальтены. Их молекулярная масса ниже, чем у исходных аналогов (табл. 1). В средних молекулах исходных смол полициклонафеноароматическое ядро содержит больше нафтеновых циклов, чем ароматических, тогда как в ядре асфальтенов преобладают ароматические циклы (табл. 1). У вторичных смол продуктов термолиза смеси (M+C) и вторичных асфальтенов (смесь M+A) соотношение нафтеновых и ароматических циклов аналогично исходным. В структуре новообразованных смол (смесь M+A) преобладают ароматические циклы. Возможно, это обусловлено тем, что смолы являются продуктами деструкции асфальтенов. В полициклонафеноароматическом ядре новообразованных асфальтенов (смесь M+C) содержится больше нафтеновых колец, так же как и у исходных смол. Резкое снижение *C_n* как в молекулах вторичных и новообразованных смол, так и асфальтенов обусловлено реакциями деалкилирования терминальных алкильных групп.

Таблица 1 – Структурно-групповые характеристики смол и асфальтенов

Параметр	исход- ные	Термолизаты		
		(M+C)	(M+A)	(M+C+A)
Смолы				
Молекулярная масса (MM), а.е.м.	827	482	642	429
Количество атомов углерода в алкильных заместителях средней молекулы (Cп)	13,77	3,81	1,42	1,30
Количество ароматических колец в средней молекуле	4,04	3,17	5,83	3,18
Количество нафтеновых колец в средней молекуле	6,22	3,61	4,53	3,55
Асфальтены				
Молекулярная масса (MM), а.е.м.	1843	973	642	720
Количество атомов углерода в алкильных заместителях средней молекулы (Cп)	35,26	1,47	0,14	1,37
Количество ароматических колец в средней молекуле	13,21	9,29	6,90	6,99
Количество нафтеновых колец в средней молекуле	9,52	10,82	5,51	7,27

Таким образом, показано, что при термолизе смеси смол с углеводородами ускоряются реакции деструкции компонентов по сравнению с реакциями конденсации, что приводит к снижению образования твердых продуктов. При термолизе асфальтенов в присутствии масел преобладают реакции конденсации. При совместном присутствии смол, асфальтенов и углеводородов меняется направленность термических превращений высокомолекулярных компонентов – замедляются реакции конденсации асфальтенов, смолы деструктируют с образованием целевых (жидких) продуктов.

Работа выполнена в рамках государственного задания по проекту FWRN-2021-0005 ИХН СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.

УДАЛЕНИЕ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Н. С. Коботаева, Т. С. Скороходова
Институт химии нефти СО РАН, Россия, Томск

REMOVAL OF SULFUR COMPOUNDS FROM DIESEL FUEL USING IONIC LIQUIDS

N. S. Kobotaeva, T. S. Skorokhodova
IPC SB RAS, Russia, Tomsk
e-mail: nat@ipc.tsc.ru

Органические соединения серы (СС) являются одними из наиболее распространенных примесей в сырой нефти и продуктах ее переработки, а их присутствие считается одной из основных причин загрязнения окружающей среды [1]. Для удаления СС из топливных фракций, наряду с основным процессом (гидрообессеривание), широко используются и альтернативные методы – экстракционные, адсорбционные и окислительные.

В экстракционных процессах очистки используют классические органические растворители [1], имеющие определенные недостатки (летучие, токсичные и легковоспламеняющиеся). В этой связи, в настоящее время, происходит стремительное развитие научных исследований и технологических разработок в области «зеленой химии», в том числе и замена органических растворителей, на более экологически чистые системы.

Перспективным представляется использование ионных жидкостей (ИЖ), так как эти соединения не горючи, термически устойчивы, обладают низким давлением паров и низкой токсичностью, а также могут быть использованы повторно. Наиболее распространенными являются ИЖ на основе катионов имидазолия, пиридиния, пирролидиния, тетраалкиламмония. ИЖ активно используются в нефтехимии в качестве экстракционных систем для удаления (СС) из различных видов моторных топлив [2–4].

В данной работе исследовали прямгонную дизельную фракцию Омского НПЗ с пределами выкипания 200...360 °С. с содержанием общей серы 0,389 % мас. Экстрагентами СС служили ИЖ на основе имидазола с различной длиной алкильного заместителя в молекуле (1-бутил (октил, нонил, додецил) -3 метилимидазолий бромид).

Исследовали влияние температуры (рис. 1а), времени экстракции (рис. 1б) и структуры молекулы алкилимидазола (рис. 2) на остаточное содержание СС в дизельном топливе.

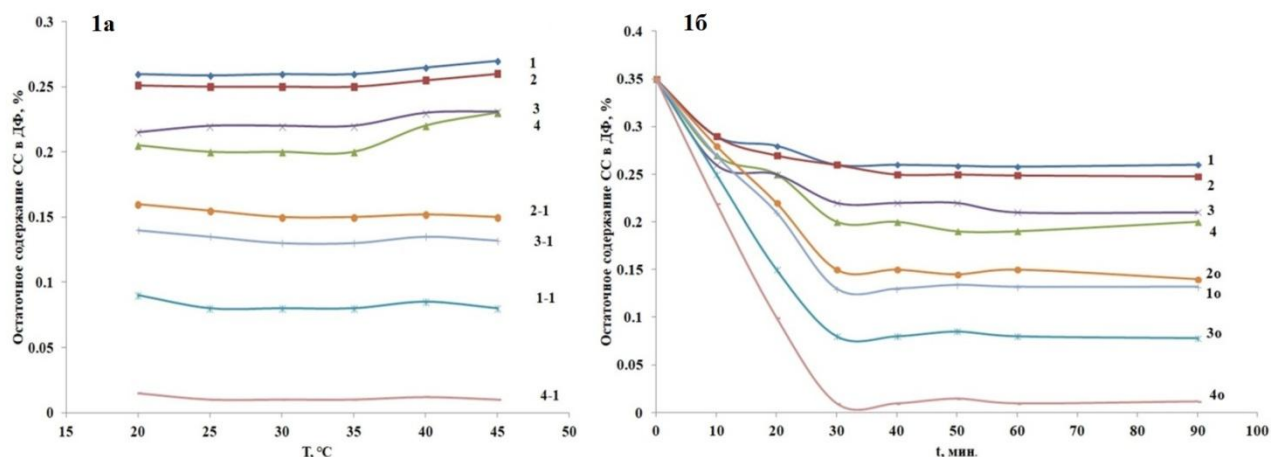


Рисунок 1 – Зависимость остаточного содержания СС в ДФ от температуры (1а) и времени (1б) экстракции СС ионными жидкостями. 1, 2, 3, 4 – экстракция ИЖ – 1-бутил, (октил, нонил, додецил) 3-метилимидазолий бромид (без предварительного окисления СС); 1о, 2о, 3о, 4о – экстракция ИЖ с предварительным окислением СС

Согласно рис. 1а ход кривых для четырех ИЖ примерно одинаков, поэтому исходя из полученных экспериментальных данных, экстракцию СС ИЖ проводили при температуре 30–35 °С.

Минимальное количество СС в ДТ остается при проведении процесса экстракции в течение 30–50 мин (рис. 1б), дальнейшее увеличение времени экстракции не приводит к положительным результатам. Время экстракции выбрали 60 мин.

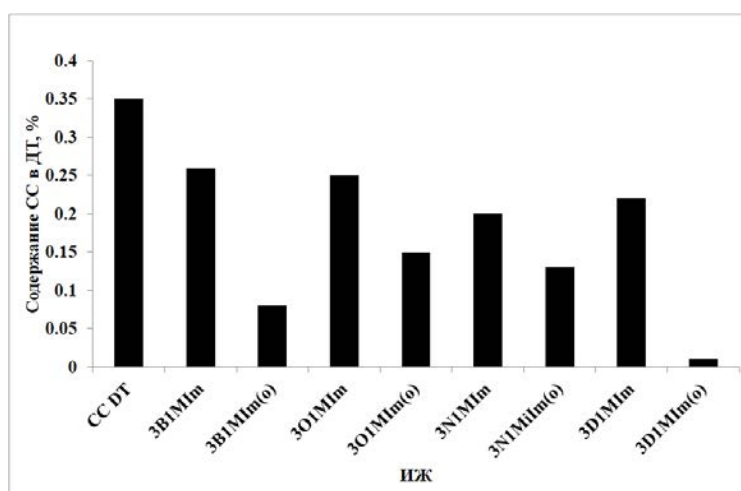


Рисунок 2 – Зависимость остаточного содержания СС в дизельном топливе после экстракции ИЖ от вида ионной жидкости

Согласно данным, представленным на рисунке 2, экстракция СС ДФ ионными жидкостями (однократная экстракция) снижает содержание общей серы от 0,35 % мас. до 0,25–0,20 % мас. Предварительное окисление СС с последующей экстракцией окисленных СС снижает содержание общей серы от 0,35 % мас. до 0,15–0,07 % мас.

Таким образом в результате проведенной работы установлены оптимальные условия проведения процесса экстракции ($T = 60$ мин.; $t_{\text{экст}} = 30\text{--}35$ °С; соотношение ДФ : ИЖ = 1,66–2) и показано, что экстракция СС ДФ ионными жидкостями (однократная экстракция) без предварительного окисления СС снижает содержание общей серы от 0,35 % мас. до 0,25–0,20 % мас., а с предварительным окислением СС – от 0,35 % мас. до 0,15–0,07 % мас.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН (тема FWRN-2021-0004), финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.

Литература

1. Ахметов С. А. Технология глубокой переработки нефти и газа. Уфа: Гилем, 2002. 669 с.
2. Anisimov V. A., Tarakanova A. V. // Russian Journal of General Chemistry. 2009. V. 79. No. 6. P. 1264.
3. Bösmann A., Datsevich L., Jess A., Lauter A., Schmitz C., Wasserscheid P. // Chemical Communications. 2001. Iss. 23. P. 2494.
4. Zhao D., Wang Y., Duan E. // Molecules. 2009. V. 14. P. 4351.

ИССЛЕДОВАНИЕ КОКСОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ НА 4%Mo/ZSM-5 КАТАЛИЗАТОРАХ В ПРОЦЕССЕ ДЕГИДРОАРОМАТИЗАЦИИ МЕТАНА

Ж. Б. Будаев^{1,2}, Л. Л. Коробицына², Я. Е. Барбашин², А. В. Восмериков^{1,2}

¹Томский государственный университет, Россия, Томск

²Институт химии нефти СО РАН, Россия, Томск

INVESTIGATION OF COKE DEPOSITS FORMED ON 4%Mo/ZSM-5 CATALYSTS DURING METHANE DEHYDROAROMATIZATION

Zh. B. Budaev^{1,2}, L. L. Korobitsyna², Ya. E. Barbashin², A. V. Vosmerikov^{1,2}

¹Tomsk State University, Russia, Tomsk

²IPC SB RAS, Russia, Tomsk

e-mail: budaev17@mail.ru

Быстрая потеря активности Mo-содержащих цеолитных катализаторов в реакции дегидроароматизации (ДГА) метана – это одна из основных проблем данного процесса. Наиболее распространенной причиной дезактивации Mo/ZSM-5 катализаторов, приводящей к снижению их активности в процессе эксплуатации, является образование коксовых отложений [1, 2]. В последние годы с целью поиска путей для улучшения характеристик катализаторов дегидроароматизации метана предпринимаются попытки использовать в качестве носителя цеолиты с иерархической системой пор. Целью настоящей работы явилось исследование влияния природы структурообразующей добавки, используемой при синтезе микро- и микро-мезопористых цеолитов, на активность 4%Mo/ZSM-5 катализаторов в процессе превращения метана в ароматические углеводороды и их устойчивость к коксообразованию.

В процессе гидротермального синтеза высококремнеземных цеолитов в качестве структурообразователей использовались гесаметилендиамин (ГМДА), бикарбонат аммония (БКА) и технический углерод (С). Катализаторы 4%Mo/ZSM-5 готовились путем сухого механического смешения порошков цеолитов с наноразмерным порошком Mo (4 % мас.). Цеолитные катализаторы исследовались методами ИКС, РФА, низкотемпературной адсорбцией азота, СЭМ и ТПД аммиака. Образование коксовых отложений и их природу изучали методом термического анализа на дериватографе-D фирмы MOM (Венгрия) в интервале температур 20–900 °С. Процесс неокислительной конверсии метана проводили в установке проточного типа с неподвижным слоем катализатора при температуре 750 °С и атмосферном давлении, объемная скорость подачи метана составляла 1000 ч⁻¹. Продукты реакции анализировали методом газовой хроматографии.

Результаты исследований активности катализаторов приведены на рисунке 1.

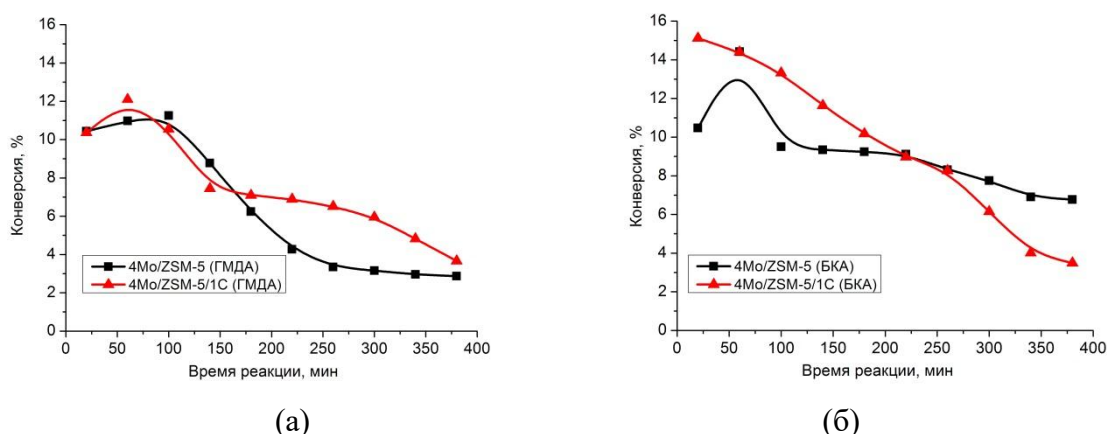


Рисунок 1 – Изменение конверсии метана со временем работы 4%Mo/ZSM-5 катализаторов в процессе ДГА метана

Катализаторы, полученные с использованием цеолита, синтезированного с БКА, характеризуются более высокой активностью и стабильностью, чем образцы, синтезированные с ГМДА. Максимальная конверсия метана (15,1 %) наблюдается на катализаторе с микро-мезопористой структурой 4%Mo/ZSM-5/1%С (БКА), а минимальная (10,4 %) – на катализаторе с микропористой структурой 4%Mo/ZSM-5 (ГМДА) (рис. 1).

Катализаторы с микро-мезопористой структурой (ГМДА+С) характеризуются более высокой активностью. В тоже время, активность катализатора 4%Mo/ZSM-5/1%С (БКА) снижается более резко по сравнению с образцом 4%Mo/ZSM-5 (БКА) после 250 минут реакции.

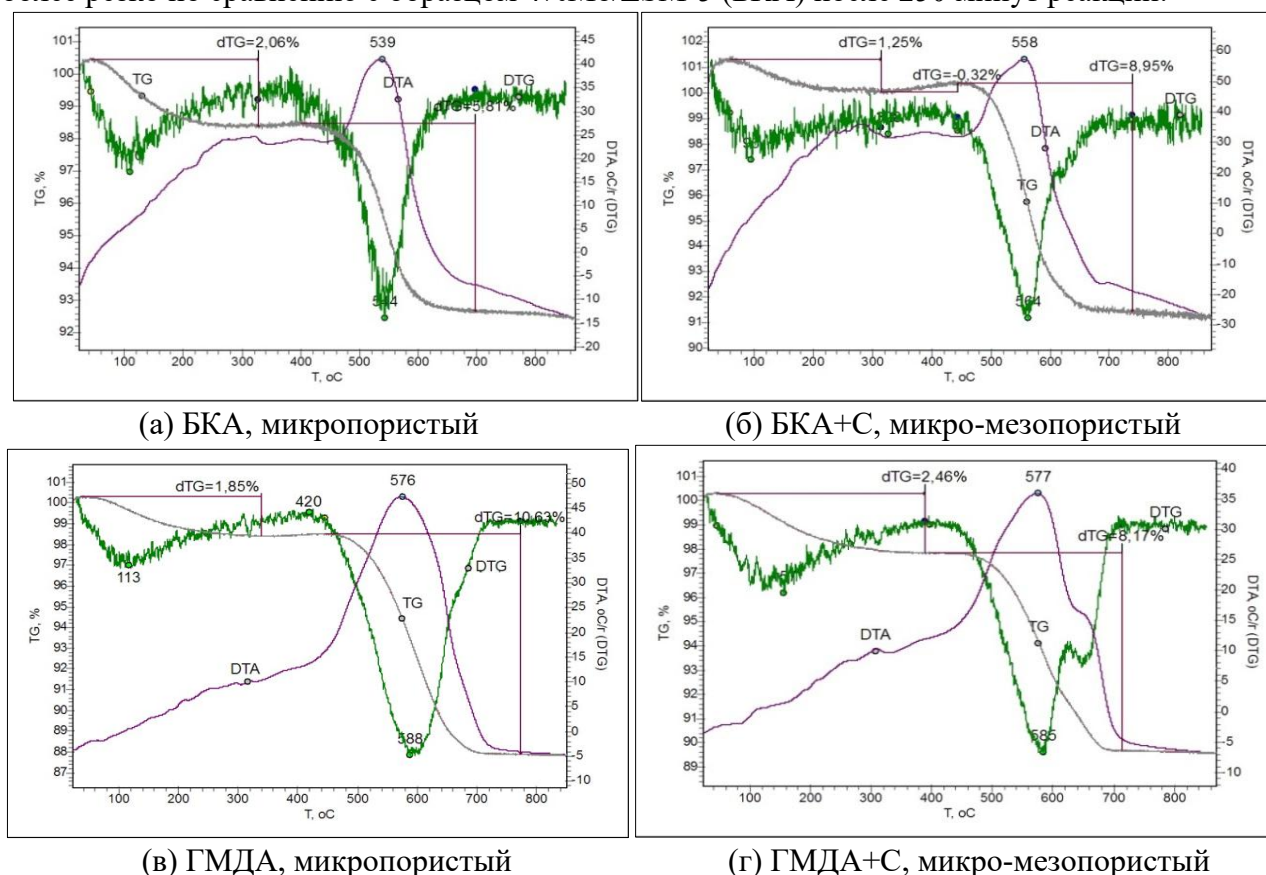


Рисунок 2 – Термограммы закоксованных в процессе ДГА метана микропористых (а, в) и микро-мезопористых (б, г) 4%MoZSM-5 катализаторов

Наиболее высокое содержание кокса (10,63 %) наблюдается на микропористом цеолитном катализаторе 4%MoZSM-5 (ГМДА), тогда как на микропористом образце, полученном с БКА, содержание кокса составляет 5,8 %. Одной из причин повышенного закоксовывания катализаторов, полученных на основе микропористых цеолитов (ГМДА), является более высокая концентрация и сила их кислотных центров [3, 4]. После проведения реакции различия в количестве образующегося кокса на катализаторах, полученных на основе микро-мезопористых цеолитов, синтезированных с различными темплатами, незначительны. Однако для катализатора, полученного на основе цеолита с БКА, концентрация кокса увеличивается по сравнению с микропористым цеолитным катализатором с 5,81 до 8,95 %, а для образца с ГМДА снижается с 10,63 до 8,17 %. При этом для образца с БКА повышаются температуры экзотермических эффектов с 539 до 558 °С и максимумы выгорания кокса на кривых ДТГ с 544 до 564 °С.

Таким образом присутствие мезопор в цеолитах, образующихся в результате использования при их синтезе технического углерода, приводит к снижению образования коксовых отложений на катализаторе, полученном на основе цеолита с ГМДА, и к увеличению коксообразования на образце с БКА.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.

Литература

1. Lunsford J. H. // Catal. Today. 2000. V. 63. P. 165.
2. Xu Y., Bao X., Lin L. // J. Catal. 2003. V. 216. No. 1–2. P. 386.
3. Zhang Z.-G. // Carbon Resources Conversion. 2019. V. 2. P. 157.
4. Xu Y., Song Y., Suzuki Y., Zhang Z.-G. // Catal. Sci. Technol. 2013. V. 3. P. 2769.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ВОВЛЕЧЕНИЯ ЖИДКИХ БИОКОМПОНЕНТОВ В СЫРЬЕ
ГИДРООЧИСТКИ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА**

Ю. В. Кожевникова, Е. Ю. Сердюкова, Д. А. Николаева
Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина, Россия, Москва

**STUDY OF THE POSSIBILITY OF INVOLVING LIQUID BIOCOMPONENTS IN DIESEL
HYDROTREATING FEEDSTOCK**

Yu. V. Kozhevnikova, E. Yu. Serdyukova, D. A. Nikolaeva
Gubkin University, Russia, Moscow
e-mail: darya_darya2010@mail.ru

Производство дизельного топлива в Российской Федерации в последние годы характеризуется общей тенденцией роста [1]. Так, только за период с 2020 по 2021 год, его производство возросло на 9 %.

Прогнозируется и дальнейший рост производства дизельного топлива, что связано с экономической выгодой для предприятий-производителей: несмотря на рост закупочных цен на нефть, цена на средние дистилляты сохраняется на прежнем уровне, в то время как цена на бензины и сжиженные газы значительно снижается. Кроме того, в связи с последними событиями на политической арене, востребованность топлив для военной техники возрастает.

Кроме того, растет и потребление данного нефтепродукта. Так, по данным Федеральной государственной статистики, объем потребления дизельного топлива в 2021 году по сравнению с 2020 в России возрос на 7 % [2]. Согласно экспертным данным, в перспективе на ближайшее десятилетие спрос на средние дистилляты также возрастет, что по сравнению с потреблением других видов нефтепродуктов свидетельствует о стабильном расширении рынка сбыта.

В связи с обоснованной перспективой увеличения производства и спроса на дизельное топливо предлагается вовлечение в сырье установок получения товарного топлива жидкого продукта пиролиза биомассы. Увеличение сырьевой базы установок гидроочистки дизельного топлива за счет растительного сырья обосновано также главным вектором направления развития нефтепереработки в последние годы – повышением экологичности производства. В качестве растительного сырья может быть использована листва деревьев, торфяные отложения, опилки различных пород древесины, твердые плоды еловых деревьев. При повышенной температуре и давлении из такого сырья получают газообразные, жидкие и твердые продукты. Именно жидкий продукт предлагается вовлекать в сырье гидроочистки дизельного топлива.

Вовлечение растительных компонентов способствует не только расширению сырьевой базы для производства средних дистиллятов, но и повышению экологичности производства благодаря снижению эмиссии диоксида углерода на 0,67 т при использовании 1 т биологического топлива [3].

Рассматриваемым процессом получения жидких углеводородов из растительных компонентов является термическое воздействие при повышенном давлении, а именно – медленный пиролиз. Нагрев осуществляется до температур 530–560 °С, при скорости нагрева 3–5 °С/мин. Медленный пиролиз характеризуется высоким выходом жидких компонентов: выход фракции достигает до 60 % мас.

Важным условием достижения высокого выхода требуемой жидкой фракции продукта является дисперсность исходного сырья и его влажность. Было установлено, что с увеличением дисперсности растительного сырья снижается его насыпная плотность, вследствие чего снижается скорость прогрева каждой частички из-за образования пустот при загрузке сырья в реактор, а также скорость разложения целлюлозы. Повышенная влажность исходного сырья способствует снижению теплопроводности, что объясняется затратой тепловой энергии не на термическое разложение углеродсодержащих составляющих, а на испарение воды. Таким образом, для обеспечения высокого выхода жидкого продукта при медленном пиролизе биомассы требуется предварительная подготовка сырья: его измельчение и сушка. Оптимальный размер частиц составляет 1,0–2,5 см, а оптимальное содержание влаги – 5 % мас. [4].

В работе было исследовано, как классическое сырье процесса гидроочистки дистиллятных фракций (дизельное топливо), так и смесевое сырье. Было установлено, что в сырье гидроочистки возможно вовлечь до 15 % мас. жидкой фракции 240–350 °С, полученной в ходе медленного пиролиза древесных опилок. Использование смесевого сырья способствует снижению сернистых соединений, вследствие чего изменяются технологические параметры процесса гидроочистки – происходит смягчение технологического режима.

Таким образом, процесс медленного пиролиза отходов переработки древесины с предварительной сушкой и измельчением позволит не только расширить сырьевую базу для производства товарного дизельного топлива, но и снизить эмиссию диоксида углерода, изменить технологические параметры гидроочистки дизельного топлива, что снизит затраты на промышленную реализацию процесса.

Литература

1. Баклашкина К. А., Самборская М. А., Дукарт С. А. Вестник науки Сибири. 2018. № 4 (31). С. 147.
2. Об объеме производства нефтепродуктов с 25 по 31 января 2021 года. URL: https://www.gks.ru/bgd/free/B04_03/IssWWW.exe/Stg/d02/22.html
3. Кожевникова Ю. В., Сердюкова Е. Ю., Чернышева Е. А. // Интеграция и развитие научно-технического и образовательного сотрудничества – взгляд в будущее : сборник статей II Международной научно-технической конференции «Минские научные чтения – 2019». Минск: Издательство БГТУ, 2020. Т. 1. С. 197.
4. Сердюкова Е. Ю. Разработка способа переработки растительного сырья и применения получаемых биопродуктов как высокоэнергетических веществ: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.07. Москва, 2021. 158 с.

АЛКИЛИРОВАНИЕ ДИСТИЛЛЯТНЫХ МАСЛЯНЫХ ФРАКЦИЙ ГАЗАМИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА НА РАЗЛИЧНЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

Г. А. Гусейнова, Г. С. Мухтарова, Н. М. Алиева, Г. А. Гасимова, С. Ю. Рашидова, И. А. Гаджиева
Институт нефтехимических процессов им. академика Ю. Мамедалиева НАНА, Азербайджан, Баку

ALKYLATION OF DISTILLATE OIL FRACTIONS WITH CATALYTIC CRACKING GASES IN VARIOUS CATALYTIC SYSTEMS

G. A. Huseynova, G. S. Muxtarova, N. M. Aliyeva, G. A. Gasimova, S. Yu. Rashidova, I. A. Hajjiyeva
IPCP NASA, Azerbaijan, Baku
e-mail: huseynovaga@mail.ru

Процесс алкилирования применяется также для улучшения вязкостно-температурных и других свойств минеральных масел. Базовые масла из азербайджанских нефтей отличаются неудовлетворительными вязкостно-температурными свойствами (низким индексом вязкости). Низкозастывающие масла с высоким индексом вязкости из нефтей Азербайджана возможно получить только с помощью перестройки структуры углеводородов. Основным направлением улучшения данных свойств является использование для их получения процессов, изменяющих химический состав в сторону образования углеводородов с более высоким индексом вязкости. Насыщение масляных фракций изопарафиновыми углеводородами позволяет улучшить их реологические свойства, уменьшить испаряемость, увеличить термоокислительную стабильность, а также ряд эксплуатационных показателей. Поэтому алкилирование является одним из способов увеличения изопарафиновых углеводородов за счет превращения парафинов нормального строения в изопарафины.

Алкилирование проводили на установке периодического действия с реактором объёмом 250 мл. Подачу газов осуществляли с помощью поршневого жидкостного насоса, позволяющего регулировать расход газов в зависимости от их соотношения с масляной фракцией. Алкилирование проводили в интервале температур от 50 до 150 °С, давлении в реакторе 0,4–0,7 и 5,0 МПа, давлении подачи газа 0,25–0,70 МПа, объемном соотношении масляная фракция:сжиженные газы 1:1 и 1:2. Время реакции 1–2 часа.

В качестве дистиллятных масляных фракций использовали дистилляты турбинных масел с кинематической вязкостью при 40 °С 27,8 и 76,4 мм²/с и соответственно индексами вязкости 32 и 55. Кроме того использовали маловязкую фракцию индустриального масла с кинематической вязкостью при 40 °С 9,85 мм²/с и индексом вязкости 79.

Процесс алкилирования проводили на различных катализаторах – цеолитах Цеокар-2, Цеокар-600, Омникат-210П, природных галлоизитах (Азербайджан) и их различных модификациях. Модификацию природных галлоизитов проводили системой Al+CCl₄.

Ранее проведенными исследованиями было показано, что катализаторы, полученные на основе Al и CCl₄, представляют собой комплексы, углеродсодержащая часть которых представлена поликумуленовыми и полииновыми структурами, содержащими этиленовые и ацетиленовые связи [1]. Синтез таких каталитических систем проводили с использованием металлического Al и CCl₄ и различных модифицирующих добавок – металлического Mg и хлористых солей CuCl₂, NiCl₂, MgCl₂. Процесс получения катализаторов вели при температуре кипения CCl₄ – 76,7 °С при следующем массовом соотношении компонентов Al : CCl₄ : модификатор – 1 : 60 ÷ 80 : 0,5 ÷ 1,0.

При алкилировании маловязкой фракции индустриального масла были использованы газы каталитического крекинга различных составов: с содержанием пропилена 28,31 и 23,3 % об. и суммарном содержании олефинов 47,3 и 51,4 % об. Наилучшие результаты получены при алкилировании на катализаторе Цеокар-600. При этом максимальное увеличение индекса вязкости от 79 до 146 наблюдалось при температуре 100 °С и соотношении масло: газы 1:2.

Осуществление процесса алкилирования на катализаторе Цеокар-600 при температуре 50°С, давлении 0,6 МПа и соотношении масло:газы 1:1 приводит к повышению индекса вязкости дистиллятной фракции турбинного масла от 32 до 75. На других цеолитах индексы вязкости полученных алкилатов гораздо ниже и находятся в пределах 45–53. При алкилировании использовали газы каталитического крекинга с содержанием олефиновых углеводородов 57,3 (Цеокар 600) и 47,4 % об. (Омникат 210 П). Определено, что после

алкилирования на катализаторах Цеокар-600 и Омникат-210 П отходящие газы содержали соответственно 10,45 и 14,10 % об. олефиновых углеводородов [2–4]. Отмечено, что с повышением температуры алкилирования и давления индексы вязкости понижаются, однако выше, по сравнению с исходным показателем.

При алкилировании более вязкой дистиллятной фракции турбинного масла с кинематической вязкостью при 40 °С 76,4 мм²/с индекс вязкости увеличивается от 55 до 70 на катализаторе Цеокар-600. На других цеолитах всего до 60. Как показали исследования, с увеличением вязкости масляных фракций алкилирование проходит менее активно.

Алкилирование природных галлоизитов проводили с использованием газов каталитического крекинга с содержанием олефинов 38,4 и 32,6 % об. Оптимальной температурой, при которой наблюдалось наибольшее увеличение индекса вязкости дистиллятной фракции с индексом вязкости 32, была также температура 50 °С, как и на Цеокар 600. При этом индекс вязкости увеличился до 60. Модифицирование галлоизита системой Al+CCl₄ позволило увеличить индекс вязкости алкилата с 32 до 84. Причем замечено, что максимальное повышение индекса вязкости также наблюдалось при температуре 50 °С. Кроме того, вязкость алкилатов была значительно выше вязкости исходной фракции турбинного масла при всех температурах алкилирования.

На основании данных хроматографического анализа газов каталитического крекинга до и после реакции алкилирования определено, что основным реакционноспособным компонентом из олефиновых углеводородов газов каталитического крекинга является пропилен, в меньшей степени бутулен. При этом увеличение индекса вязкости в большей степени происходит в случае максимальной конверсии олефиновых углеводородов, входящих в состав газов каталитического крекинга и при их максимальном содержании. Катализатор играет также существенную роль. К сожалению, применяемые газы каталитического крекинга имели разное содержание олефиновых углеводородов, что затрудняло сравнение данных и определение активности каталитических систем.

Определено, что при алкилировании происходит удлинение боковых цепочек и создание новых за счет присоединения пропиленовых и бутуленовых звеньев. Это влияет на степень разветвления углеводородов и в итоге на вязкость алкилатов. Уменьшение доли незамещенных ароматических углеводородов, а также увеличение доли алкилзамещенных ароматических углеводородов с длинными боковыми заместителями приводит к улучшению вязкостно-температурных свойств масляных фракций и повышению вязкости.

Литература

1. Huseynova G. A., Aliyeva N. M. // American Scientific Journal. 2021. V. 1. No. 51. P. 44.
2. Гусейнова Г. А., Самедова Ф. И., Рашидова С. Ю., Гулиев А. И., Джафарова Р. А., Алиев Б. М., Ахмедбекова С. Ф., Йолчиева У. Дж. // Нефтехимия. 2019. Т. 59. № 6 (1). С. 666.
3. Huseynova G. A., Samedova F. I., Rashidova S. Yu., Guliev A. I., Dzhaifarova R. A., Aliiev B. M., Akhmedbekova S. F., Iolchieva Y. D. // Petroleum Chemistry. 2019. V. 59. No. 11. P. 1220.
4. Huseynova G. A., Muxtarova G. S., Rashidova S. Y., Guliev A. I. // Petroleum & Petrochemical Engineering Journal. 2019. V. 3. No. 6. 000212.

ГИДРОКРЕКИНГ ДЕАСФАЛЬТИЗАТА ИЗ ПАРАФИНИСТОЙ НЕФТИ САНГАЧАЛЫ-ДЕНИЗ

С. Ю. Рашидова

*Институт нефтехимических процессов им. академика Ю. Мамедалиева НАНА, Азербайджан, Баку***HYDROCRACKING OF DEASPHALTIZATE OF PARAFFINOUS SANGACHAL-DENIZ OIL**

S. Y. Rashidova

*IPCP NASA, Azerbaijan, Baku**e-mail: huseynovaga@mail.ru*

В последнее время ввиду повышения требований к качеству смазочных масел все большее значение на мировом рынке приобретают базовые масла с высоким индексом вязкости.

Существующие методы очистки обеспечивают получение из парафинистых нефтей масел с индексом вязкости не выше 95. Поэтому возникают большие трудности с удовлетворением растущих потребностей к качеству смазочных масел. В связи с этим для производства высокоиндексных масел стали широко применять процесс каталитического гидрокрекинга [1].

Исходя из этого, гудрон парафинистой нефти Сангачалы-дениз после деасфальтизации жидким пропаном (500 %) до коксуемости 0,62 подвергали гидрокрекингу на непрерывно-действующей пилотной установке ОПЗ ИНХП НАН Азербайджана под давлением 5 МПа и температурах в диапазоне 400–450 °С при объемной скорости подачи сырья 0,5 ч⁻¹ в потоке водорода 1000 л/л сырья. Процесс осуществляется в присутствии оксидов металлов VI и VIII групп периодической системы на пористом носителе (в основном окиси алюминия) алюмокобальтмолибденового катализатора.

Качества деасфальтизата и гидрогенизатов, полученных при различных температурах, представлены в табл. 1. Как видно из таблицы, с увеличением температуры от 400 до 450 °С вязкость гидрогенизата уменьшается до 10 раз, а индекс вязкости увеличивается. При этом снижается плотность, температуры вспышки и застывания, а также другие показатели гидрогенизатов.

Учитывая высокий индекс вязкости гидрогенизата деасфальтизата парафинистой нефти, полученного при высокой температуре (450 °С), из него были выделены масляные фракции.

В условиях переработки сырья, содержащего в основном компоненты с низким индексом вязкости, внедрение гидрокрекинга позволяет получить высокоиндексные маловязкие (фр. 300–350, 350–400 и 400–450 °С) и средней вязкости (фр. 450–500 °С) базовые масла. Фракции, выкипающие в указанных пределах, отвечают требованиям стандарта ТУ 38101308-78 на высокоиндексные промышленные масла ВИ-4 и ВИ-6 (табл. 2). Базовые масла ВИ-4 и ВИ-6 могут быть использованы в качестве базовых для получения легированных масел серии ИГП.

Исследования показали, что фракции 300–350 и 350–400 °С или их смеси, полученные при температуре гидрокрекинга 450 °С, можно использовать и в качестве основы технологической жидкости РЖ-8 по ТУ 38101883-83. Рабочая жидкость РЖ-8 является заменителем масла ВИ-4, вырабатываемого ранее с применением глубокой селективной очистки.

Исследования показали, что базовое масло, полученное из фракции гидрогенизата с пределами кипения 300–400 °С после контактной доочистки и добавления к ней депрессатора АЗНИИ в количестве 0,3–0,5 % мас. и композиции присадок, соответствует свойствам на промышленное масло серии ИГП по ТУ 381011191-88. Выход масла составляет 16,07 % мас., считая на деасфальтизат.

Оценка качества фракций, выкипающих при н.к. 240 °С, полученных из гидрогенизата, показала, что она может применяться в качестве растворителя жидкости РЖ-3 по ТУ 38101964-83. Выход фракции составляет 18,6 % мас. на деасфальтизированный гудрон.

Анализ фракций, выкипающих в пределах температур 240–300 °С, показал, что они пригодны в качестве сырья для получения приборной жидкости МЗ-52 по ГОСТ 21748-76, для применения в спиральных потенциометрах.

Таблица 1 – Качества деасфальтизата и гидрогенизатов, полученных при давлении 5 МПа и различных температурах

Температура гидрокрекинга, °С	Плотность при 20 °С, кг/м ³	Кинематическая вязкость, мм ² /с, при температурах			Индекс вязкости	Температура вспышки, °С	Показатель преломления, n_D^{20}
		100 °С	50 °С	40 °С			
Деасфальтизат	915,6	25,2	-	-	-	292	1,4980
400	899,0	22,5	178,4	344,7	80	258	1,4925
425	887,0	4,7	16,6	51,9	111	45	1,4894
450	874,0	2,5	6,3	8,6	163	40	1,4836

Таблица 2 – Физико-химические показатели фракций, полученных из гидрогенизата

Показатели	Фракции, °С			ТУ 38101308-78 на масла:		
	300–350	350–400	400–450	ВИ-4	ВИ-6	
Плотность при 20 °С, кг/м ³	855,0	864,0	880,0	-	-	
Кинематическая вязкость, мм ² /с, при:						
	50 °С	3,1	3,92	7,87	3,5–4,5	5,5–7,5
	40 °С	3,93	4,91	10,51	4,3–6,0	7,2–10,1
20 °С	5,54	8,78	-	-	-	
Индекс вязкости	254	193	102	-	95	
Температура, °С: застывания без депрессатора						
	вспышки	-15	0	+16	-8	-10
	160	170	187	125	145	
Показатель преломления n_D^{20}	1,4824	1,4896	1,4976	-	-	
Цвет в марках НРА	1 ½+	2-	2 ½	1	-	
Выход, % мас. на: процесс						
	деасфальтизат	6,85	9,55	7,65	-	-
	6,71	9,36	7,50	-	-	

Фракция гидрогенизата, выкипающая в пределах 450–500 °С из парафинистой нефти, имеющая высокий индекс вязкости (ИВ – 121) может быть использована в качестве маловязкой основы для получения моторного масла М-4. По сравнению с маслами из малопарафинистых нефтей аналогичная фракция имеет низкий индекс вязкости (ИВ – 77,5).

Фракция, выкипающая выше 500 °С из парафинистой нефти, имеющая вязкость при 100 °С ν_{100} – 8,8 мм²/с с выходом 33,5 % мас. на гидрогенизат, а из малопарафинистой нефти она имеет выход 13,5 % мас. и вязкость при 100 °С ν_{100} – 21,57 мм²/с.

Таким образом, применением процесса деасфальтизации и экологически чистого безотходного процесса гидрокрекинга под низким давлением из тяжелого нефтяного остатка парафинистой нефти Сангачал-дениз можно получить широкий ассортимент жидкостей и масел.

Литература

1. Самедова Ф. И. Смазочные масла из бакинских парафинистых нефтей. Баку: Элм, 1987. 255 с.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС ДЛЯ РЕГЕНЕРАЦИИ ОТРАБОТАННОГО МАСЛА

С. Б. Логманова

*Институт нефтехимических процессов им. академика Ю. Г. Мамедалиева НАНА, Азербайджан, Баку***TECHNOLOGICAL PROCESS FOR USED OIL REGENERATION**

S. B. Logmanova

*IPCPC NASA, Azerbaijan, Baku**e-mail: lab.21@mail.ru*

В связи с ростом автомобильного парка и постоянным ужесточением экологических норм и требований для охраны окружающей среды во всех странах мира проблеме регенерации отработанных масел (ОМ) уделяется все большее внимание.

Для регенерации отработанных масел, как известно, существует множество технологических процессов, основанных на физических, физико-химических и химических процессах, позволяющих удалять из отработанных масел продукты старения и загрязнения [1]. Обычная схема регенерации включает нагрев масла до 70–80 °С, центрифугирование, фильтрацию, полученный продукт добавляется к дизельному топливу или свежему маслу [2–4]. Для регенерации ОМ в ряде случаев применяют деасфальтизацию с помощью пропана или СК-СО₂ [5–7].

В ИНХП НАН Азербайджана разработаны способы регенерации автомобильных ОМ (Castrol, Lukoil Super). Способ регенерации масел 10W-40 CТL Castrol и Lukoil Super заключается в применении сверхкритической экстракции с использованием диоксида углерода в его сверхкритических параметрах: при температуре 30 °С и давлении 7,4 МПа. Регенерация проводилась на ОП установке сверхкритической экстракции института [8]. СК СО₂ играет роль коагулянта и осаждает из ОМ мехпримеси, воду, высокомолекулярные САВ.

После коагуляции ОМ + СК СО₂ получается рафинатная фаза и экстрактивная фаза, из которых выделяют рафинат (78,5 %) и экстракт (21,4 %). Для увеличения выхода рафината проводили предварительную вакуумную дистилляцию, выделяли масляную фракцию, выкипающую при 280–520 °С, затем проводили экстракцию масляной фракции СК СО₂.

В таблице 1 приводятся свойства и выходы экстракта и рафината (очищенного масла) после вакуумной дистилляции (ВД) и очистки СК-СО₂, окончательной стадией является адсорбционная или гидроочистка рафината.

Приводятся результаты исследований (схема) по регенерации Lukoil Super ОМ применением селективной очистки с участием диоксида углерода в сверхкритическом состоянии – СК-СО₂.

Образцы ОМ (2 образца) вначале обезвоживали (1,0–1,5 %) и отделяли от мехпримесей (~2 %), ОМ отличались темным цветом, вязкость их при 100 °С составляла 10,6–13,6 мм²/с, кислотное число – 0,87–1,53 мг КОН/г, содержание серы составляло 0,270–0,401 %, щелочное число ОМ находилось в пределах 4,2–6,0 мг КОН/г, коксуемость ОМ высокая – 3–9,5 %. Элементный состав ОМ: 84,59–86,49 % углерода, 13,52–13,70 % водорода, 0,025–0,027 % азота, ОМ подвергали вакуумной перегонке, которая показала, что в образцах масел содержится 2–8 % топливных и 77–82,4 % масляных (до 520 °С) фракций, а остаток >520 °С составлял 15–20 %.

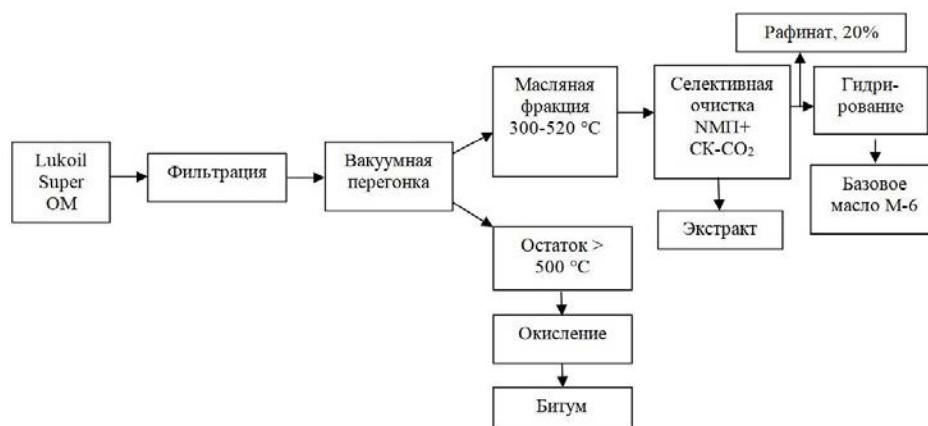
Селективная очистка как ОМ, так и масляной фракции 300–520 °С проводилась смесью растворителей N-метилпирролидон (НМП) + СК-СО₂ при температуре 55–60 °С, давлении – 8 МПа, соотношении ОМ : НМП 1 : 1 – 1 : 3.

Анализ полученных рафинатов и экстрактов показал, что при соотношении ОМ:НМП 1:3 удается осадить до 80 % экстракта, выход рафината составил всего 20 % с коксуемостью 0,01–0,06 %, экстракт содержал до 60 % смолисто-асфальтеновых веществ, с коксуемостью 3,4–4,2 %.

Таблица 1 – Основные показатели качеств ОМ (Castrol) до и после очистки

Характеристика	Исходное масло Castrol GTX 5 Lighter	Отработанное масло Castrol до очистки	после очистки	
			рафинат	экстракт
			280–520 °С после 210	>520
Вязкость, класс SAE	10W-40	-	-	-
Эксплуатационный класс API	СТ-4/SG	-	-	-
Вязкость при 100 °С, мм ² /с	14,9	13,6	4,72	
Индекс вязкости	154	-	125	
Температура вспышки, °С	218	180	175	
Щелочное число, мг КОН/г	9,4/8,0	2–4	-	
Массовая доля активных элементов, Ca/Zn, %	0,1–0,12		-	
Цвет, ед. ЦНТ		темн.	5,5/4,0	
Содержание, %:				
воды	отс.	0,6	-	
мехпримесей	отс.	0,8	-	
легких фракций:				
н.к.		210		
до 270 °С		1,0		
до 280 °С		1,6		
до 450 °С		22,0		
до 520 °С		59,4	83,1	16,8
выше 520 °С	15,6			

Для регенерации ОМ предложена разработанная схема переработки с получением «полупродуктов», которые доводятся до требуемых параметров соответствующей технологией.



Литература

1. Регенерация отработанного масла. URL: http://www.zeo-sar.ru/rus/articles/reg_oil.html.
2. Аксенов А. Н. Заявка России МПК С10 1/1/08 №2009125293/04, №2003125299. Заявл. 19.08.2003, опубл. 20.02.2005.
3. Заявки России 2003 125298/04. Заявл. 19.08.2003. Опуб. 20.02.2005
4. Патент № 2243254 Российская Федерация, МПК С10L1/08 С10M175/02. Заявл. 19.08.2003 : опубл. 27.12.2004 / Аксенов А. Н.
5. Rincon J., Canizares P., Garsia M. T., Gracia I. // Industrial & Engineering Chemistry Research. 2003. V. 42. No. 20. P. 4867.
6. Inc Schader, Frederick Anthanez N09/669400 Заявл. 22.09.2000, опубл. 16.05.2006.
7. Гумеров Ф. М., Сабирзянов А. Н., Гумерова Г. И. Суб- и сверхкритические флюиды в процессах переработки полимеров. Казань: ФЭН, 2007. 334 с.
8. Самедова Ф. И., Гасанова Р. З., Юсифов Ю. Г., Логманова С. Б., Мамедов Ф. Ф. // Мир нефтепродуктов. 2014. № 10. С. 11.

КИНЕТИКА ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПЕРВИЧНО КАММЕННОУГОЛЬНОЙ СМОЛЫ С НАНЕСЕННЫМИ НА МИКРОСИЛИКАТ НИКЕЛЯ, КОБАЛЬТА И ЖЕЛЕЗА

С. Тянах¹, М. И. Байкенов¹, А. М. Гюльмалиев², Ма Фэн-Юнь³

¹Карагандинский университет имени Е.А. Букетова, Республика Казахстан, Караганда

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

³Синьцзянский университет, Урумчи, СУАР, Китайская Народная Республика

KINETICS OF THERMAL DESTRUCTION OF PRIMARY COAL TAR WITH NICKEL, COBALT, AND IRON SUPPORTED ON MICROSILICATE

S. Tyanakh¹, M. I. Baykenov¹, A. M. Gulmaliyev², Ma Fan Yung³

¹Karaganda Buketov University, Kazakhstan, Karaganda

²TIPS RAS, Russia, Moscow

³Xinjiang University, China, Urumqi

e-mail: saika_8989@mail.ru

Изучено термическое разложение первично каменноугольной смолы (ПКС) в присутствии нанокатализатора – микросиликата в инертной среде азота при совместном использовании методов термогравиметрии и кинетического анализа. Для расчета кинетических параметров термического разложения ПКС в присутствии нанокатализатора – микросиликата использован интегральный метод Озава-Флинн-Уолла.

В настоящее время для изучения кинетики термического разложения органических материалов, таких как первичная каменноугольная смола (ПКС), широко используется термогравиметрический анализ [1–3]. Из-за сложного состава ПКС очень важно получить сведения о кинетике разложения ПКС в присутствии различных катализаторов, содержащих оксиды металлов VIII группы периодической системы Д.И. Менделеева. Для определения кинетических параметров термического разложения ПКС в присутствии катализаторов, содержащих оксиды металлов (железо, никель, кобальт), был использован безмодельный метод расчета кинетических параметров Озава-Флинн-Уолла [4, 5] который требует построения кинетических кривых при разных скоростях нагрева.

Цель работы – исследование кинетики термической деструкции ПКС в присутствии катализаторов с нанесенными на микросиликат оксидами металлов никеля, кобальта и железа с применением методов термогравиметрического анализа.

Используемый микросиликат выполняет роль носителя и катализатора. Исходный микросиликат предварительно измельчали, затем с помощью ситового анализа отбирали пробы с размером частиц 0,1 мм. Выщелачивание исходного микросиликата проводили с использованием 20 %-ного раствора соляной кислоты с целью удаления щелочных и щелочноземельных металлов.

Катализатор получали методом мокрой пропитки выщелоченного микросиликата 1,5 %-ным раствором солей $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Пропитанный растворами нитрата микросиликата (20 г.) выдерживали в сушильном шкафу в течение 2 ч, при температуре 80–90 °С, а затем высушивали при температуре 105 °С также в течение 2 ч. Далее полученные образцы катализаторов прокаливали в муфельной печи при температуре 650 °С в течение 2 ч (нанесенный катализатор).

Термогравиметрическое исследование проводили с помощью дериватографа *Labsys Evo TG-DTA/DSC 1600* (фирмы *Setaram*, Франция) в корундовых тиглях в интервале температур от 30 до 600 °С в потоке азота (скорость потока защитного и продувочного газов составляла 30 мл/мин⁻¹ соответственно). Кинетические характеристики определяли на основе ТГ – данных при трех разных скоростях нагрева 10, 20 и 30 град·мин⁻¹. Во избежание обработка результатов измерений выполнена с помощью пакета программ «*OriginLab*».

Для расчета кинетических параметров по безмодельного метода использовали результаты термогравиметрического анализа.

Используя интегральный метод, с помощью уравнения кривые зависимости степени конверсии скорости термодеструкции смеси катализатора с ПКС от обратной температуры рассчитали энергию активацию (рис. 1, а, б, в).

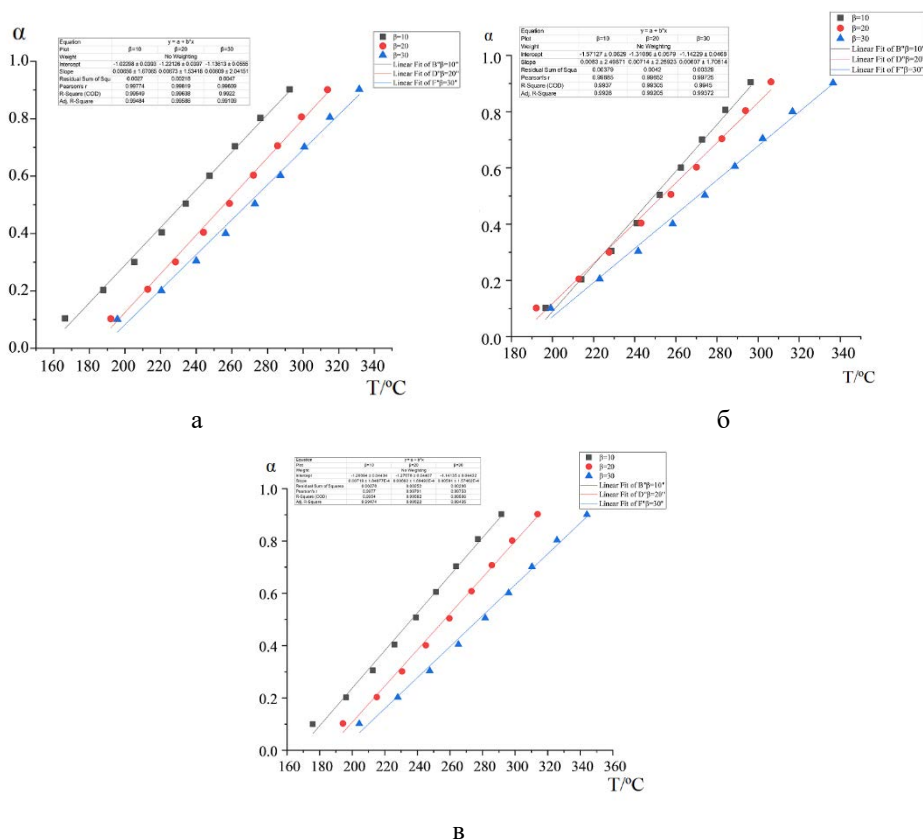


Рисунок 1 – Кривые зависимости степени конверсии для процесса удаления летучих при различных скоростях нагрева смеси катализатора (а), (б) и (в) с первичной каменноугольной смолы

Энергия активации для трех образцов катализатора они возрастает с увеличением конверсии (рис. 1). Для образца железа при трех разных скоростях нагрева 10, 20 и 30 $\text{град}\cdot\text{мин}^{-1}$ E_a находились в диапазоне 59,77–49,13 кДж/моль, образец никель E_a 69–50,46 кДж/моль, а образец кобальт E_a 54,53–50,63 кДж/моль.

Таким образом, полученные кинетические параметры могут использоваться при моделировании процесса термодеструкции ПКС присутствии нанесенных катализаторов, которые могут изменять органо-минеральную часть ПКС.

Литература

1. Букварева О. Ф., Бухаркина Т. В. Кинетика и термохимия процессов термодеструкции углеродсодержащих веществ. Москва: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2001. 28 с.
2. Гюльмалиев А. М., Головин Г. С., Гладун Т. Г. Теоретические основы химии угля. Москва: Издательство МГГУ, 2003. 556 с.
3. Фетисова О. Ю., Кузнецов П. Н., Пуревсурен Б., Авид Б. // Химия твердого топлива. 2021. № 1. С. 3.
4. Flynn J., Wall L. // Journal of Polymer Science: Polymer Physics. 1966. V. 4. P. 296.
5. Ozawa T. // Bulletin of the Chemical Society of Japan. 1965. V. 38. P. 1881.

ПРОИЗВОДСТВО НЕФТЯНОГО ЦЕРЕЗИНА В РОССИИ

Е. А. Павлычева

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

PRODUCTION OF PETROLEUM CERESIN IN RUSSIA

E. A. Pavlycheva

Gubkin University, Russia, Moscow

e-mail: pavlychevaliza@mail.ru

Известно, что при производстве масел в качестве побочного продукта образуются значительные объемы гачей и петролатумов. По-прежнему эти полезные по своему составу продукты не находят должного профессионального применения и в большинстве случаев их вовлекают в мазут.

В тоже время многостадийное обезмасливание гачей и петролатумов позволяет увеличить рентабельность производства базовых масел и получить целевой продукт в качестве парафинов и церезинов, а также композиций на их основе.

Нефтеперерабатывающий завод ОАО «Славнефть-ЯНОС», входящей в структуру компаний ПАО «НК «Роснефть» и ПАО «Газпром нефть», являлся единственным предприятием в России до конца 2021 года, где был налажен выпуск нефтяного церезина и побочных продуктов его производства – мягчителей марок ЯПП и ЯПП-М [1].

В табл. 1 представлена статистика и прогноз производства парафино-восковой продукции на ОАО «Славнефть-ЯНОС» в период за 2016–2020 гг. [2] и погоди́чный прогноз до 2025 г.

Таблица 1 – Статистика и прогноз производства парафино-восковой продукции ОАО «Славнефть-ЯНОС» за 2016–2025 гг.

Год	2016	2017	2018	2019	2020	2021	2022	2023	2024	2025
Защитный воск	2,4	2,4	2,2	2,4	2,5	2,2	2,5	2,5	2,2	2,6
Парафин НС	4,7	4,8	4,3	4,7	4,8	4,4	5,0	5,0	4,4	5,1
Парафин П-2	7,3	7,3	6,4	7,4	7,4	6,4	7,4	7,4	6,5	7,5
Церезин 75	1,9	1,9	1,6	1,8	1,9	1,6	1,8	1,8	1,6	2,3
Мягчители	3,9	3,9	3,3	3,8	3,8	3,4	3,8	3,8	3,4	4,1

На рисунке 1 представлено динамическое изменение производственных объемов парафино-восковой продукции ОАО «Славнефть-ЯНОС» в период 2016–2025 гг.

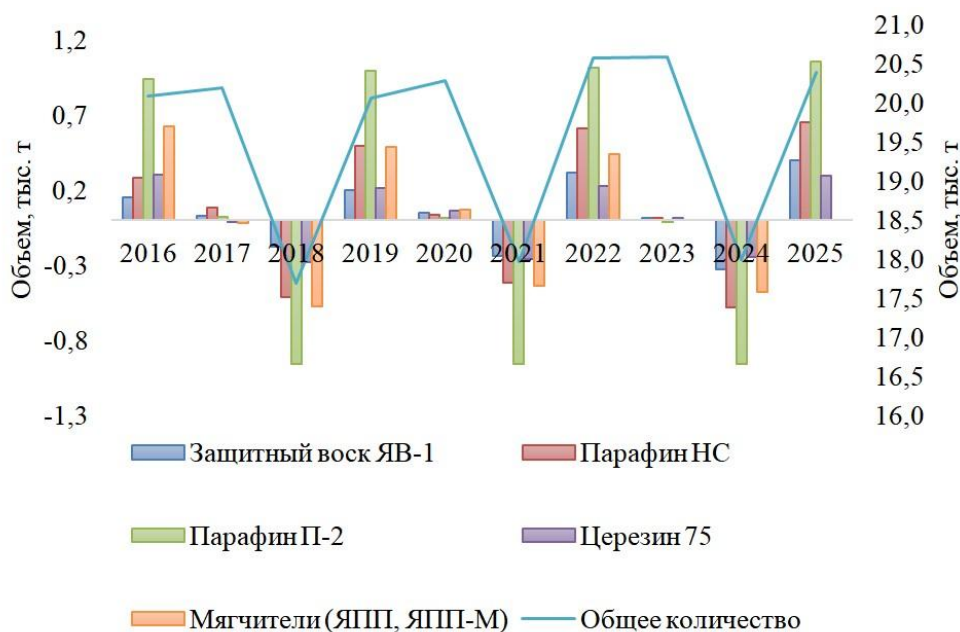


Рисунок 1 – Динамическое изменение производственных объемов нефтяных парафинов ОАО «Славнефть-ЯНОС» в период 2016–2025 гг.

Как видно из табл. 1 производство церезина на предприятии ОАО «Славнефть-ЯНОС» на данный момент не превышает 2 тыс. т год. Области применения производимого церезина ограничены ввиду применения для его производства лишь процесса многостадийного обезмасливания, не позволяющего удалить большую часть канцерогенных соединений [3].

Также стоит отметить, что церезин, производимый на предприятии ОАО «Славнефть-ЯНОС» не соответствует по ряду показателей ГОСТ 2488-79 [4]. Так в конце 2021 года ООО «ЛУКОЙЛ-Нижегороднефтеоргсинтез» организовал производство очищенного церезина в соответствии с требованиями СТО 05747181-039-2022.

Данный церезин практически полностью соответствует нормам по ГОСТ 2488-79 [4]. Практически полное отсутствие очищенного церезина в России компенсируется импортом иностранных марок, большая часть которых соответствует международным требованиям и не представляет опасности для человека. Именно поэтому производство очищенного церезина в России является перспективным направлением, позволяющим существенно снизить импортозависимость, а также занять свободную нишу на внутреннем рынке.

Перспективным направлением в производстве нефтяных твердых углеводородов, выделенных из остаточных масляных фракций, является использование процессов глубокой очистки [6]. Такие процессы как кислотно-контактная очистка и гидрооблагораживание позволяют удалить большую часть канцерогенных веществ, тем самым расширив потенциальные области применения церезинов.

В настоящее время для производства церезинов используют нефтяные петролатумы [7], при этом области применения фильтрата обезмасливания остаются немногочисленными, что снижает рентабельность процесса. Применение фильтрата обезмасливания в различных сферах зависит напрямую от того, какой хотят получить целевой продукт – церезин-сырец. Это объясняется тем, что в результате производства церезина с заданными свойствами, получается фильтрат также с определенными свойствами, которые зависят от показателей получаемого церезина.

Актуальность производства церезинов из нефтяных петролатумов связана с широким спектром областей применения и востребованностью церезина и продуктов, получаемых с его использованием. Кроме того, производство церезина из петролатума и использование фильтрата, являющегося побочным продуктом этого производства, позволяет в полной мере использовать нефтяное сырье и способствует снижению отходов нефтепереработки.

Литература

1. ПАО «Славнефть-ЯНОС»: официальный сайт. URL: <http://www.yanos.slavneft.ru>.
2. Единая межведомственная информационно-статистическая система (ЕМИСС Государственная статистика) URL: <http://fedstat.ru>.
3. Казакова Л. П. Твердые углеводороды нефти. Москва: Химия, 1986. 171 с.
4. ГОСТ 2488-79. Церезин. Технические условия. Москва: ИПК Издательство стандартов, 2005. 8 с.
5. ООО «ЛУКОЙЛ-Нижегороднефтеоргсинтез»: официальный сайт. URL: <https://nnos.lukoil.ru/ru/About/GeneralInformation>.
6. Пучков Н. Г. Товарные нефтепродукты, их свойства и применение. Москва: Химия, 1971. 414 с.
7. Переверзев А. Н., Богданов Н. Ф., Рощин Ю. Н. Производство парафинов. Москва: Химия, 1973. 224 с.

Pd-СОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО ГИДРИРОВАНИЯ АЦЕТИЛЕНА НА ОСНОВЕ НАНОТРУБОК ГАЛЛУАЗИТА

М. В. Решетина, Д. П. Мельников, А. П. Глотов
РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина, Россия, Москва

Pd-CONTAINING CATALYSTS FOR SELECTIVE HYDROGENATION OF ACETYLENE SUPPORTED ON HALLOYSITE NANOTUBES

M. V. Reshetina, D. P. Melnikov, A. P. Glotov

*Gubkin University, Russia, Moscow
e-mail: reshetina1999@gmail.com*

Палладиевые катализаторы гидрирования различных непредельных субстратов находят широкое применение в нефтехимической промышленности, в частности при очистке олефиновых фракций от примесей ацетиленовых и диеновых углеводородов, которые являются ядами для катализаторов полимеризации. Например, в этан-этиленовых фракциях путем селективного гидрирования удаляют ацетилен.

Галлуазитные нанотрубки (ГНТ) являются перспективным носителем для катализаторов и представляют собой скрученные пластины каолина с внутренним диаметром 10–20 нм и длиной 0,5–2 мкм [1], при этом их внутренняя поверхность состоит из Al_2O_3 и заряжена положительно, а внешняя – из SiO_2 и заряжена отрицательно. Различные заряды внешней и внутренней поверхности открывают широкие возможности для нанесения наночастиц металлов в зависимости от используемых прекурсоров металлов и растворителей. Кроме того, ГНТ могут быть модифицированы различными способами: силанизацией, травлением и т.п. Силанизация ГНТ позволяет в некоторых случаях добиться более прочного связывания между наночастицами металлов и галлуазитом [2].

В данной работе был испытан ряд катализаторов, приготовленных методом «мокрой пропитки». В качестве прекурсоров палладия были использованы хлорид палладия, который растворяли в соляной кислоте, аммиачной воде или водном растворе хлорида натрия, а также ацетат палладия, который растворяли в ацетоне. Список синтезированных катализаторов представлен в таблице 1. Проведено сравнение эффективности катализаторов на основе природного и модифицированного носителя. Проанализировано влияние силанизирующего агента на дисперсность палладиевых наночастиц (рис. 1) и их распределение по размерам, а также на их каталитические свойства (рис. 2).

Таблица 1 – Таблица приготовленных катализаторов Pd/ГНТ

Образец	Содержание Pd, %	Носитель	Прекурсор	Растворитель
Pd-Hal-2	1%	ГНТ	$PdCl_2$	$NH_3 \cdot H_2O$
Pd-Hal-3	1%	ГНТ	$PdCl_2$	HCl
Pd-Hal-4	1%	ГНТ	$PdCl_2$	Вода + NaCl
Pd-Hal-5	1%	ГНТ	$Pd(OAc)_2$	Ацетон
Pd-Hal-6	1%	ГНТ АРТЕС	$Pd(OAc)_2$	Ацетон
Pd-Hal-7	1%	ГНТ АРТЕС	$PdCl_2$	$NH_3 \cdot H_2O$
Pd-Hal-8	1%	ГНТ АРТЕС	$PdCl_2$	HCl
Pd-Hal-9	1%	ГНТ АРТЕС	$PdCl_2$	Вода + NaCl

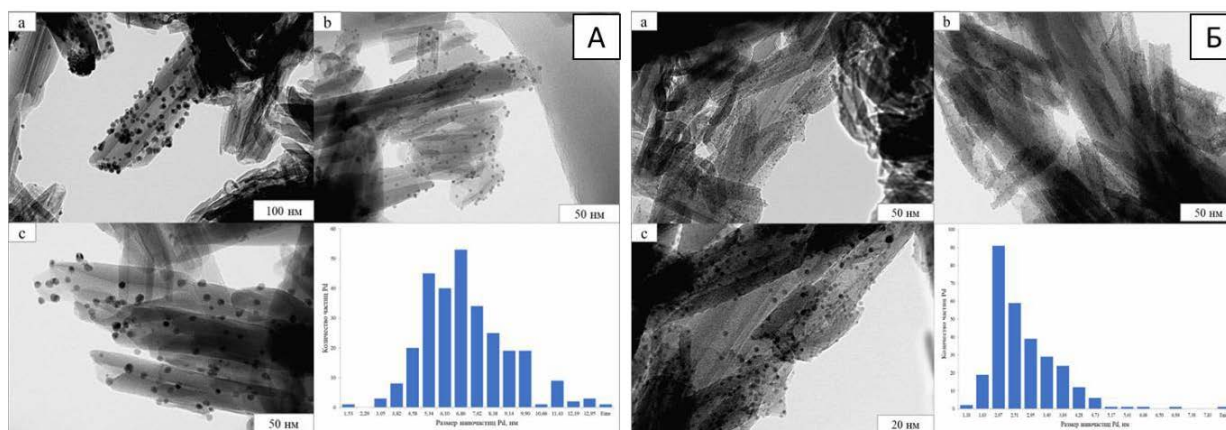


Рисунок 1 – Микрофотографии ПЭМ катализаторов Pd/Hal и распределение наночастиц Pd на их поверхности по размерам: А – Pd-Hal-8, Б – Pd-Hal-9

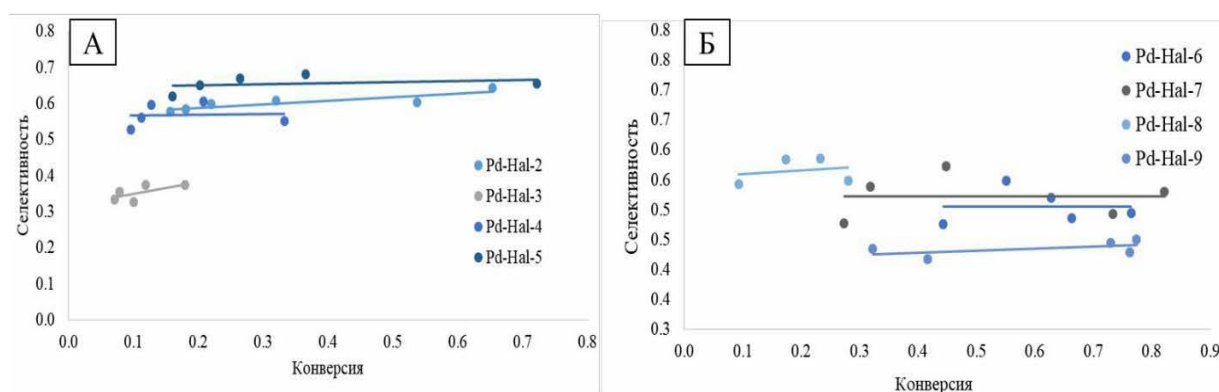


Рисунок 2 – Зависимость конверсии от селективности по этилену для катализатора на основе: А – природного носителя, Б – модифицированного носителя

Таким образом была приготовлена серия палладийсодержащих катализаторов, на основе природного и модифицированного силанами галлуизта с использованием разных солей палладия и разных растворителей. Катализаторы были исследованы в реакции селективного гидрирования ацетилена. В ходе каталитических испытаний значения селективности по этилену варьировались в пределах 50–80 %, а значения конверсии достигали 90 %. Экспериментально установлено влияние локализации наночастиц палладия на активность катализаторов и селективность по этилену. В результате были выявлены наиболее перспективные образцы для дальнейшего промотирования с целью повышения селективности при сохранении конверсии ацетилена.

Литература

1. Melnikov D., Stytsenko V., Saveleva E., Kotelev M., Lyubimenko V., Ivanov E., Glotov A., Vinokurov V. // *Catalysts*. 2020. V. 10. No. 6. P. 624.
2. Tan D., Yuan P., Liu D., Du P. Chapter 8 – Surface Modifications of Halloysite // *Developments in Clay Science*. Elsevier, 2016. V. 7. P. 167.

МИКРОПОРИСТЫЕ И ИЕРАРХИЧЕСКИЕ ЦЕОЛИТЫ В СИНТЕЗЕ ПИРИДИНОВ И ХИНОЛИНОВ

Н. А. Филиппова, А. С. Артемьева, Р. З. Куватова, Н. Г. Григорьева

Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, Россия, Уфа

MICROPOROUS AND HIERARCHICAL ZEOLITES IN THE SYNTHESIS OF PYRIDINES AND QUINOLINES

N. A. Filippova, A. S. Artem'eva, R. Z. Kuvatova, N. G. Grigorieva

IPC UFRC RAS, Russia, Ufa

e-mail: ngg-ink@mail.ru

Производные пиридино и хинолинов являются сырьем для синтеза лекарственных препаратов широкого спектра действия, гербицидов, экстрагентов, латексов, сорбентов и ингибиторов коррозии металлов [1–2].

Большинство разработанных способов синтеза хинолинов и пиридинов основаны на взаимодействии карбонильных соединений с аммиаком или ароматическими аминами в присутствии кислот и оснований, что приводит к многостадийности, образованию смол, коррозии оборудования, а высокая реакционная способность применяемых карбонильных соединений способствует образованию продуктов конденсации, смол, «тяжелых» соединений.

Целью данной работы является разработка гетерогенно-каталитических способов получения: а) пиридина, алкилпиридинов реакцией этанола с растворами аммиака и формальдегида; б) хинолинов реакцией анилина с глицерином (реакция Скраупа) в присутствии каталитических систем на основе иерархических цеолитов Y_h и ZSM-5 $_h$.

Пиридины получали взаимодействием водных растворов аммиака (25 %) и формальдегида (37 %) с этанолом при 400 °С, объемной скорости подачи сырья 2 ч⁻¹, мольном соотношении C₂H₅OH: CH₂O: NH₃ = 1,0: 0,8: 1,5 в проточном реакторе с неподвижным слоем катализатора (рис. 1).

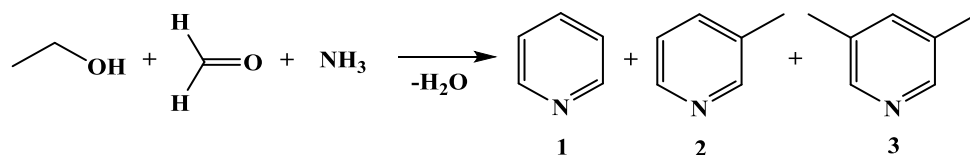


Рисунок 1 – Синтез пиридина и алкилпиридинов

Основными продуктами реакции являются пиридин (1), 3-пиколин (2) и 3,5-лутидин (3). В небольших количествах образуются 2- и 4-пиколины, лутидины и коллидины, метил-этилпиридины и другие алкилпиридины.

Изучены каталитические свойства образцов цеолитов с иерархической (микро-мезо-макропористой) структурой (H-ZSM-5 $_h$, H-Y $_h$) в реакции этанола с формальдегидом и аммиаком. Полученные результаты сравнили с данными, полученными в присутствии микропористых цеолитов того же структурного типа (табл. 1).

Таблица 1 – Реакция этанола с формальдегидом и аммиаком в присутствии цеолитов

Катализатор	Конверсия этанола, %	Селективность, %			
		1	2	3	«Тяжелые»
H-ZSM-5 $_h$	72	28	34	31	7
H-ZSM-5	37	35	53	9	3
H-Y $_h$	80	12	56	24	8
H-Y	60	15	45	25	15

Условия синтеза: мольное соотношение C₂H₅OH: CH₂O: NH₃ = 1,0: 0,8: 1,5, 400 °С, 7 ч⁻¹

Конверсия этанола на иерархических образцах H-Y $_h$ и H-ZSM-5 $_h$ значительно выше (в 1,3 и 1,9 раза, соответственно), чем на микропористых цеолитах H-Y и H-ZSM-5.

Составы продуктов реакции на образцах H-ZSM-5 и H-ZSM-5 $_h$ существенно отличаются: на микропористом катализаторе основные продукты – пиридин и пиколины (88 %); на иерархическом – 65 % приходится на долю пиколинов и лутидинов.

Катализатор Н-У_h позволяет максимально селективно получать пиколины (56 %), а суммарная селективность по метил- и диметилпиридинам на нем достигает 80 %. Более высокую активность цеолита Н-У_h по сравнению с цеолитом Н-ZSM-5_h мы связываем с более высокой концентрацией кислотных центров в нем.

Синтез хинолинов по Скраупу осуществляли реакцией анилина с 20%-ным водным раствором глицерина в проточном реакторе с неподвижным слоем катализатора (1 г) при 450 °С, атмосферном давлении, $w = 0,2 \text{ ч}^{-1}$, мольном соотношении анилин: глицерин, равном 1:3 (рис. 2).

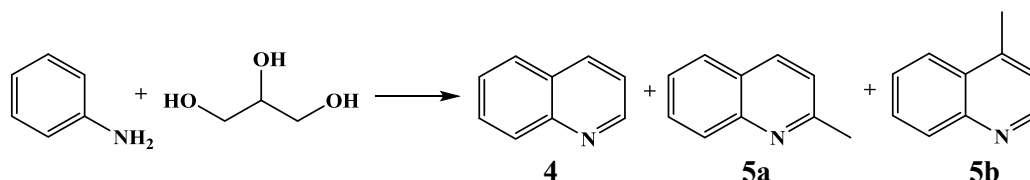


Рисунок 2 – Взаимодействие анилина с глицерином в присутствии цеолитных катализаторов

Помимо указанных хинолинов **4** и **5 a,b**, в реакционной массе присутствуют этилхинолин, диметилхинолин, метилэтилхинолин); алкиланилины, продукты конденсации акролеина и ацетальдегида, образующихся из глицерина («другие»).

В исследованных условиях наибольшая конверсия анилина (91–92 %) достигается в присутствии цеолитов Н-ZSM-5 и Н-ZSM-5_h (табл. 2). Более низкую активность проявили цеолиты Н-У_h (конверсия анилина 75 %) и Н-У (68 %). Высокая селективность по хинолинам достигнута на цеолитах с иерархической структурой: Н-ZSM-5_h – 76 % (хинолин) и 3 % (метилхинолины); Н-У_h – 66 % (хинолин) и 14 % (метилхинолины). Селективность по метилхинолинам **5 a,b** на иерархических цеолитах ниже, чем на микропористых образцах. Более высокая активность и селективность иерархических образцов по сравнению с их микропористыми аналогами объясняется, по видимому, наличием мезо- и макропор, которые способствуют диффузии молекул реагентов и продуктов.

Таблица 2 – Реакция анилина с глицерином в присутствии цеолитов

Катализатор	Конверсия анилина, %	Селективность, %		
		4	5	Другие
Н-ZSM-5 _h	91	76	3	21
Н-ZSM-5	92	50	23	27
Н-У _h	75	66	14	20
Н-У	68	36	23	41

Работа выполнена в рамках государственного задания Института нефтехимии и катализа УФИЦ РАН (тема № FMRS-2022-0080). Структурные исследования проведены в Региональном Центре коллективного пользования «Агидель» УФИЦ РАН, в рамках выполнения государственного задания Института нефтехимии и катализа УФИЦ РАН (тема № FMRS-2022-0081).

Литература

1. Kumar S., Bawa S., Gupta H. // Mini-Reviews in Medicinal Chemistry. 2009. V. 9. No. 14. P. 1648.
2. Higasio Y. S., Shoji T. // Appl. Catal. A: General. 2001. V. 221. P. 197.

ПОЛУЧЕНИЕ СИНТЕЗ-ГАЗА МЕТОДОМ ПАРОВОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА

А. Г. Х. Алфаяад, Н. И. Брызгалов, Д. З. Валиев, Р. А. Кемалов
 Казанский (Приволжский) федеральный университет, Россия, Казань

PRODUCTION OF SYNTHESIS GAS BY THE METHANE STEAM CONVERSION METHOD

A. G. H. Alfayaadh, N. I. Bryzgalov, D. Z. Valie, R. A. Kemalov
 Kazan University, Russia, Kazan
 e-mail: public.mail@kpfu.ru

В настоящее время природный газ прежде всего является энергетическим сырьем. Вместе с тем все большая его часть отправляется на переработку. Химическая переработка природного газа может решить одну из стратегических задач, способных дать России импульс для создания принципиально новых отечественных технологий. Синтез-газ (смесь водорода и оксида углерода при их различном соотношении) является одним из немногих продуктов, который можно получить из метана (природного газа) в термодинамически равновесном процессе. Поэтому в настоящее время синтез-газ является основным продуктом химической конверсии природного газа, из которого затем получают такие базовые крупнотоннажные продукты газохимии, как аммиак, водород, метанол и синтетические жидкие углеводороды. В данной работе будет рассматриваться возможность модернизации установки парового риформинга метана с выделением водорода. Будет смоделирована установка, с помощью программы Aspen Hysys. Также в статье будет представлен расчет компонентного состава установки производства синтез-газа.

Водород различной степени чистоты (содержание водорода в ВСГ варьируется от 60 % до 90 % и выше) широко используется в различных технологических процессах химической и нефтехимической промышленности (синтез аммиака и метанола, гидроочистка, гидрокрекинг и т. д.), и потребность в нем неуклонно растет, что вызвано утяжелением нефти и спросом на более чистые и легкие нефтяные топлива [3]. Это приводит к необходимости использования более современных катализаторов и ужесточению требований к чистоте используемого водорода: чем выше концентрация водорода в ВСГ, тем ниже может быть кратность циркуляции, которая влияет на время контакта сырья с катализатором и на скорость дезактивации катализатора (рис. 1) [2].

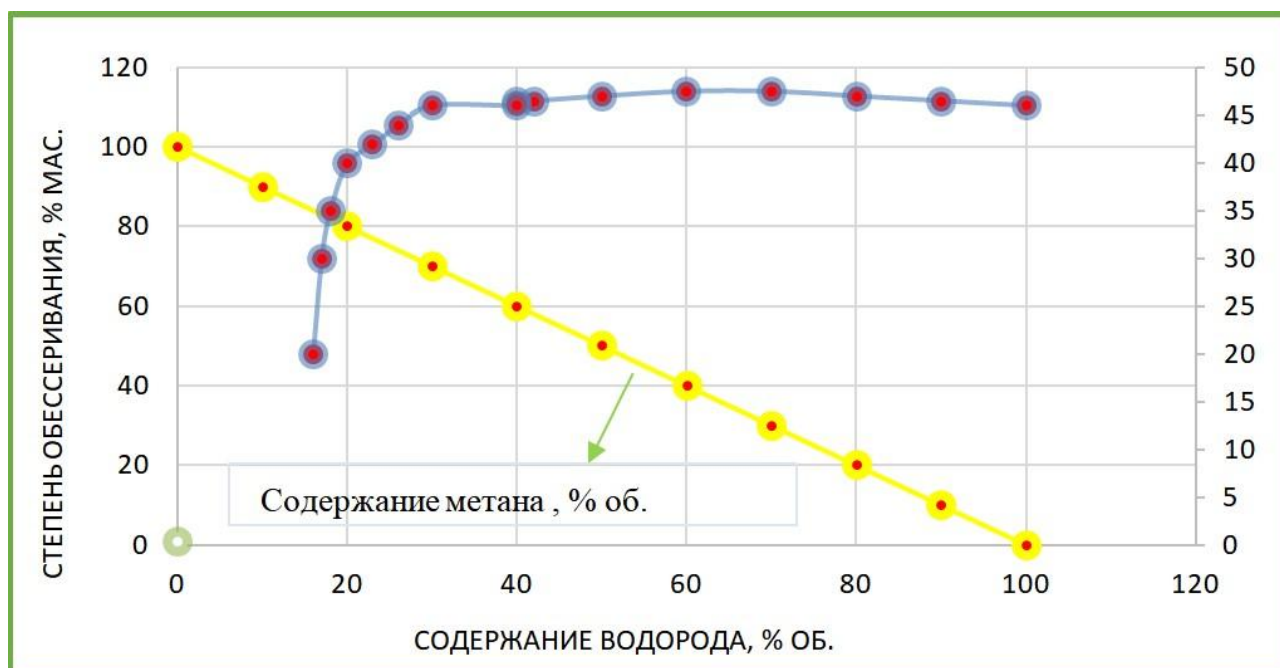


Рисунок 1 – Влияние концентрации водорода на степень обессеривания прямогонного дистиллята ($T = 350\text{ }^{\circ}\text{C}$, объемная скорость подачи сырья $4,0\text{ час}^{-1}$, парциальное давление водорода около 10 атм)

Одним из источников водорода являются различные водородсодержащие газовые смеси (конвертированный газ), получаемые различными способами, но наиболее используемый вариант – переработка дешевого углеводородного сырья: природных и

ОЧИСТКА НЕФТЕШЛАМА ПРИ ПОМОЩИ БАКТЕРИАЛЬНЫХ ШТАММОВ

О. С. Харитоновна, В. В. Бронская

*Казанский национальный исследовательский технологический университет, Россия, Казань***OIL SLUDGE TREATMENT USING BACTERIAL STRAINS**

O. S. Kharitonova, V. V. Bronskaya

*KNRTU, Russia, Kazan**e-mail: os_kharitonova@mail.ru, dweronika@mail.ru*

Общекризисным явлением в мире является обострение экологической обстановки. Это явление представляет собой совокупность накопленных уронов природы человеком, структурной деформации хозяйства, приводящих к доминированию промышленных отраслей и энергоемких технологий [1–2].

С ростом благосостояния населения России потребление углеводородных продуктов значительно увеличилось. На всех этапах производства нефтепродуктов происходит образование отходов, которые используют для дальнейшей переработки. Отходы, получаемые при разведке нефтяных месторождений, добычи и переработки, при использовании нефтепродуктов в различных областях, называются «нефтешламами» [3–4].

Нефтешламы состоят из углеводородов, серы, азота, металлов и механических примесей. Примерное содержание углеводородов в нефтешламе представлено на рисунке 1. Нефтешлам необходимо подвергать либо утилизации, либо очистке, так как в противном случае они создадут угрозу почве, окружающей среде и населению.

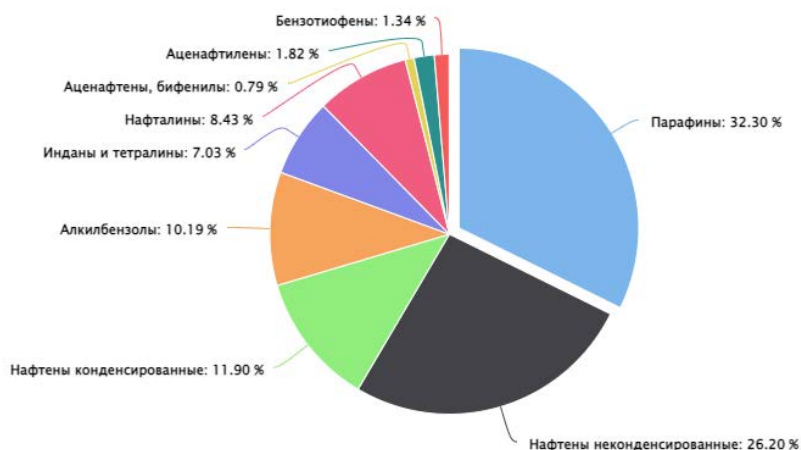


Рисунок 1 – Содержание углеводородов в нефтешламе

Существуют множество технологий обработки нефтешламов:

- термические методы (пиролиз, сжигание, термическая десорбция);
- химический метод (утилизация и разделение нефтешлама с помощью растворителя);
- физико-химический метод;
- физический метод (центрифугирование, отстаивание).

Одним из последних разработок в области очистки нефтешламов является применение бактериальных штаммов. Бактериальные штаммы применяются для очистки почвы, акватория, стоков и водоемом от нефтешлама или нефтепродуктов. Достоинством такого метода является низкие капитальные затраты и возможность интенсифицировать процесс. Недостатком применения бактериальных штаммов является необходимость в подготовке земельных участков, использование специального оборудования.

«Лаборатория микробный технологий» разработала биопрепарат «DOP-UNI», который представляет собой порошок, состоящий из специально подобранных клеток микроорганизмов, растущих на различных классах углеводородов. Также в состав биопрепарата входят добавки, которые способствуют активизации процесса деструкции нефти. Производитель заявляет, что биопрепарат «DOP-UNI» разлагает большой спектр нефтепродуктов. Срок разложения зависит от глубины и влажности почвы, а также от типа почвы. Срок разложения нефтешлама составляет от 15 до 30 дней.

Для эффективной работы биопрепарата необходимо соблюдать требования его применения. Во-первых, температура воздуха должна быть не менее 5 °С. Далее необходимо приготовление рабочей суспензии и ее разведение. Обработка биопрепаратом загрязнённой поверхности проводится методом дождевания. Для данного способа распределения необходима специализированная техника.

На рисунке 2 представлены фотографии образцов до внесения бактериальных штаммов и после.



Образец 1

Образец 2 и 3

Рисунок 2 – Образцы почвы до и после внесения бактериальных штаммов

Помимо данного биопрепарата «Лаборатория микробный технологий» разработала другие препараты, предназначенные для биодegradации нефти и нефтепродуктов.

Литература

1. Колот К. В., Чеснокова М. Г. // Техника и технология нефтехимического и нефтегазового производства : материалы 10-й Международной научно-технической конференции, Омск, 26–29 февраля 2020 года. Омск: Издательство ОмГТУ, 2020. С. 269.
2. Степаненко С. Н., Белоголов Е. А., Марченко Л. А., Логунова О. В. // Фундаментальные исследования. 2005. № 6. С. 75.
3. Цапаев А. А., Харитонова О. С., Бронская В. В., Володченко Т. В., Мусина Ф. А., Бальзамов Д. С., Игнашина Т. В. // Приоритетные направления развития науки и технологий : доклады XXVI международной научно-практической конференции, Тула, 15 декабря 2019 года. Тула: Инновационные технологии, 2019. С. 150.
4. Мусина Ф. А., Бронская В. В., Игнашина Т. В., Нургалиева А. А., Харитонова О. С. // Вестник Технологического университета. 2019. Т. 22. № 8. С. 79.

**СВОЙСТВА ПРОДУКТОВ СОВМЕСТНОЙ ГИДРООЧИСТКИ ДИЗЕЛЬНОЙ ФРАКЦИИ И
РАПСОВОГО МАСЛА В РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ**

Р. А. Ваганов, М. В. Кузьмичева, М. С. Шмаргунова
ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет», Россия, Красноярск

**PROPERTIES OF PRODUCTS OF JOINT HYDROTREATING OF DIESEL FRACTION AND RAPESEED
OIL IN VARIOUS CONDITIONS**

R. A. Vaganov, M. V. Kuzmicheva, M. S. Shmargunova
SibFU, Russia, Krasnoyarsk
e-mail: rvaganov@sfu-kras.ru

Перспективным направлением развития современной энергетической отрасли является изменение сырьевой базы используемых источников энергии в различных отраслях. Стремление к улучшению экологической обстановки стимулирует нефтеперерабатывающие предприятия к модификации оборудования и его перепрофилирования на необходимый исходный материал.

В работе изучено влияние температуры на выход и свойства гидрогенизата в процессе гидроочистки смеси дизельной фракции и рапсового масла.

Моделирование процесса гидроочистки смеси дизельного топлива и рапсового масла было выполнено на лабораторной опытно-технологической установке проточного типа с неподвижным слоем катализатора (производство Vinci Technologies). Установка представляет собой настольный автоматизированный прибор на основе мини-реактора объемом до 10 мл и совмещенной с ним нагревательной печью, обеспечивающих работу при температурах до 550 °С и давлении до 300 атм (30 МПа). В реакторе загружено 5 мл катализатора гидроочистки ASCENT DC-2535 TL Criterion.

Сырье процесса гидроочистки – смесь дизельного и биотоплива, полученного на основе сырья из масла семян рапса ярового, возделываемого в сибирском регионе, в соотношении 1:1.

Вследствие наибольшего влияния на термодинамику и кинетику протекания реакций гидрообессеривания, гидродеазотирования, гидродеароматизации, насыщения непредельных углеводородов, дезоксигенации в качестве параметра регулирования процесса гидроочистки была выбрана температура в пределах 320–450 °С (табл. 1).

Таблица 1 – Зависимость выхода продуктов от условий проведения экспериментов

№ пробы	Температура, °С	Давление, МПа	Объемная скорость подачи сырья, ч ⁻¹	Кратность циркуляции Н ₂ , дм ³ /дм ³	Выход гидрогенизата, % об.
1	320	3,5	4	1500	76,47
2	340				55,93
3	360		2		88,68
4	450				97,62

С повышением температуры при объемной скорости подачи 4 ч⁻¹ наблюдается снижение выхода гидрогенизата, что, вероятнее всего, обусловлено протеканием реакций крекинга жирной составляющей масла и практическим отсутствием реакций поликонденсации и полимеризации. При увеличении времени контакта сырья и катализатора наряду с повышением температуры до 450 °С наблюдается повышение выхода жидкого продукта процесса гидрогенолиза. Более длительное время контакта, вероятно, сказывается на интенсивности протекания вторичных реакций поликонденсации и полимеризации.

Ужесточение температурного режима приводит к снижению плотности до значения, сопоставимого с плотностью товарного дизельного топлива (рис. 1).

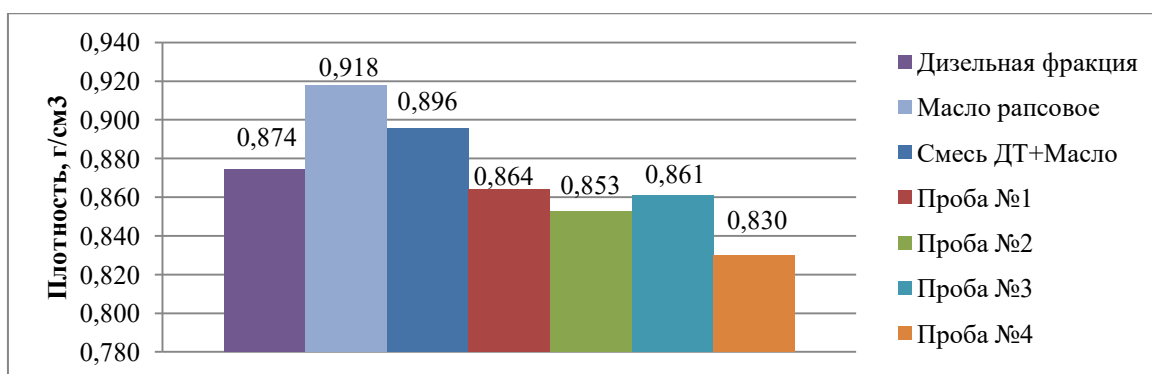


Рисунок 1 – Изменение плотности гидрогенизата в зависимости от изменения температуры процесса

Наряду с реакциями расщепления углеводородов протекают реакции гидрогенолиза и насыщения непредельных соединений. Рапсовое масло более чем на 90 % состоит из эфиров высших непредельных карбоновых кислот, которые в результате гидрирования переходят в предельные высшие кислоты [1]. Изменение содержания непредельных соединений контролировалось по значению йодного числа (рис. 2) [2].

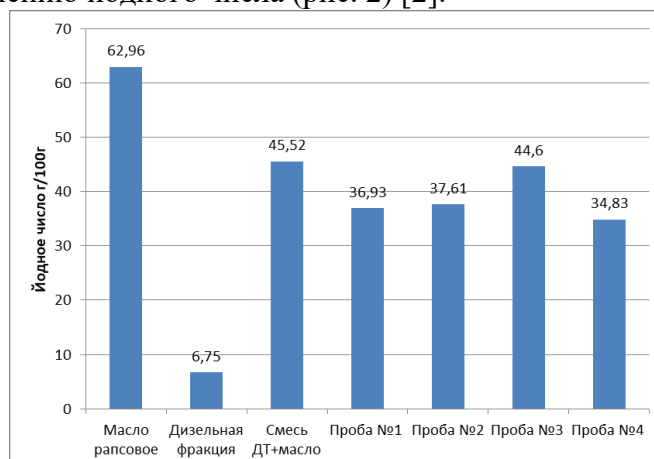


Рисунок 2 – Йодное число исходных веществ и продуктов процесса гидроочистки

В продуктах процесса гидроочистки смеси ДТ и рапсового масла йодное число не превышает исходных значений для сырья. При температуре 450 °С и объемной скорости подачи сырья 2 ч⁻¹ достигается наименьшее содержание непредельных соединений для исследованных продуктов. Однако, полученное наименьшее значение йодного числа в ≈ 5 раз превышает йодное число дизельной фракции, взятой в качестве компонента исходной смеси.

Показана принципиальная возможность использования промышленного катализатора ASCENT DC-2535 TL Criterion в процессе совместной гидроочистки дизельной фракции и рапсового масла.

Работа выполнена по государственному заданию по проекту «Разработка комплекса научно-технических решений в области создания биотоплив и оптимальных биотопливных композиций, обеспечивающих возможность трансформации потребляемых видов энергоносителей в соответствии с тенденциями энергоэффективности, снижения углеродного следа продукции и использования видов топлива альтернативных ископаемому» (Контракт FSRZ-2021-0012) в научной лаборатории биотопливных композиций Сибирского федерального университета, созданной в рамках деятельности Научно-образовательного центра «Енисейская Сибирь».

Литература

1. Марков В. А., Девянин С. Н., Маркова В. В. // Транспорт на альтернативном топливе. 2010. № 5 (17). С. 42.
2. ГОСТ 2070-82 Методы определения йодных чисел и содержания непредельных углеводородов. Введен 01.07.1983. Стандартинформ, 2006. 6 с.

ВЛИЯНИЕ УГЛЕВОДОРОДНОГО СОСТАВА ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА НА ИЗМЕНЕНИЕ ЕГО НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СВОЙСТВ

А. А. Павлова, А. А. Бердникова, Е. В. Францина
Томский политехнический университет, Россия, Томск

EFFECT OF THE HYDROCARBON COMPOSITION OF DIESEL FUEL ON THE CHANGE IN LOW-TEMPERATURE PROPERTIES

A. A. Pavlova, A. A. Berdnikova, E. V. Frantsina
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk
email: aap129@tpu.ru

Для доведения низкотемпературных показателей дизельного топлива (ДТ) до требований технологического регламента используются различные каталитические процессы [1], но введение в топливо депрессорных или депрессорно-диспергирующих присадок остается наиболее простым и экономичным способом. Определение оптимальной концентрации присадки происходит путем ручного подбора в лабораторных условиях. Прогнозирование низкотемпературных свойств ДТ на основе зависимостей влияния углеводородного состава и физико-химических свойств позволит упростить процесс подбора оптимальной концентрации депрессорной присадки.

Целью данной работы является оценка влияния углеводородного состава и молекулярно-массового распределения (ММР) парафинов нормального строения на низкотемпературные свойства (НТ) дизельного топлива. В качестве объектов исследования были выбраны пять образцов дизельного топлива. Для каждого образца были определены физико-химические свойства и углеводородный состав.

Методом хромато-масс-спектрометрии (ХМС) определен углеводородный состав образцов исследуемых дизельных топлив. Определение низкотемпературных свойств образцов ДТ проводилось при помощи высокоточного ИНПН «Кристалл». Определение фракционного состава ДТ проводилось согласно ГОСТ 2177-99 «Нефтепродукты. Методы определения фракционного состава».

Результаты анализа физико-химических и низкотемпературных свойств, а также углеводородного состава представлены в таблицах 1 и 2 соответственно.

Таблица 1 – Физико-химические и низкотемпературные свойства дизельных топлив

Свойства	ДТ №1	ДТ №2	ДТ №3	ДТ №4	ДТ №5
Температура выкипания 10 %, °С	186,5	187,5	196	187	190
Температура выкипания 90 %, °С	299,5	302	358	300,5	319
Ширина фракционного состава, °С	113	114,5	162	113,5	129
Температура помутнения (Т _п), °С	-25,9	-26,4	-3,0	-24,6	-16,0
Предельная температура фильтруемости (ПТФ), °С	-27,0	-27,2	-6,4	-26,2	-20,5
Температура застывания (Т _з), °С	-33,7	-32,4	-14,3	-33,5	-23,0

Таблица 2 – Углеводородный состав дизельных топлив

Содержание углеводородов, % мас.	ДТ №1	ДТ №2	ДТ №3	ДТ №4	ДТ №5
Парафины	62,58	58,72	63,46	63,58	58,49
Нафтены	10,72	13,51	17,91	13,68	14,80
Арены	16,90	26,55	17,03	19,35	26,52
Смолы	9,80	1,21	1,60	3,39	0,19
Всего	100	100	100	100	100

n-Парафины являются центрами кристаллизации при застывании ДТ [2], поэтому в рамках данного исследования было рассмотрено ММР образцов ДТ наиболее различных по составу (рис. 1).

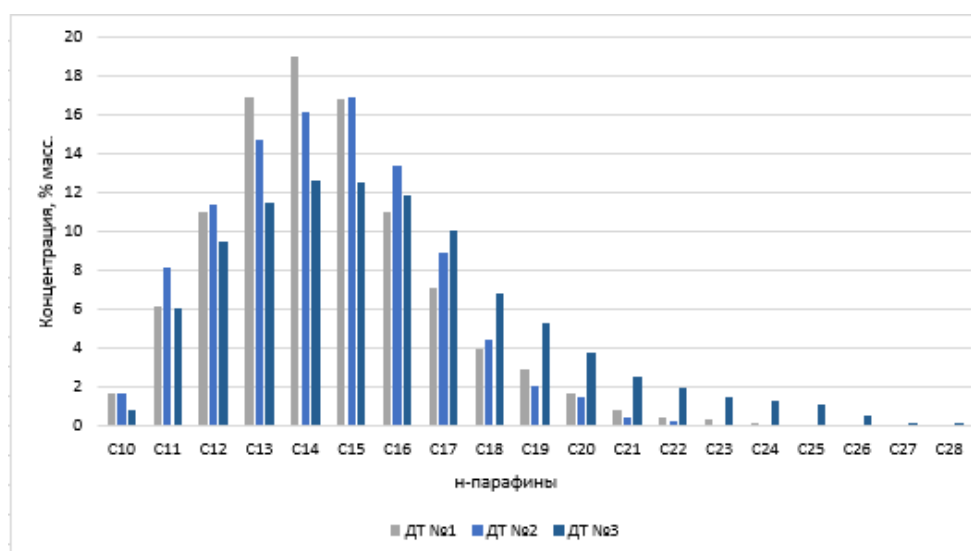


Рисунок 1 – ММР н-парафинов в смеси для образцов дизельного топлива №1, №2 и №3

Как видно из рисунка 1, в образцах ДТ №1 и №2 преобладают относительно «легкие» н-парафины C_{11} - C_{16} , значительно улучшающие температуру застывания и ПТФ топлива. В образце ДТ №3 значительно увеличивается содержание труднорастворимых н-парафинов C_{18} - C_{28} , являющимися центрами кристаллизации при охлаждении топлива, что ухудшает низкотемпературные свойства [2].

Анализ полученных данных позволяет сделать следующие выводы:

1) Различный углеводородный состав обуславливает различия в физико-химических и эксплуатационных свойствах ДТ, таких как: широта фракционного состава, температура выкипания 10 % и 90 % фракции, низкотемпературные свойства.

2) Из представленных образцов ДТ наилучшими низкотемпературными свойствами обладают образцы ДТ№1 ($T_{п} = -25,9$ °С, ПТФ = $-27,0$ °С, $T_3 = -33,7$ °С) и ДТ№4 ($T_{п} = -24,6$ °С, ПТФ = $-26,2$ °С, $T_3 = -33,7$ °С). Для данных образцов наблюдаются низкие значения фракционного состава: для ДТ №2 составляет 113 °С и ДТ№6 – 113,5 °С. Наихудшими низкотемпературными свойствами обладают образцы ДТ №3 ($T_{п} = -3,0$ °С, ПТФ = $-6,4$ °С, $T_3 = -14,3$ °С) и ДТ №5 ($T_{п} = -16,0$ °С, ПТФ = $-20,5$ °С, $T_3 = -23,0$ °С). Физико-химические свойства данных образцов характеризуются наиболее широким фракционным составом 162 °С и 129 °С соответственно.

3) Таким образом, с увеличением широты фракционного состава, температуры выкипания 10 % и 90 % фракции низкотемпературные свойства ухудшаются. Однако для детализированного изучения зависимости низкотемпературных свойств от физико-химических показателей необходимо выявление большего числа закономерностей.

4) Молекулярно-массовое распределение нормальных парафиновых углеводородов показало, что индивидуальные н-парафины распределяются подобно закону распределения Гаусса. При этом, увеличение содержания в топливе н-парафинов с длинной цепи C_{10} - C_{14} оказывает положительный эффект на низкотемпературные свойства, тогда как содержание высококипящих н-парафинов C_{15} - C_{28} негативно влияет на температуру застывания и ПТФ дизельного топлива, за счёт высоких значений НТ свойств.

Литература

1. Камешков А. В., Гайле А. А. // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). 2015. № 29(55). С. 49.
2. Приваленко А. Н., Квашнин А. Б., Вингерт И. В., Дунаев С. В., Пуляев Н. Н. // Международный технико-экономический журнал. 2013. № 4. С. 95.

СЕКЦИЯ D

**Альтернативные методы переработки
традиционного и нетрадиционного сырья**

ЭКСТРАКЦИОННАЯ ПЕРЕРАБОТКА БУРЫХ УГЛЕЙ

*С. И. Жеребцов, К. С. Вотолин, К. М. Шпакодраев, Н. В. Малышенко, З. Р. Исмагилов
Федеральный исследовательский центр Угля и углекими СО РАН, Россия, Кемерово*

EXTRACTION PROCESSING OF BROWN COAL

*S. I. Zherebtsov, K. S. Votolin, K. M. Shpakodraev, N. V. Malysenko, Z. R. Ismagilov
FRC CCC SB RAS, Russia, Kemerovo
e-mail: sizh@yandex.ru*

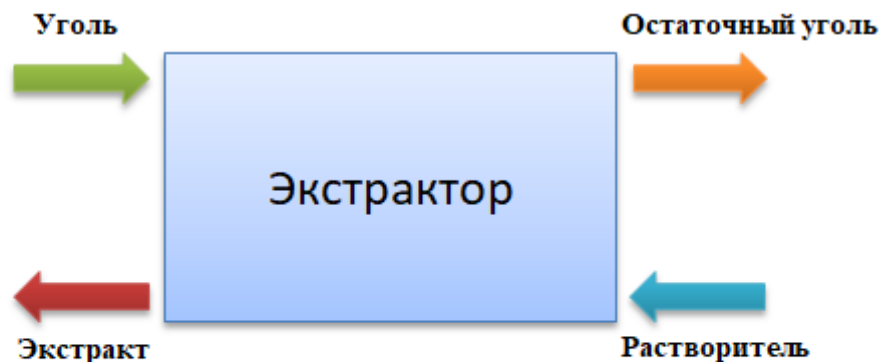
Комплексное использование твердых горючих ископаемых (ТГИ) является составной частью задачи увеличения глубины переработки сырьевых ресурсов. В процессах получения тепла и электроэнергии угли выступают как альтернативное сырье нефти и природному газу. Однако, использование в энергетике бурых углей, а также торфа представляется нерациональным вследствие их невысокой теплотворной способности и склонности к окислению и самовозгоранию при транспортировке на большие расстояния.

С другой стороны, комплексный химико-технологический подход к освоению этих ископаемых обеспечивает получение широкого класса востребованных химических продуктов, которые практически не могут быть получены из других сырьевых источников.

Это обстоятельство вызывает значительный интерес к данным видам ТГИ не только как к топливу, но и как к сырью для приготовления органических удобрений, получения сырых и модифицированных восков, ростовых веществ и биостимуляторов, медицинских препаратов, красителей для древесины, стабилизаторов и разжижителей в производстве строительных изделий, разнообразных материалов для сельского хозяйства, бытовой химии, химической технологии.

Одним из основных технологических приемов для получения этой широкой гаммы веществ из ТГИ является экстракция. Экстракция – извлечение растворимых веществ из какого-либо сырья органическими или неорганическими растворителями, позволяет избирательно получать интересующее вещество практически в неизменном виде.

Отказ от применения высоких температур и пиролиза при переработке методом экстракции способствует наибольшей сохранности природного потенциала углей, исключает термическое разрушение целевых продуктов – экстракционных восков, смол, гуминовых веществ (рис. 1).

**Преимущества**

- Отсутствие высоких температур и давления
- Получение экстрагированных веществ практически в неизменном виде
- Простота технологического оформления

Рисунок 1 – Схема экстракции и ее преимущества

В серии экспериментов показано, что биологическая активность гуматов бурого угля (на примере семян пшеницы и редиса) зависит от структурно-групповых параметров, вычисляемых по данным ^{13}C ЯМР-спектроскопии (CP/MAS): степень ароматичности f_a ($R^2=0,9$), гидрофильно-гидрофобный параметр $f_{h/h}$ ($R^2=0,9$) и параметр ароматичность/алифатичность $f_{ar/al}$ ($R^2=0,9$). Получен ряд адекватных уравнений регрессии, описывающих зависимость фитоактивности ГК от их структурно-группового состава.

Разработана и апробирована методика выделения фульвокислот (ФК) из бурых углей [1], основанная на экстракции ФК из водного раствора н-бутанолом. На примере бурых углей Канско-Ачинского и Южно-Уральского бассейна достигнут высокий выход ГК – до 68,0 %, ФК – до 9,6 %. Изучен состав извлеченных ФК при помощи технического и элементного анализа, ИК-Фурье и ^{13}C ЯМР (CPMAS) спектроскопии. Установлено, что ФК отличаются более высоким содержанием кислородсодержащих алифатических групп с преобладанием карбоновых кислот и сложных эфиров. Для ГК характерно более высокое содержание углерода, водорода и ароматических фрагментов.

Полученные ФК протестированы на биологическую активность. Был применен интегральный индекс фитоактивности (ИФ) [2–3], учитывающий энергию прорастания (ЭП), высоту проростков (ВП) и длину корня (ДК) семян пшеницы «Ирень». Результаты показали, что водные растворы ФК (0,00025 и 0,00038 %) показывают высокий ИФ=1,10 – 1,39, который обеспечивается за счет роста показателей ВП и ДК.

Исследованы экстракционные битумы Тюльганского бурого угля. Установлено, что полученные битумы представляют из себя сложную многокомпонентную смесь веществ преимущественно алифатического характера. По данным ЯМР основная часть веществ ароматического характера концентрируется в смоляной составляющей битумов и при разделении переходит в омыляемую составляющую. При ЖХ разделении и последующем ХМС исследовании образцов воска и смолы, обнаружено, что при элюировании толуолом извлекаются неомыляемые компоненты, относящиеся к спиртам и терпенам. В данных фракциях идентифицированы перспективные биологически активные вещества [4]: Sugiol, Ferruginol, Behenic alcohol, Lupeol, Betulin.

Разработан и запатентован новый способ увеличения выхода битумов из бурого угля, позволяющий значительно сократить продолжительность процесса обработки угольного сырья и при этом обеспечить повышенный выход целевого продукта – битумов [5–6]. Интенсификация процесса происходит в результате О-алкилирования угля бутиловым спиртом в присутствии ортофосфорной кислоты при обработке реакционной смеси ультразвуком. На примере бурого угля Тюльганского месторождения Южно-Уральского бассейна применение данного способа позволило увеличить выход битумов с 16,0 до 56,4% на органическую массу угля. Предложенный способ отличается простотой технического оформления и доступностью химических реактивов, которые обеспечивают отечественные химические производства.

Работа выполнена на оборудовании ЦКП ФИЦ УУХ СО РАН в рамках государственного задания ИУХМ ФИЦ УУХ СО РАН (проект №121031500124-2).

Литература

1. Вотолин К. С., Жеребцов С. И., Шпакодраев К. М., Малышенко Н. В., Исмагилов З. Р. // Кокс и химия. 2022. № 5. С. 33.
2. Zharebtsov S. I., Malysenko N. V., Votolin K. S., Androkhanov V. A., Sokolov D. A., Dugarjav J., Ismagilov Z. R. // Chemistry for Sustainable Development. 2019. V. 27. No. 2. P. 138.
3. Zharebtsov S. I., Malysenko N. V., Votolin K. S., Shpakodraev K. M., Ismagilov Z. R. // Solid Fuel Chemistry. 2020. V. 54. No. 4. P. 191.
4. Шпакодраев К. М., Жеребцов С. И., Малышенко Н. В., Исмагилов З. Р. // Химия твердого топлива. 2020. № 4. С. 34.
5. Шпакодраев К. М., Жеребцов С. И., Малышенко Н. В., Вотолин К. С., Исмагилов З. Р. // Химия твердого топлива. 2021. № 5. С. 45.
6. Zharebtsov S., Shpakodraev K., Malysenko N., Votolin K., Ismagilov Z. // Atlantis Highlights in Chemistry and Pharmaceutical Sciences. 2021. V. 2. P. 108.

REACTIVITY OF MONGOLIAN LOW-RANK COALS DURING PYROLYSIS AND CHAR GASIFICATION

A. Ariunaa¹, Zongqing Bai², Jin Bai², J. Narangerel¹¹Institute of Chemistry and Chemical Technology, Mongolian Academy of Sciences, Mongolia, Ulaanbaatar²State Key Laboratory of Coal Conversion, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, China, Taiyuan

РЕАКЦИОННЫЕ СПОСОБНОСТИ МОНГОЛЬСКИХ БУРЫХ УГЛЕЙ ПРИ ПИРОЛИЗЕ И ГАЗИФИКАЦИИ

А. Ариунаа¹, Цзун Цин Бай², Цзинь Бай², Дж. Нарангерел¹¹Институт химии и химической технологии, Монгольская академия наук, Монголия, Улан-Батор²Государственная лаборатория переработки угля, Институт углехимии, Китайская академия наук, Китай, Тайюань

e-mail: ariunaaa@mas.ac.mn

Fixed bed pyrolysis is a useful way to study the transition of physicochemical structures and thermodynamic processes of coal [1–2]. The temperature programmed method which is utilized as the standard procedure to evaluate the char reactivity in GB/T220-2001 supplies the reactivity of coal chars within a wide temperature range in one experiment [3].

Four samples, Aduunchuluun (AD), Shivee-Ovoo (ShO), Ulaan-Ovoo (UO) and Baganuur (BN) coals were used in this investigation. The proximate analysis was performed by GB/T212, the ultimate analyses was performed by GB/T476 and GB/T19227, and total sulfur in coal was tested by GB/T214. The results of proximate and ultimate analyses are shown (table 1).

Table 1 – Basic characteristics of coal samples

Proximate analysis (wt%)	AD	ShO	UO	BN
M _(ad)	22,15	13,3	9,6	18,7
A _(db)	10,9	12,4	10,5	5,7
V _(daf)	50,6	47,75	44,8	46,5
FC _(db)	44,0	45,8	49,4	50,4
S _t (db)	2,04	2,10	0,44	0,31
Q _{gr, (daf)} kcal/kg	8310	7637	8133	8372
Q _{net, (daf)} kcal/kg	6132	6314	7040	6465
Ultimate analysis (wt%, daf)				
C	70,0	71,2	75,2	71,8
H	3,30	4,30	5,00	4,20
O	23,7	21,3	17,3	22,6
N	0,78	0,84	2,03	1,15
H/C	0,57	0,73	0,80	0,70
O/C	0,25	0,22	0,17	0,24

The results of proximate analysis of samples showed that UO coal has lower contents of moisture and volatile matter and higher calorific value compared with AD, ShO and BN lignites. The results of ultimate analysis showed that UO subbituminous coal has higher content of carbon, hydrogen, nitrogen and lower content of oxygen compared with AD, ShO and BN lignites. These results confirm the relative higher coalification rank of UO coal compared with other 3 lignites.

To examine the reactivities of coals in pyrolysis process, experiments were carried out at the main pyrolysis temperature region from 450 to 600 °C in a fixed bed reactor. As shown in Figure 1, the char yield decreases with the final pyrolysis temperature, which is consistent with literature [4], i.e. as the temperature increases, more volatile matter is driven off from the coal into the gaseous phase, resulting in a lower char mass. Maximum tar yields for coals AD, ShO, BN and UO are estimated to be 2,4 %, 3,9 %, 3,9 % and 5,4 % (wt%), daf respectively, at temperature of 500 °C. The tar yield is however dependent on coal rank.

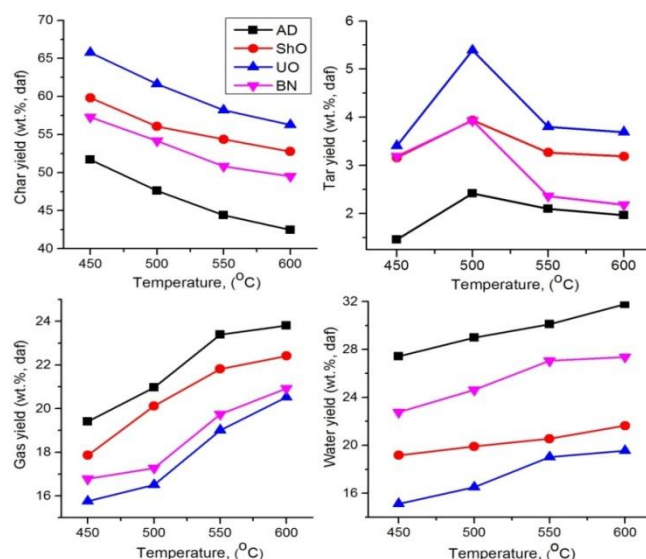


Figure 1 – Effect of pyrolysis temperature on product yields AD, ● ShO, ▲ UO, ▼ BN.

The CO₂ gasification of AD, ShO, UO and BN chars, was performed in bench scale fixed bed reactor with the heating rate of 25 °C/min from 750 °C through 1300 °C at the 50 °C intervals. The results of chars gasification are shown (fig. 2). The reactivities of AD, BN and ShO chars were relatively higher than that of UO coal. The results confirm the dependence of reactivity on coal rank. Because AD, BN and ShO chars had higher amounts of CaO, Fe₂O₃ and SO₃ compared with that of UO char, we suggest that these oxides acted as catalyst on gasification [5].

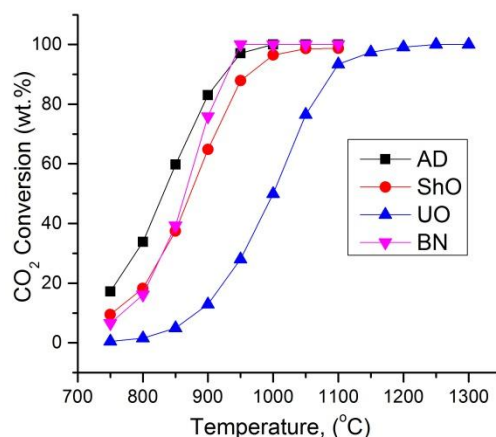


Figure 2 – Comparison of CO₂ conversion between AD, ShO, UO and BN chars

This work is financially supported by Bureau of International Cooperation, Chinese Academy of Sciences (Grant No. 122214KYSB20170020).

References

1. Hanson S., Patrick J. W., Walker A. // Fuel. 2002. V. 81. P. 531.
2. Safarova M., Kusy J., Andel L. // Fuel. 2005. V. 84. P. 2280.
3. Zhou Z., Fan X., Zhang W., Yu Z. // Journal of China Coal Society. 2006. V. 31. No. 2. P. 219.
4. Ladner W. R. // Fuel Process Technol. 1988. V. 20. P. 207.
5. Bai J., Li W., Li Ch.-Z., Bai Z., Li B. // Fuel Process Technol. 2010. V. 91. P. 404.

ЭКСТРАКЦИЯ ТУВИНСКИХ КАМЕННЫХ УГЛЕЙ БЕНЗОЛОМ В СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Ш. Н. Солдуп

Тувинский институт комплексного освоения природных ресурсов СО РАН, Россия, Республика Тыва, Кызыл

EXTRACTION OF TUVAN COAL WITH BENZENE UNDER SUPERCRITICAL CONDITIONS

Sh. N. Soldup

TuvIENR SB RAS, Russia, Kyzyl

e-mail: Soldup18@mail.ru

В связи истощением запасов нефти в стране и в целом в мире остро встает вопрос потребности получения аналогичных жидких углеводородов и специальных продуктов из другого вида сырья. Самым подходящим сырьем является каменный уголь, запасы которого в сотни раз превосходят запасы нефти.

В республике Тыва выявлены большие запасы (20 млрд т) ценных спекающихся каменных углей с низким содержанием золы и серы, с высоким выходом летучих веществ. Для добычи угля месторождения имеют благоприятные горно-геологические условия. Однако основной проблемой, препятствующей расширению угледобычи в регионе, является отсутствие железнодорожного сообщения для вывоза больших объемов угля. Ограниченное количество добываемого угля вывозится автомобильным транспортом на металлургические предприятия за пределы региона.

Строительство собственных крупных углеперерабатывающих производств методами газификации, полукоксования, коксования и др. на территории республики в настоящее время весьма проблематично по многим причинам экономического, экологического и демографического характера. Поэтому целесообразным видится подход, реализующий производство малотоннажной, дефицитной продукции с высокой добавленной стоимостью, например, углеродных сорбентов различного назначения или заменителя каменноугольного пека при производстве электродной продукции для алюминиевой промышленности [1].

Перспективным направлением глубокой переработки каменных углей Тувы является высокотемпературная экстракция в среде сверхкритических флюидов с получением ценной малотоннажной продукции. Преимущество данного процесса заключается в том, что растворитель в сверхкритическом состоянии проявляет уникальную аномалию всех термодинамических и транспортных свойств. Сверхкритический флюид легко проникает в пористую структуру угольных частиц, растворяя высокомолекулярные продукты первичной термодеструкции органической массы угля (ОМУ). За счет быстрого удаления экстракта из угольных пор удается в значительной степени минимизировать вторичные реакции термической деструкции первичных продуктов, вследствие чего повышается выход высокомолекулярных жидких продуктов (битум) [2].

На базе ТувИКОПР СО РАН проводятся исследования на тувинских каменных углях на лабораторной высокотемпературной полупроточной установке в среде сверхкритического бензола по методике, описанной в работах [3, 4]. В качестве экстрагирующего растворителя использовали бензол с критическими термобарическими параметрами (288,9 °С и 4,83 МПа), который относительно химически инертен и легко регенерируем.

Например, при термическом растворении каменного угля Каа-Хемского месторождения в среде сверхкритического бензола [5] выход жидких растворенных продуктов на органическую массу угля (ОМУ) в зависимости от давления процесса может достигать 16 %. В качестве целевых продуктов выступают жидкий беззольный высокомолекулярный продукт (битум) и углеродистый нерастворимый твердый остаток (НТО). Анализ группового фракционного состава жидкого продукта, выполненный по методике ГОСТ 11858-66, показал, что выход высокомолекулярного компонента (асфальтен) достигает 40 %.

Минеральный состав зол исходного угля и НТО после озоления представлен щелочными металлами, большим количеством кремния, железа, кальция и алюминия, и значительным уменьшением количества серы в составе золы НТО [2].

Таким образом высокомолекулярный жидкий продукт в перспективе можно будет использовать в качестве исходного сырья для получения аналога каменноугольного пека – связующего для производства электродной продукции.

НТО может выступать в качестве прекурсора при получении углеродных сорбентов для сбора разливов нефти и нефтепродуктов, очистки загрязненных и сточных вод или как высококалорийное бездымное топливо.

Для регионов, традиционно использующих в качестве энергоносителей угли, актуальна разработка и внедрение технологий их комплексной энергохимической переработки, что дает стимул к развитию промышленного сектора в этой отрасли. Данный способ, основанный на использовании сверхкритических флюидов, может расширить область использования угля и возможность организации производства глубокой термохимической переработки каменного угля.

Работа выполнена по программе фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2019–2021 годы. № ГР АААА-А17-117072710020-4.

Литература

1. Кузнецов П. Н., Перминов Н. В., Кузнецова Л. И., Бурюкин Ф. А., Колесникова С. М., Каменский Е. С., Павленко Н. И. // Химия твердого тела. 2020. № 2. С. 3.
2. Солдуп Ш. Н., Патраков Ю. Ф., Монгуш Г. Р. // Кокс и химия. 2022. № 4. С. 11.
3. Патраков Ю. Ф., Павлуша Е. С., Фёдорова Н. И., Стрижакова Ю. А. // Химия твердого топлива. 2008. № 1. С. 14.
4. Патраков Ю. Ф., Павлуша Е. С., Фёдорова Н. И., Стрижакова Ю. А. // Химия твердого топлива. 2008. № 2. С. 3.
5. Солдуп Ш. Н., Патраков Ю. Ф. // Кокс и химия. 2021. № 1. С. 8.

CHARACTERIZATION OF LOW TEMPERATURE TAR OF COAL FROM ELDEV DEPOSITE

J. Narangerel, A. Ariunaa, O. Nasantogtokh, L. Tuvshinbayar

Institute of Chemistry and Chemical Technology, Mongolian Academy of Sciences, Mongolia, Ulaanbaatar

ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ СМОЛЫ ИЗ УГЛЯ ЭЛДЭВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Дж. Нарангерел, А. Ариунаа, О. Насантогтох, Л. Тувшинбаяр

Институт химии и химической технологии, Монгольская академия наук, Монголия, Улан-Батор

e-mail: narangerelj@mas.ac.mn

Coal tars can be used as a source of synthetic liquid fuels [1]. It contains several hundred organic compounds of different groups, some of which are very valuable. Coal tars are known also for their high molecular weight and high aromaticity and high concentrations of heteroatoms such as nitrogen, sulfur and oxygen. When using coal liquid as a transportation fuel, the contents of heteroatoms should be reduced below the acceptable level. Hydrotreatment is one of the key operations in modern oil refining industry, and used for heteroatom removal and hydrogenation of aromatic compounds. Middle distillates of coal tar can be used as an alternative feed for production of diesel fuel after reduction of heteroatoms by various hydrotreatment processes [2].

Coal tar was obtained by low temperature carbonization of Eldev coal, Mongolia. Dewatered tar (DT) was separated into three fractions; light, middle distillates and heavy residue (LD, MD and HR). The tar contained relatively low amount of light fraction and high amount of heavy residue. The elemental composition of coal tar and its fractions are shown (table 1).

Table 1 – Elemental composition of coal tar and distillation products (wt%)

Distillation fraction	Boiling range °C	Yield	Elemental composition					H/C
			C	H	N	S	O _{diff}	
DT	-	-	82,11	8,15	1,09	0,42	8,23	1,19
LD	<220	3,93	79,24	8,42	0,44	0,21	11,69	1,28
MD	220-350	36,09	83,75	8,75	0,78	0,35	6,37	1,25
HR	>350	59,98	81,27	7,55	1,15	0,45	9,58	1,11

The MD contained relatively high amount of carbon, hydrogen and low amount of oxygen compared with other fractions. The atomic ratio of hydrogen to carbon (H/C) of MDs was 1,25 or relative higher. It shows, the MD is rich in aliphatic and naphthenic compounds than original tar and heavy residue. It is known that in the heavy fractions such as HR are accumulated more heteroatomic compounds than in the lighter fractions [3].

Coal tar and its MD fraction were separated into acidic, basic and neutral fraction by using acid-base separation method. The results are shown (table 2).

Table 2 – Elemental composition of coal tar and middle distillates (wt%)

	Acidic compounds	Basic compounds	Neutral compounds	Insoluble	Total recovery
DT	34,10	4,60	46,60	1,20	86,50
MD	32,45	2,60	57,75	0,50	93,30

The samples contained large amount of acidic fraction. It is typical for low temperature tar derived from low to middle range coals. The acidic compounds may account for about one-quarter of the weight of the coal tar [4].

In order to obtain information on chemical components, it was used a method that determines the quantity of chemical components, identified with GC/MS, with the peak area of GC/FID. Since fractionating a raw tar into the acidic, basic compounds and neutral components leads to reducing overlapped peaks of the components, the accuracy of identifying components can be enhanced. The methods applied in GC-MS, and GC/FID had the same separation conditions to perform a sensitive determination of the quantity of components.

Since coal tar contains a variety of compound groups and a large number of components, peaks in a GC chromatogram cannot be well separated especially in heavier distillates. Major peaks of coal tar could be classified to three compound-types, *n*-alkanes, naphthalenes and phenols Acidic

fraction is characterized as containing many types of phenols, cresols and naphthalenols. Basic fraction is characterized as containing pyridines and quinolines with alkyl side chains. Neutral components are characterized as containing naphthalenes with alkyl side and n-alkanes and alkenes. The most abundant compounds identified in coal tar are shown (table 3).

Table 3 – Most abundant compounds identified in coal tar fractions (wt%)

Acidic fraction	wt%	Basic fraction	wt%	Neutral fraction	wt%
Phenol	7,55	Dimethylpyridines	1,82	Naphthalene	1,72
Cresols	22,13	Trimethylpyridines	3,11	Methylnaphthalenes	3,54
Xylenols	12,01	Diethylpyridines	2,95	Dimethylnaphthalenes	5,15
Ethylphenols	14,07	Dimethylethylpyridines	2,01	Trimethylnaphthalenes	3,61
Methylethylphenols	4,34	Trimethylanylines	1,56	Tetramethylnaphthalenes	2,98
Thimethylphenols	0,20	iso-Quinoline	2,22	C12-C30 n-alkanes	35,12
Propylphenols	1,82	Quinoline	0,72	C15-C27 alkenes	7,20
Naphthalenols	3,51	Methylquinolines	6,10		
Methyl naphthalenols	6,32	Dimethylquinolines	5,94		
Dimethyl naphthalenols	4,50	Trimethylquinolines	5,31		
Unknown	23,55	Unknown	68,26	Unknown	40,68
Total	100,0	Total	100,0	Total	100,0

Generally, the high contents of oxygen and phenols in coal tars have a direct correlation to each other. The content of phenolic compounds in the tar was very high or about 24 % compared with the acceptable level for transportation fuels. Basic nitrogen compounds, even at levels of tens of ppm, are believed to severely inhibit HDS [5]. Heterocyclic nitrogen compounds such as pyridines and quinolines, which are considered more resistant to the hydrotreatment in comparison with other nitrogen compounds, are abundant in the coal tar. Therefore, deep hydrotreating is necessary to reduce the nitrogen and oxygen. Pre-separation of basic nitrogen and acidic oxygen compounds from the tar also could be helpful procedure for deeper hydrotreatment of the tar distillates.

The work is financially supported by the program of fundamental research of Foundation of Science and Technology, Mongolia for 2021–2023 years. Project number ShUSS-2020/14.

References

1. Maloletnev A. S., Kairbekov Zh. K., Smagulova N. T., Kairbekov A. Zh. // Solid Fuel Chemistry. 2016. V. 50. No. 3. P. 158.
2. Narangerel J., Sugimoto Y. Journal of the Japan Petroleum Institute. 2008. V. 51. No. 3. P. 165.
3. Parviz R. M., Thomas G. The Chemistry of Bitumen and Heavy Oil Processing, in: Hsu C. S., Robinson P. (Eds.) Practical Advances in Petroleum Processing, New York: Springer, 2007. P. 149.
4. Shi Q., Pan N., Long H., Cui D., Guo X., Long Y., Chung K. H., Zhao S., Xu C., Hsu C. S. // Energy Fuels. 2012. V. 27. No.1. P. 108.
5. Shin S., Yang H., Sakanishi K., Mochida I., Grudoski D. A., Shinn, J. H. // Appl. Catal. A. 2001. V. 205. No. 1–2. P. 101.

ПЕРЕРАБОТКА ПРИРОДНОГО АСФАЛЬТИТА В АТМОСФЕРНОЙ ПЛАЗМЕ ДУГОВОГО РАЗРЯДА ПОСТОЯННОГО ТОКА

В. В. Аркаченкова¹, П. В. Поваляев², Д. О. Зеленцов¹, Е. В. Францина², А. А. Гринько², Ю. Ю. Петрова¹
¹Сургутский государственный университет, Россия, Сургут
²Томский политехнический университет, Россия, Томск

PROCESSING OF NATURAL ASPHALTITE IN ATMOSPHERIC PLASMA OF DC ARC DISCHARGE

V. V. Arkachenkova¹, P. V. Povalyaev², D. O. Zelentsov¹, E. V. Frantsina², A. A. Grin'ko², Yu. Yu. Petrova¹
¹Surgut State University, Russia, Surgut
²Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk
 e-mail: arkachenkova_vv@surgu.ru

В связи с ростом потребления нефтепродуктов и увеличения добычи нефти, растут объемы отходов нефтяной промышленности. Во многих странах эту проблему решают прямым захоронением отходов на специальных полигонах. Однако такой способ не рациональный, поэтому актуальность разработки технологии переработки отходов с целью их последующего использования возрастает. Асфальтены – высокомолекулярные гетероатомные компоненты нефти [1], они слабо подвержены биоразложению [2], отсюда возникает проблема их утилизации и переработки, в том числе для применения нефтехимических отходов, к которым помимо асфальтенов относятся еще смолистые соединения, в других отраслях. Одним из известных применений асфальтенов является их использование для синтеза материалов на основе графена [3–5]. В данной работе был предложен способ переработки асфальтенов в плазме дугового разряда постоянного тока, инициированного в открытой среде, и рассмотрены результаты исследований полученных материалов.

Исходным материалом для исследования служили асфальтены, выделенные из природного асфальтита методом SARA-анализа. Целью исследования явился поиск альтернативного способа утилизации нефтяных отходов на примере асфальтенов. Обработку асфальтенов проводили в плазменном дуговом реакторе, снабженном газоанализатором. Условия серии экспериментов и полученные результаты представлены в таблице 1. Оптимальным для плазменной обработки асфальтенов с максимальным выходом газов и учетом затрат энергии был выбран режим с силой тока 100 А.

Таблица 1 – Условия и выход газов серии экспериментов в плазменном дуговом реакторе

№	Сила тока, А	Время, с	Масса полученного материала, г	Максимальный выход газов, % об.			
				H ₂	CH ₄	CO	CO ₂
1	50	30	0,3092	6,1	3,5	9,8	10,9
2	75		0,2959	30,4	14,3	9,9	13,9
3	100		0,2540	58,2	3,3	30,2	18,4
4	125		0,2996	53,3	1,7	28,6	17,8

Характеризацию образцов полученного порошкового материала проводили методами ИК-Фурье спектроскопии, лазерной дифракции, просвечивающей электронной микроскопии, рентгенофазового, рентгенофлуоресцентного и дифференциального термического анализа.

Результаты характеризации методами рентгенофазового и термического анализа показали, что образцы, полученные при силе тока выше 100 А, имеют более выраженную структуру графита. В то время как в образцах, полученных при силе тока 50 и 75 А, присутствуют продукты неполной деструкции органического вещества асфальтита. Методом просвечивающей электронной микроскопии было показано, что в состав полученных углеродных материалов входят наночастицы, имеющие форму нанотрубок, полиэдрического графита и нанолуковиц.

Исследование образцов методом ИК-Фурье-спектроскопии проводили в режиме пропускания в таблетках бромида калия с массовой долей образца ~ 0,6 %. В ИК-спектрах

всех образцов наблюдали полосы валентных колебаний –ОН группы в области 3320–3560 см⁻¹, валентные асимметричные и симметричные (2816–2992 см⁻¹) колебания С–Н связей, валентные колебания С=О (1000–1137 см⁻¹, 1726 см⁻¹) и =С–О–С групп (1215–1300 см⁻¹), деформационные колебания С–Н (1387–1460 см⁻¹) и С–С (874, 730 см⁻¹) связей. При силе тока 100 А и выше интенсивность валентных асимметричных и симметричных колебаний С–Н, а также деформационных колебаний С–С связей снижается за счет увеличения степени окислительной деструкции асфальтенов [6].

По результатам рентгенофлуоресцентного анализа содержание углерода в образцах ~98 % и более. Содержание серы и других элементов (ванадия, кальция, никеля, железа и др.) составляет не более 2 %. Высокое содержание углерода является естественным для продуктов плазменной обработки углеродных отходов, с увеличением силы тока его содержание возрастает от 98,2 до 98,8 %. Содержание серы при этом снижается от 1,7 до 0,9 % за счет увеличения степени разложения серусодержащих органических веществ и выделения сероводорода. Присутствие других химических элементов обусловлено их присутствием в исходном образце асфальтита.

Методом лазерной дифракции изучили распределение частиц по размерам в измельченных углеродных материалах. Предварительно образцы измельчали в агатовой ступке, в качестве дисперсионной среды использовали 0,12 % раствор олеата натрия. Было показано, что образец, полученный при силе тока 50 А, имеет широкую фракцию частиц с размерами от 0,5 до 10 мкм и узкую в области 19 мкм, что также наблюдали при исследовании исходного образца асфальтена. При увеличении силы тока плазменной обработки размер полученных частиц увеличивается от 20 до 50 мкм, что связано с увеличением содержания графита в образцах.

Таким образом, в данной работе предложен новый способ переработки асфальтенов в плазменном дуговом реакторе, в результате которого можно получить углеродные материалы и смесь газов с высоким выходом водорода. Результаты исследования полученных углеродных материалов методом ИК-Фурье-спектроскопии подтверждают глубокую деструкцию асфальтенов с образованием графитоподобной структуры. Было найдено, что увеличение размера частиц в образцах, полученных при силе тока 100 и 125 А, до 50 мкм, а также увеличение в них содержания углерода до 98,8 % подтверждают образование структуры графита при обработке асфальтенов в плазменном дуговом реакторе.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-13-20016, <https://rscf.ru/project/22-13-20016/>.

ЛИТЕРАТУРА

1. Камьянов В. Ф., Аксенов В. С., Титов В. И. Гетероатомные компоненты нефтей. Новосибирск: Наука, 1983. 238 с.
2. Strausz O. P., Mojelsky T. W., Lown E. M. // Fuel. 1992. V. 71. P. 1355.
3. Губин С. П., Ткачев С. В. // Радиоэлектроника. 2010. Т. 1. № 1-2. С. 99.
4. Xu C., Ning G., Zhu X., Wang G., Gao J., Zhang Q., Quan W., Wei F. // Carbon. 2013. V. 62. P. 213.
5. Wu X., Ma B., Xu Y., Xu J., Zhai H., Xiong Z., Liao X., Shi X., Chen X. // J. Nanomater. 2019. V. 2019. 2094723.
6. Socrates G. Infrared and Raman characteristic group frequencies: tables and charts. Chichester: Wiley, 2001. 347 p.

**ПОЛУЧЕНИЕ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ КОМПОНЕНТОВ МЕТОДОМ
МИКРОВОЛНОВОГО ПИРОЛИЗА ТОРФА**

С. А. Буланова^{1,2}, С. В. Зеленцов¹, Т. О. Крапивницкая², Н. Ю. Песков^{1,2}, М. Ю. Глявин²,
А. Н. Денисенко², А. А. Сачкова¹

¹ННГУ им. Н.И. Лобачевского, Россия, Нижний Новгород

²Институт прикладной физики РАН, Россия, Нижний Новгород

**PRODUCTION OF LOW-MOLECULAR WEIGHT ORGANIC COMPONENTS BY MICROWAVE
PYROLYSIS OF PEAT**

S. A. Bulanova^{1,2}, S. V. Zelentsov¹, T. O. Krapivnitskaia², N. Yu. Peskov^{1,2}, M. Yu. Glyavin²,
A. N. Denisenko², A. A. Sachkova¹

¹Lobachevsky University, Russia, Nizhny Novgorod

²IAP RAS, Russia, Nizhny Novgorod

e-mail: bulanovasvetlana@list.ru

Высокотехнологичная переработка органического сырья является важной отраслью промышленности в России. Большинство технологий основаны на нагреве объекта путем теплопередачи от стенок, либо конвекцией с последующим превращением в более удобные для дальнейшего использования низкомолекулярные продукты. В связи с этим, разрабатываемые методы переработки сырья должны учитывать химические процессы, происходящие в различных молекулярных структурах. Перспективность использования данного ценного природного биоресурса подтверждается его обширными запасами в Российской Федерации, которые насчитывают порядка 234 млрд тонн, что составляет 46 % от мировых запасов [1]. Торф является не только обширной сырьевой базой, но источником пожароопасности, поэтому его добыча и грамотная переработка позволяет решить экологические и ресурсосберегающие проблемы.

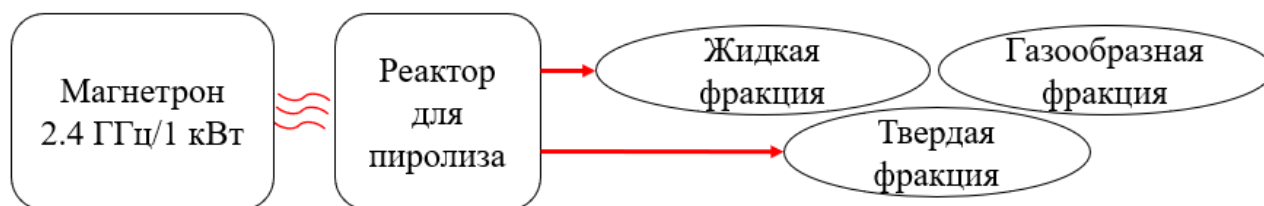


Рисунок 1 – Блок-схема установки для микроволнового пиролиза

Предложенный комплекс осуществляет работу следующим образом (рис. 1): объект загружается в реактор для пиролиза (масса до 5 кг), затем он вакуумируется. Излучение от магнетрона поступает внутрь реактора. При нагреве сырья начинается разложение веществ, посредством системы откачки продуктов реакции летучие компоненты сразу удаляются из объема реактора, конденсируясь в системе первичного фракционирования и в поглотителе Рихтера, охлаждаемого жидким азотом, твердая фракция выгружается после окончания процесса (30 минут) [2].

На основе литературных данных с учетом экспериментальных результатов можно предположить вероятностную схему термической деструкции целлюлозы [3]. Первым этапом в разложении целлюлозы можно считать снижение степени полимеризации, затем протекает более глубокая деструкция. В целлюлозе имеются неустойчивые при термическом воздействии С-О связи, разрыв которых не только обуславливает формирование мономерных звеньев целлюлозы, но и способствует разрыву пиранозного цикла и формированию фуранозного. Наряду с 1,4-β-гликозидными связями расщеплению подвержены 1,5-циклические ацетальные связи. Также целлюлоза имеет в своем составе свободные гидроксильные группы, лабильные к термическому воздействию. При этом возможна не только внутримолекулярная дегидратация целлюлозы, но и дегидратация с образованием межмолекулярных связей. Несмотря на меньшую реакционную способность связи С-С по сравнению со связями С-О, наблюдалась глубокая деструкция с разрушением данных связей вплоть до образования таких низкомолекулярных продуктов, как диоксид углерода и вода. Благодаря этим процессам возможно образование широкого спектра веществ, представленных на схеме (рис. 2).

АНТИОКСИДАНТНЫЕ СВОЙСТВА НЕФТИ И АСФАЛЬТЕНОВ ПОСЛЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ ФИЗИЧЕСКИХ ПОЛЕЙ

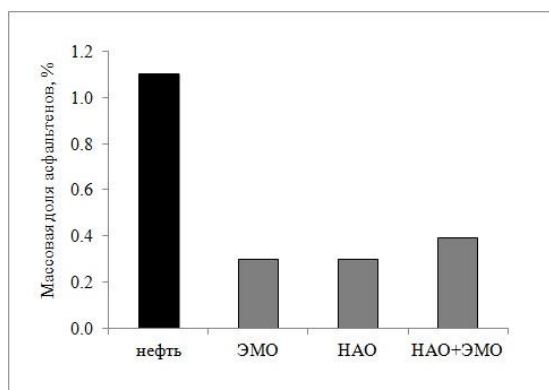
Н. В. Сизова, Ю. В. Лоскутова, В. Д. Огородников
Институт химии нефти СО РАН, Россия, Томск

INFLUENCE OF PHYSICAL FIELDS ON THE ANTIOXIDANT PROPERTIES OF HEAVY OIL

N. V. Sizova, Ju. V. Loskutova, V. D. Ogorodnikov
IPC SB RAS, Russia, Tomsk
e-mail: sizovanv@mail.ru

Применение электрических, магнитных, электромагнитных, акустических полей при воздействии на вещества с целью изменения их свойств вызывает стабильный интерес у исследователей, так как позволяет с учетом индивидуальных особенностей вещества и при правильном выборе типа воздействия перестраивать его структуру в нужном направлении [1, 2]. При этом сравнительно легко достигаются эффекты по увеличению упорядоченности в надмолекулярной структуре.

Нефтяные фракции смолисто-асфальтеновых компонентов (САК) содержат соединения, способные тормозить радикальные процессы. Известно, что антиоксидантные свойства САК определяются соединениями с функциональной группой, имеющей подвижный атом водорода [1, 2]. Поэтому в работе были проведены исследования влияния электромагнитной (ЭМО), низкочастотной акустической (НАО) и комплексной обработки (НАО+ЭМО) на антиоксидантные свойства нефти и фракции асфальтенов, выделенных из тяжелой высоковязкой нефти Русского месторождения (ЯНАО).



На рис. 1 показано, как после различных типов обработки содержание выделенных из нефти асфальтенов снижается для ЭМО и НАО в 3,7 раза, а после комплексного воздействия – в 2,8 раза за счет освобождения в жидкую фазу из асфальтеновой структуры окклюдированных углеводородов.

Рисунок 1 – Массовая доля асфальтенов, выделенных из русской нефти после обработки физическими полями

Измерения антиоксидантной активности проведены на микрокалориметре МКДП-2 (ИХН СО РАН), который позволяет на модельной реакции окисления кумола при 60 °С, инициатор – азо-бис-изобутиронитрил, скорость инициирования – $w_i = 6,8 \cdot 10^{-8}$ моль/л·с. измерять антиоксидантную активность сложных природных смесей, нефтяных смол, асфальтенов [3–5]. Пример кривой тепловыделения в присутствии природных антиоксидантов (АО) приведен на рис. 2. На экспериментальной кривой регистрируется период индукции, по которому можно рассчитать концентрацию АО. Если нефтяные компоненты содержат слабые АО, а экспериментальная кривая показывает медленное увеличение мощности тепловыделения, тогда сравнивать объекты можно по конечной скорости окисления $w_{ок}$ [5].

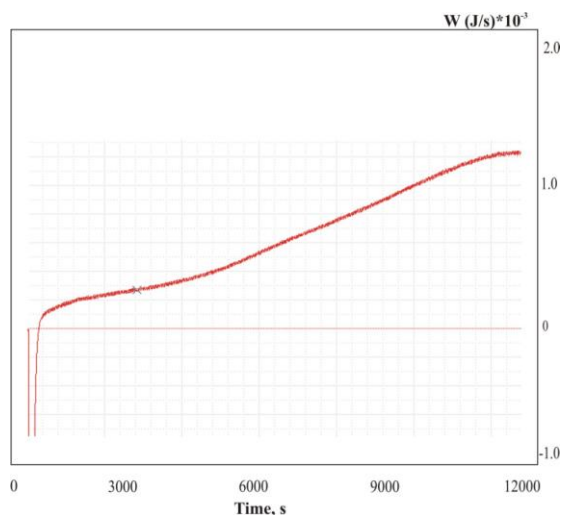


Рисунок 2 – Кривая тепловыделения модельной реакции инициированного окисления кумола в присутствии асфальтенов, выделенных из нефти после 20 мин НАО

В табл. 1 представлены данные по антиоксидантной активности исследуемой нефти и выделенных асфальтенов после различных типов воздействия физических полей.

Таблица 1 – Антиоксидантная активность нефти и асфальтенов после электромагнитной (ЭМО), низкочастотной акустической (НАО) и комплексной обработки

Образец до и после обработки	C, г/л	Период индукции τ , с	$w_{ок} \cdot 10^6$, моль / л с	$[АО] \cdot 10^2$, моль/кг
Холостой	0	–	8,0	
Нефть исходная	2,9	4000	0,8	4,8
20 мин НАО	1,5	2200	2,6	5,1
5 ч ЭМО	1,2	2100	6,4	3,4
20 мин НАО + 5ч ЭМО	1,9	3000	2,6	5,6
20 мин НАО + 5ч ЭМО ч/з 24 ч	1,9	3000	2,3	5,7
Асфальтены				
Асфальтены исходной нефти	0,1	1000	5,6	34
20 мин НАО	0,2	3200	5,9	52
5 ч ЭМО	0,2	2500	6,4	35
20 мин НАО+5 ч ЭМО	0,2	2000	6,4	36

Установлено, что среднее содержание антиоксидантов в нефти до обработки составляет 0,8·моль/кг. Нефть после НАО проявляет более высокую ингибирующую активность в реакциях радикального окисления, при этом количество АО увеличивается на 7 %. Напротив, обработка электромагнитным полем, приводит к ее снижению на 30 %. После комплексной обработки количество АО в нефти возрастает на 17 % в сравнении с исходной нефти, при этом ингибирующая активность сохраняется более 2 суток. Отмечено, что при этом наблюдается уменьшение скорости окисления на 10–30 %.

Установлено, что количество АО в асфальтенах в 7 раз выше, чем в исходной нефти. После НАО наблюдается рост ингибирующей активности выделенных асфальтенов в полтора раза. В случае ЭМО и комплексной обработки при увеличении скорости окисления, содержание АО практически не происходит.

Таким образом, после воздействия физических полей реакционная активность как нефти Русского месторождения, так и выделенных асфальтенов, значительно изменяется за счет формирования в физических полях новых агрегатов, отличающихся не только размером и строением, но и антирадикальной активностью в процессах окисления.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ФГБУН Института химии нефти СО РАН при финансовой поддержке МИНОБРНАУКИ РФ.

Литература

1. Лоскутова Ю. В., Сизова Н. В., Юдина Н. В., Петренко Т. В. // Нефтехимия. 2005. Т. 45. № 2. С. 146.
2. Loskutova Yu. V., Yudina N. V. // Petroleum Chemistry. 2022. V. 62. No. 5. P. 506.
3. Сизова Н. В., Стрельникова Е. Б., Стахина Л. Д. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2008. № 10. С. 3.
4. Sizova N. V. // AIP Conference Proceedings. 2020. V. 2310. 020318.
5. Сизова Н. В. // Тезисы докладов международной конференции «Химия нефти и газа» в рамках международного симпозиума «Иерархические материалы разработка и предложения для новых технологий и надежных конструкций». Томск, 2018. С. 684.

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ВЯЗКОСТНО-ТЕМПЕРАТУРНЫЕ, ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ И АНТИОКСИДАНТНЫЕ СВОЙСТВА СМОЛИСТОЙ НЕФТИ

Ю. В. Лоскутова, Е. В. Кухарева, В. Д. Огородников
Институт химии нефти СО РАН, Россия, Томск

INFLUENCE OF ELECTROMAGNETIC FIELD ON VISCOSITY AND TEMPERATURE, ENERGY AND ANTIOXIDANT PROPERTIES OF RESIN OIL

Ju. V. Loskutova, E. V. Kukhareva, V. D. Ogorodnikov
IPC SB RAS, Russia, Tomsk
e-mail: reoloil@ipc.tsc.ru

Известно, что улучшить реологические свойства высокопарафинистых смолистых нефтей возможно не только с использованием термической обработки или вводом химических реагентов, но воздействием различных типов физических полей. Одним из таких воздействий является обработка электромагнитным полем.

Целью работы являлось изучение влияния постоянного электромагнитного поля на вязкостно-температурные, энергетические и антиоксидантные характеристики высокосмолистой парафинистой нефти Усть-Тегусского месторождения (Тюменская область).

Нефть содержит 25,7 % мас. смол, 3,2 % мас. асфальтенов и 4,5 % мас. парафинов. Вязкостно-температурные характеристики и температуру застывания нефти определяли на приборе ИНПН «Кристалл» (ИХН СО РАН). Электромагнитную обработку (ЭМО) проводили при комнатной температуре в течение 1 и 3 ч с помощью постоянного электромагнита, используемого в ЯМР-спектрометре.

На рис. 1 приведены графики изменения с понижением температуры вязкости нефти до и после ЭМО, по которым в аррениусовских координатах были построены зависимости логарифма вязкости $\ln\eta$ от обратной температуры $1/K$, рассчитаны значения энергии активации вязкого течения E_a^{BT} и температуры фазового перехода $T_{фп}$ (таблица 1).

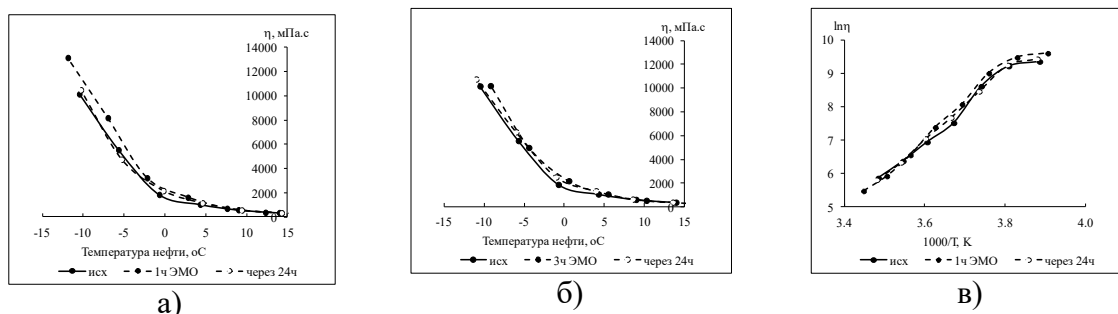


Рисунок 1 – Вязкостно-температурные зависимости нефти: (а) после 1 ч ЭМО, (б) после 3 ч ЭМО, (в) через 1 ч ЭМО в аррениусовских координатах

Таблица 1 – Значения энергии активации вязкого течения E_a^{BT} , температуры фазового перехода $T_{фп}$ и температуры застывания $T_з$ нефти до и после ЭМО

Образец нефти	E_a^{BT} , кДж/моль		$T_{фп}$, °С	$T_з$, °С
До ЭМО	36,7	14,2	-0,7	-5,8
После 1 ч ЭМО	44,2	30,0	-2,2	-6,4
через 24 ч	42,1	27,1	-0,2	-4,3
После 3 ч ЭМО	45,2	4,1	-9,2	-9,1
через 24 ч	47,0	16,6	-6,0	-6,4

После 1 ч ЭМО наблюдается сдвиг $T_{фп}$ в низкотемпературную область, при этом энергия активации вязкого течения E_a^{BT} возрастает. После 3 ч обработки $T_{фп}$ продолжает снижаться, а E_a^{BT} высокотемпературной области изменяется не значительно, а в низкотемпературной области, напротив, она резко падает. Через сутки происходит частичная релаксация E_a^{BT} . Кроме того, после 1 и 3 ч ЭМО наблюдается снижение температуры застывания $T_з$ на 0,6 и 3,3 °С и температуры фазового перехода на 1,5 и 8,5 °С соответственно. На восстановление температуры требуется 24 и более часов. Это связано с тем, что в результате обработки электромагнитным полем разрушаются существующие в

парафинистой высокосмолистой нефти сложные структурные единицы (ССЕ), представленные асфальтовыми центрами, оболочкой из менее полярных спиртобензольных (СБ) и бензольных смол (БС) и на периферии слабо полярными парафинами. При воздействии ЭМП пара- и диамагнитные молекулы смолисто-асфальтовых компонентов (САК) выстраиваются вдоль силовых линий поля. Происходит разрушение и/или формирование новых ССЕ меньшего или большего размера с другими качественными характеристиками. Данные процессы приводят к изменению вязкостно-температурных и энергетических макропараметров нефти.

Для подтверждения предположения о том, что реологические свойства исследуемой нефти связаны со строением и свойствами ССЕ, было изучено влияние ЭМО на окислительно-восстановительные свойства нефти и выделенных фракций САК. Оценить результаты воздействия поля возможно по изменению кинетических характеристик нефтяных антиоксидантов, антиокислительная активность которых определяется как активностью соединений с функциональными группами, имеющими подвижный атом водорода, так и протекающими процессами, основанными на межмолекулярных взаимодействиях, приводящих к структурным преобразованиям через высвобождение или связывание реакционных центров. В качестве реакционных центров в САК обычно выступают функциональные группы, свободные радикалы и незамещенные пространственно доступные положения ареновых, циклоалкановых и гетероциклических фрагментов.

Антиоксидантные свойства нефти изучали вольтамперометрическим методом катодного восстановления кислорода на анализаторе антиоксидантов «АОА-01» (ООО НПП Полиант, г. Томск) с использованием ртутного пленочного электрода. Фоновым электролитом (ФЭ) являлся 0,1 М раствор NaClO_4 в смеси толуол: этанол (1:1). Концентрация анализируемого вещества (нефти или САК) в ФЭ в ходе эксперимента варьировалась от 0,5 до 3,5 мл/л. По вольтамперограммам были рассчитаны значения кинетического критерия антиоксидантной активности K . В таблице 2 приведены минимальные (\min) и максимальные (\max) значения критерия K нефти и нефтяных компонентов после ЭМО.

Таблица 2 – Минимальные (\min) и максимальные (\max) значения критерия антиоксидантной активности K нефти и нефтяных компонентов до и после ЭМО

Образец	Критерий K , мкмоль/л·мин			
	До ЭМО		После ЭМО	
	K_{\min}	K_{\max}	K_{\min}	K_{\max}
Нефть	10,1	27,5	18,9	31,5
БС	10,0	34,8	4,7	51,5
СБС	13,3	53,4	7,3	28,1
Асф	15,6	41,6	11,9	35,6

Минимальные значения критерия K_{\min} исходной нефти и нефтяных компонентов близки между собой, а K_{\max} смол и асфальтонов существенно выше. Если после ЭМО реакционная активность нефти возрастает и значения K_{\min} и K_{\max} увеличиваются, то величина K_{\min} для смол и асфальтонов, напротив, снижается. Величина K_{\max} в большей или меньшей степени снижается у фракций СБС и асфальтонов, которые являются концентратом молекул с полярными функциональными группами, дополнительно связанными водородными связями, и характеризуются высокой стабильностью парамагнитных свойств свободных радикалов. Резкий рост критерия K_{\max} после ЭМО наблюдается у фракции БС, что может быть связано с их частичной поляризацией после обработки, сопровождающейся разрушением или формированием новых более реакционно-активных ССЕ.

Изменение антиокислительной активности и вязкостно-температурных свойств нефти после воздействия электромагнитным полем свидетельствует о протекании в физических полях ассоциативных превращений и структурных преобразований за счет изменения активности сложных структурных единиц нефтяной дисперсной системы в целом.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ФГБУН Института химии нефти СО РАН при финансовой поддержке МИНОБРНАУКИ РФ.

СОСТАВ ПРОДУКТОВ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ВЫСОКОСЕРНИСТОГО ГОРЮЧЕГО СЛАНЦА

П. В. Пантилов, Е. Б. Кривцов, М. В. Можайская, А. В. Гончаров
Институт химии нефти СО РАН, Россия, Томск

HEAT TREATMENT PRODUCTS COMPOSITION OF HIGH-SULFUR OIL SHALE

P. V. Pantilov, E. B. Krivtsov, M. V. Mozhayskaya, A. V. Goncharov
IPC SB RAS, Russia, Tomsk
e-mail: john@ipc.tsc.ru

Увеличение доли тяжёлых нефтей и поступающих на переработку нефтяных остатков приводит к потребности совершенствования существующих и разработки новых методов увеличения глубины их переработки. Для частичного замещения лёгкого нефтяного сырья в качестве альтернатив рассматриваются такие ресурсы, как природные битумы, тяжёлые нефти, нефтяные остатки, горючие сланцы [1]. Согласно отчету Мирового Энергетического Совета за 2016 год общие ресурсы горючих сланцев оцениваются в 6,05 трлн баррелей сланцевой нефти, что почти в 3,5 раза превышает доказанные запасы нефти. Основными промышленными способами являются ожигение, газификация, коксование и полукоксование. Процессы коксования, в основном, предназначены для получения коксового газа, но по причине очень высокого содержания минеральных веществ имеет достаточно ограниченное применение. Полукоксованием получают не только газообразное, но и жидкое котельное топливо. Газификация рассматривается в качестве одного из методов подготовки высокосернистых и низкосортных твердых горючих ископаемых к сжиганию на электростанциях. Перечисленные процессы переработки имеют ряд существенных недостатков: все они протекают в условиях высоких температур и давлений. Однако высокие показатели зольности затрудняют переработку горючих сланцев – температура плавления золы ниже температуры, при которой сжигают горючие сланцы, из-за чего образуются шлаковые отложения, которые снижают эффективность переработки [2]. Низкая реакционная способность органического вещества ГС требует усовершенствования старых и применения новых высокоэффективных методов воздействия с целью получения полезных продуктов. На выход и состав продуктов термической переработки ГС влияет множество факторов таких как: состав исходного ГС, температура, продолжительность процесса и степень измельчения сланцевой породы (размер частиц) и пр.

Целью данной работы было изучение влияния температуры и продолжительности термообработки на выход и состав продуктов крекинга.

В качестве объекта исследования выбран высокосернистый горючий сланец Кашпирского месторождения Волжского бассейна, физико-химические характеристики которого представлены в таблице 1. Кашпирский ГС отличается высоким содержанием нерастворимого органического вещества – керогена (36,19 %) и серы – 11,28 % мас. Сланец измельчали на шнековой мельнице, отбирая фракцию 0,15–0,5 мм.

Таблица 1 – Состав Кашпирского ГС

Компоненты горючего сланца		Содержание, % мас.
Минеральная часть	Карбонаты	25,49
	Силикаты	37,42
Органическая часть	Кероген	36,19
	Битумоиды	0,99
Элементный состав керогена	C	60,77
	H	6,97
	S	11,28
	N	1,34
	O	19,64

Крекинг дебитуминизированного ГС проводили в герметичном реакторе из нержавеющей стали в среде воздуха, при различных продолжительностях (40, 80, 100 мин) при различных температурах (425, 450, 475 °С) с целью определить оптимальные условия термического воздействия на кероген. Газ после крекинга отбирали в пробоотборник

объемом 0,5 л через гидрозатвор (регистрируя объем отобранного газа и его массу). Разделение жидких продуктов на масла, смолы и асфальтены проводили по стандартной методике.

Установлено (таблица 2), что увеличение температуры и продолжительности крекинга приводит к увеличению выхода газообразных продуктов. Учитывая, что в исходном ГС содержание битумоидов не превышает 1 % мас., основным источником газообразных и жидких продуктов крекинга будет кероген. Основным показателем эффективности деструкции керогена является выход жидких продуктов. В зависимости от температуры крекинга количество жидких продуктов составляет 14–21 % мас. и носит нелинейный характер. При увеличении температуры с 400 до 500 °С наблюдается увеличение количества выделившегося газа с 2 до 9 % мас., количество твердых продуктов варьирует от 72,5 до 78,9 % мас. Данные материального баланса крекинга ГС показали, что максимальная деструкция керогена ГС достигается при температуре крекинга 475 °С. При этой температуре выход жидких продуктов составляет 21,4 % мас. Анализ результатов вещественного состава жидких продуктов крекинга ГС показал, что увеличение температуры процесса до 475 °С приводит к снижению выхода жидких продуктов вследствие изменения скоростей реакций крекинга и конденсации масел, смол и асфальтенов. Скорость реакций конденсации по маршруту масла→смолы→асфальтены→кокс становится больше скорости их образования из керогена, что подтверждается увеличением количества твердых продуктов крекинга. Ускоряются реакции крекинга компонентов масел с образованием газообразных продуктов. Анализ фракционного состава жидких продуктов крекинга показал, что содержание дистиллятных фракций зависит от условий термообработки горючего сланца. Чем выше температура и продолжительность крекинга, тем больше содержание бензиновых и дизельных дистиллятов в составе жидких продуктов крекинга.

Таблица 2 – Состав продуктов крекинга горючего сланца Кашпирского месторождения

Продолжительность крекинга, мин	Содержание, % мас.							
	ЖП	Газ	Кокс	Масла	Смолы	Асф.	НК-200	200-360
425 °С								
40	14,54	2,68	16,83	23,29	18,63	58,08	4,82	9,07
80	17,30	3,76	16,58	24,63	24,25	51,12	8,98	11,25
100	17,77	3,92	12,25	20,16	26,37	53,47	9,96	13,16
450 °С								
40	15,51	3,70	16,36	15,34	25,14	59,52	4,47	9,84
80	19,74	5,32	14,69	23,51	28,07	48,42	6,98	12,23
100	20,32	7,32	8,51	25,41	20,28	54,31	6,69	13,33
475 °С								
40	21,40	5,12	16,99	26,89	25,75	47,36	6,81	9,72
80	18,09	7,70	14,54	27,82	25,03	47,15	5,91	15,22
100	16,81	8,79	16,76	27,11	26,34	46,55	9,53	16,17

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии нефти СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (Проект № FWRN-2021-0005).

Литература

1. Kang Z., Zhao Y., Yang D. // Applied Energy. 2020. V. 269. 115121.
2. Yarboboev T., Sultanov Sh., Aminov F., Navotova D. // Bulletin of Science and Practice. 2020. V. 6. No. 7. P. 226.

ДИФФЕРЕНЦИАЦИЯ СМОЛ, АСФАЛЬТЕНОВ И КЕРОГЕНОВ ИЗ ПОРОД ДОМАНИКОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ТАТАРСТАНА ДО И ПОСЛЕ ОБРАБОТКИ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЕ

З. Р. Насырова¹, Г. П. Каюкова^{1,2}, А. В. Вахин¹

¹Институт геологии и нефтегазовых технологий Казанского федерального университета, Россия, Казань

²Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН, Россия, Казань

DIFFERENTIATION OF RESINS, ASPHALTENES AND KEROGENS FROM ROCKS OF THE DOMANIC DEPOSITS OF TATARSTAN BEFORE AND AFTER SUPERCRITICAL WATER TREATMENT

Z. R. Nasyrova¹, G. P. Kayukova^{1,2}, A. V. Vakhin¹

¹Institute of Geology and Petroleum Technology KFU, Russia, Kazan

²A.E. Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry - Subdivision of FIC KazanSC of RAS, Russia, Kazan

e-mail: priem@kpfu.ru, arbuzov@iopc.ru

Возможность извлечения сланцевой нефти из высокоуглеродистых низкопроницаемых керогенсодержащих пород, обогащенных органическим веществом (ОВ), в настоящее время является одним из актуальных вопросов современной нефтяной отрасли. В Татарстане, в качестве потенциальных источников углеводородов в разрезе доманиковых толщ рассматриваются битуминозные породы семилукского (доманикового), мендымского и саргаевского горизонтов верхнего девона с содержанием ОВ от 5 до 20 % сапропелевого типа [1]. Вышележащие отложения от мендымского до заволжского горизонтов верхнего девона содержат гораздо меньше ОВ – от 0,5 до 5 %. Во многих научных центрах России (МГУ, РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, ВНИГНИ, ИНХС РАН, СПбУ, ИХН СО РАН, Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, НГУ, КФУ, КНИТУ, ИОФХ КазНЦ РАН, ТатНИПИнефть, ПАО «Татнефть» и др.) ведутся интенсивные исследования по изучению доманиковых толщ и разработки методов их освоения. Одним из перспективных направлений в области разработки сланцевых отложений является применение технологий, основанных на закачке в пласт воды в парообразном, субкритическом или сверхкритическом состоянии. В этом плане перспективным представляются процессы внутрислоевой переработки керогенсодержащих пород с использованием сверхкритической воды (СКВ). В ряде работ показана способность СКВ, при температуре 374 °С и давлении 22,1 МПа и выше внедряться в структуру керогена сланцевых пород и разрывать его структурный скелет, способствуя генерации жидких УВ и более полному их извлечению.

Исследование направлено на изучение влияния СКВ на преобразования высокомолекулярных компонентов тяжелой нефти и керогена пород доманиковых отложений разных литолого-фациальных типов в процессах их термической деструкции.

Объектами исследований служили образцы пород с разных глубин доманиковых отложений франского яруса верхнего девона Ромашкинского, Тавельского и Бавлинского месторождений Татарстана, а также продукты преобразований ОВ данных пород в среде суб- и СКВ. Образец 1 отобран из высокоуглеродистых карбонатно-кремнистых отложений семилукского горизонта (1720 м) Чишминской площади, расположенной в северной части Ромашкинского нефтяного месторождения. Образец 2 отобран из карбонатно-кремнистых отложений мендымского горизонта (1768 м) Тавельского месторождения, в региональном структурном плане входящего в состав западного склона Южно-Татарского свода. Образец 3 отобран из низкоуглеродистых карбонатных отложений франско-фаменского ярусов (1719 м) Западно-Коробковской площади Бавлинского месторождения, расположенного в юго-восточной части Татарстана. Образец 1 характеризуется полиминеральным составом: 43 % кварца, 19 % кальцита, 19 % микроклина, 12 % слюды и 6 % доломита, образец 2 состоит из 78 % кальцита и 22 % кварца, а образец 3 содержит 89 % кальцита, 10 % доломита и 1 % кварца.

Лабораторные автоклавные эксперименты проведены в СКВ при 374 °С (давление изменялось от 22 до 24 МПа) в нейтральной среде азота в течение 1 ч. Количество породы составило 100 г, количество воды составило 130 мл.

По данным ИК спектроскопии смол, асфальтенов и выделенных из пород асфальтенов установлено, что под воздействием СКВ наблюдается общая направленность в преобразовании их структурно-группового состава: снижается содержание в них алифатических структур, уменьшается длина и степень их разветвленности и возрастает

содержание ароматических фрагментов с более высокой степенью конденсации. На рисунке 1 показана дифференциация смол асфальтенов, карбенов/карбоидов и керогенов исследованных пород на основании зависимостей между значениями двух факторов: *С-Фактором* ($(1710\text{cm}^{-1}/(1710\text{cm}^{-1}+1600-1630\text{cm}^{-1}))$) и *А-Фактором* ($(2857\text{cm}^{-1}+2925\text{cm}^{-1})/(2857\text{cm}^{-1}+2925\text{cm}^{-1}+1630\text{cm}^{-1})$), характеризующих изменение содержания кислородсодержащих групп относительно алифатических и ароматических структур.

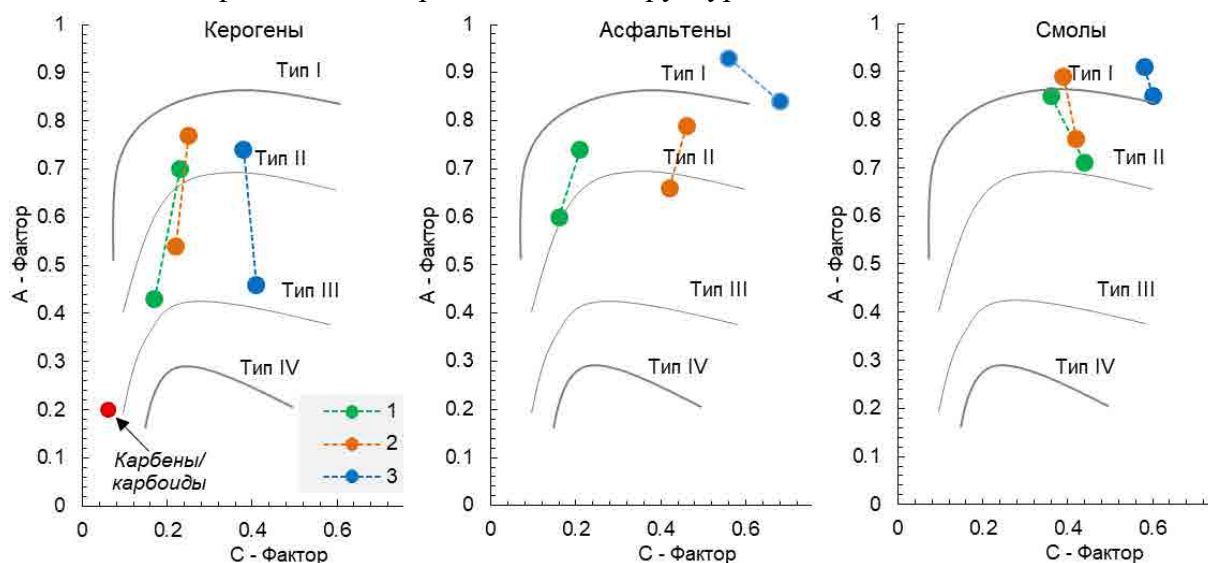


Рисунок 1 – Дифференциация смол, асфальтенов и керогенов [2] образцов пород по А и С-факторам. Образцы: 1 – Чишминская площадь Ромашкинского месторождения (1720 м), 2 – Тавельское месторождение (1768 м), 3 – Западно-Коробковская площадь Бавлинского месторождения (1719 м)

Зависимости между данными показателями для керогенов свидетельствуют о повышении степени термического созревания керогена под воздействием СКВ. Особенности преобразования в СКВ структурно-группового состава керогена образца породы Западно-Коробковской площади Бавлинского месторождения аналогичны преобразованиям асфальтенов и смол. Напротив, смолы образцов пород из Чишминской площади Ромашкинского месторождения и Тавельского месторождения отличаются большей степенью окисления от керогенов и асфальтенов. Карбены/карбоиды, образованные из образца породы из Чишминской площади Ромашкинского месторождения, выпадают из всех зависимостей.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-35-90112.

Литература

1. Хисамов Р. С., Базаревская В. Г., Яртиева А. Ф., Тарасова Т. И., Гибадуллина О. Г., Михайлова О. В. // Нефтяное хозяйство. 2015. № 7. С. 10.
2. Ganz H. H., Kalkreuth W. // Journal of Southeast Asian Earth Sciences. 1991. V. 5. No. 1–4. P. 19.

ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРНО-ГРУППОВЫХ ХАРАКТЕРИСТИК АСФАЛЬТЕНОВ В ПРОЦЕССЕ ТЕРМОЛИЗА В СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЕ В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ДОБАВКИ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА

*Х. В. Нальгиева, М. А. Копытов
Институт химии нефти СО РАН, Россия, Томск*

CHANGES IN THE STRUCTURAL AND GROUP CHARACTERISTICS OF ASPHALTENES IN THE PROCESS OF THERMOLYSIS IN SUPERCRITICAL WATER IN THE PRESENCE OF A CATALYTIC ADDITIVE BASED ON IRON OXIDES

*Kh. V. Nal'gieva, M. A. Kopytov
IPC SB RAS, Russia, Tomsk
e-mail: kma@ipc.tsc.ru*

Использование сверхкритической воды (СКВ) для облагораживания углеводородного сырья имеет ряд преимуществ перед традиционными методами, например, вода является наиболее дешевой и доступной реакционной средой. Возможность использования СКВ для конверсии углеводородного сырья обусловлена ее уникальными свойствами, а именно, низкой вязкостью, способностью растворять неполярные органические вещества и выступать в роли донора водорода [1–4].

Цель данной работы: получение данных об изменениях структурно-групповых характеристик асфальтенов в процессе термолиза в сверхкритической воде в присутствии каталитической добавки на основе оксидов железа.

При выполнении работы использовали асфальтены, выделенные из мазута Усинского месторождения. Для экспериментов использовали реактор объёмом 13 см³, который был изготовлен из коррозионно-стойкого сплава. Продолжительность термолиза составляла 60 мин, температура 450 °С.

Были проведены опыты по термической деструкции асфальтенов в среде СКВ без катализатора (АВ – обозначение остаточных асфальтенов, полученных в этом опыте), в среде СКВ в присутствии катализатора (АВК) на основе оксидов железа, полученных *in situ* из трис-ацетилацетонат железа (III). Сравнение проводили с исходными асфальтенами (А0), а также был проведён термолиз асфальтенов без добавления воды и катализатора (АБВ).

Характеристики исходных асфальтенов, состав продуктов термолиза и газообразных продуктов представлены в нашей предыдущей статье [5], было показано, что термолиз асфальтенов в СКВ в присутствии оксидов железа позволяет существенно снизить выход твёрдых продуктов и увеличить выход масел до 38 % мас.

Структурно-групповой анализ (СГА) проводили по методике, описанной в работах [6, 7], данные представлены на рис. 1.

Исходные асфальтены (А0), выделенные из остатка Усинской нефти, имеют среднюю молекулярную массу 2280 а.е.м. Отношение Н/С составляет 1,17. Около 55 % атомов углерода в исходных асфальтенах находятся в насыщенных структурах ($f_n + f_{n1}$) и около 45 % в ароматических (f_a). При проведении термолиза в среде СКВ наблюдается образование низкомолекулярных продуктов, которые образуются за счет деструкции асфальтенов. Средняя молекулярная масса уменьшается с 2280 для А0 до 1365 а.е.м. для АБВ, термолиз в СКВ приводит к образованию остаточных асфальтенов со средней молекулярной массой 490–600 а.е.м. Уменьшение молекулярной массы происходит за счёт уменьшения количества структурных блоков (m_a) в структуре с 4,9 для А0 до 3,5 для АБВ и до 1,7–1,9 для остаточных асфальтенов, полученных в присутствии СКВ, и вследствие деструкции нафтено-ароматического ядра.

Термолиз в присутствии воды приводит к существенному сокращению как ароматических, так и нафтеновых циклов.

Использование катализатора приводит к увеличению отношения Н/С в остаточных асфальтенах, для образца АВ оно составляет 0,94, для образца АВК оно составляет 1,08. Так же существенно увеличивается количество атомов кислорода в структурных блоках (O*) с 0,4 в исходных асфальтенах до 5,2 для асфальтенов, полученных в СКВ в присутствии каталитической добавки.

Указанные выше изменения и снижения выхода твёрдых продуктов [5] говорят о преобладании процессов деструкции над процессами поликонденсации.

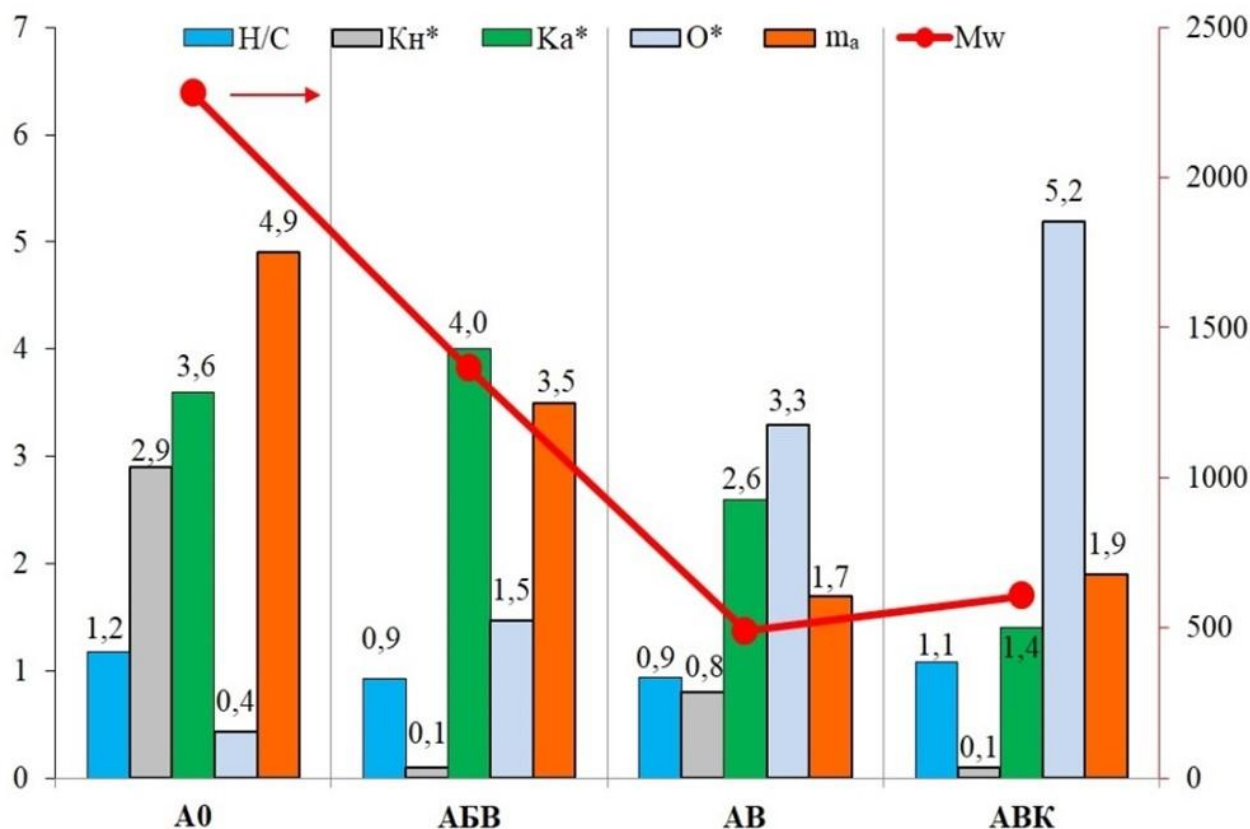


Рисунок 1 – Структурно-групповые характеристики исходных асфальтенов и выделенных из их продуктов термолиза остаточных асфальтенов

Таким образом, показано, что термолиз в среде СКВ в присутствии оксидов железа, полученных *in situ* позволяет влиять на направленность превращения асфальтенов.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.

Литература

1. Eletsii P. M., Sosnin G. A., Zaikina O. O., Kukushkin R. G., Yakovlev V. A. // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. 2017. V. 10. No. 4. P. 545.
2. Галкин А. А., Лунин В. В. // Успехи химии. 2005. Т. 74. № 1. С. 24.
3. Fedyaeva O. N., Shatrova A. V., Vostrikov A. A. // The Journal of Supercritical Fluids. 2014. V. 95. P. 437.
4. Антипенко В. Р., Федяева О. Н., Востриков А. А. // Нефтехимия. 2021. Т. 61. № 4. С. 547.
5. Nal'gieva Kh. V., Kopytov M. A. // Solid Fuel Chemistry. 2022. V. 56. No. 2. P. 116.
6. Камьянов В. Ф., Большаков Г. Ф. // Нефтехимия. 1984. Т. 24. № 4. С. 443.
7. Камьянов В. Ф., Филимонова Т. А., Горбунова Л. В., Лебедев А. К., Сивиритов П. П. Химический состав нефтей Западной Сибири. Новосибирск: Наука, 1988. 288 с.

НИЗКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ УСКОРИТЕЛИ ЭЛЕКТРОНОВ С ПЛАЗМЕННЫМ ЭМИТТЕРОМ И ВЫВОДОМ ПУЧКА В АТМОСФЕРУ ДЛЯ ОБРАБОТКИ ОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

С. Ю. Дорошкевич, М. С. Воробьев, М. С. Торба, В. А. Леванисов, Н. Н. Коваль, С. А. Сулакшин

Институт сильноточной электроники СО РАН, Россия, Томск

LOW-ENERGY ELECTRON ACCELERATORS WITH A PLASMA EMITTER AND BEAM EXTRACTION TO THE ATMOSPHERE FOR ORGANIC MATERIALS TREATMENT

S. Yu. Doroshkevich, M. S. Vorobyov, M. S. Torba, V. A. Levanisov, N. N. Koval, S. A. Sulakshin

IHCE SB RAS, Russia, Tomsk

e-mail: doroshkevich096@gmail.com

Одним из способов обработки органических материалов с целью нетермической активации протекания физико-химических процессов является электронно-пучковая обработка (ЭПО) [1, 2]. В данной работе рассмотрены низкоэнергетические (сотни кэВ) широкоапертурные ($>1000 \text{ см}^2$) ускорители электронов с плазменным эмиттером и выводом пучка в атмосферу, разрабатываемые в лаборатории плазменной эмиссионной электроники ИСЭ СО РАН, а также несколько примеров ЭПО на данных установках.

Ускоритель «Дуэт» [3] (рис. 1) имеет плазменный катод на основе дуги низкого давления. Граница эмиссионной плазмы стабилизирована с помощью мелкоструктурной ($\sim 1 \times 1 \text{ мм}$) сетки. Извлечение электронов из эмиттера и их ускорение происходит под действием ускоряющего напряжения до 200 кВ. Выводное окно ускорителя размером $75 \times 15 \text{ см}$ представляет собой многоячеистую структуру из отверстий диаметром 15 мм, перекрытых алюминий-магниевой фольгой 30 мкм.

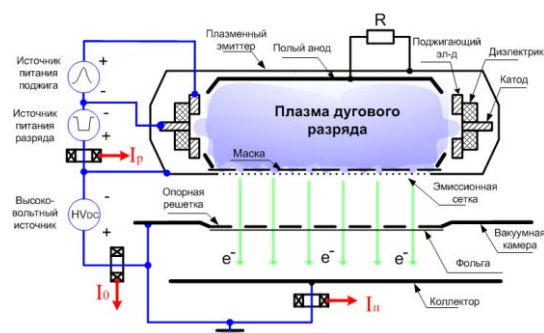


Рисунок 1 – Принципиальная схема ускорителя электронов «Дуэт»

Таблица 1 – Параметры ускорителя «Дуэт»

Энергия электронов	100–200 кэВ
Ток пучка в атмосфере	2–30 А
Длительность импульса	100–300 мкс
Частота импульсов	до 50 Гц
Размер пучка	$75 \times 15 \text{ см}$

Принцип работы ускорителя «Гелион» [4] (рис. 2) основан на явлении ионно-электронной эмиссии. Под действием ускоряющего напряжения ионы гелия эмитируются из анодной плазмы вспомогательного тлеющего разряда, затем ускоряются и бомбардируют поверхность высоковольтного катода, выбивая электроны посредством ионно-электронной эмиссии. Электроны ускоряются в обратном направлении, дрейфуют через анодную плазму и выводятся в атмосферу через металлическую фольгу. Данный ускоритель способен работать как в режиме постоянного тока (непрерывном), так и импульсно-периодическом с частотой 1–100 кГц, что напрямую определяется режимом генерации вспомогательного разряда.

Несмотря на малую ($\sim 0,2 \text{ мм}$) длину проекционного пробега в веществе электронов с энергией до 200 кэВ, можно привести несколько примеров использования таких ускорителей. В работе [5] на ускорителе «Дуэт» было показано, что ЭПО натурального латекса позволяет увеличить прочность на разрыв образцов из латекса с 3 до 21 МПа без добавления химических добавок. Увеличение прочности происходит за счет возникновения поперечных связей между цепями молекул латекса в результате его радиационной сшивки.

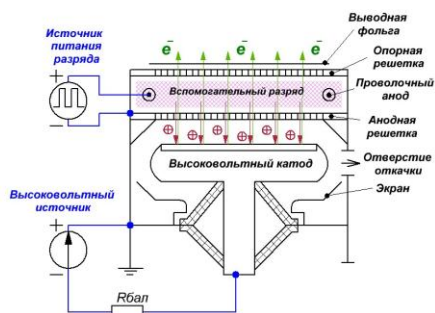


Рисунок 2 – Принципиальная схема ускорителя электронов «Гелион»

Таблица 2 – Параметры ускорителя «Гелион»

Энергия электронов	100–150 кэВ
Ток пучка в атмосфере	1–40 мА
Длительность импульса	5–800 мкс
Режим генерации пучка	Непрерывный пучок или импульсный с частотой 1–100 кГц
Размер пучка	45×65 см

Другим возможным применением является обработка поливинилхлорида (ПВХ). При ЭПО пленок ПВХ происходит отщепление хлора по реакции дегидрохлорирования, что приводит к образованию полимеров с системой сопряженных кратных углерод-углеродных связей [6]. Такая обработка способна расширить возможности контролируемого синтеза углеродных материалов, в частности, путем встраивания в их структуру модифицирующих добавок и придания конечному продукту заданной морфологии и геометрии на стадии подготовки полимерного прекурсора [7]. Кроме того, развиваемый подход может послужить основой для разработки бездиоксиновых методов утилизации отходов хлорполимеров.

Еще одним перспективным применением низкоэнергетических электронных пучков является предпосевная обработка семян различных сельхоз культур. На представленных в данной работе ускорителях проводилась обработка пшеницы, ячменя, гороха и рапса [8]. Электронный пучок позволяет не только проводить дезинфекцию и дезинсекцию семян, но и стимулировать процессы прорастания при вводе малой дозы. Одним из объяснений такого эффекта является адаптивная реакция живой системы на изменение условий внешней среды (получение малых доз излучения) [9].

Подобные ускорители электронов остаются актуальными, а область их применения продолжает расти.

Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-79-10015).

Литература

1. Бугаев С. П., Крейндель Ю. Е., Щанин П. М. Электронные пучки большого сечения. Москва: Энергоатомиздат, 1984. 112 с.
2. Соковнин С. Ю. Наносекундные ускорители электронов для радиационных технологий. Екатеринбург: Уральский ГАУ, 2017. 348 с.
3. Воробьев М. С., Коваль Н. Н., Сулакшин С. А. // ПТЭ. 2015. № 5. С. 112.
4. Doroshkevich S. Yu., Vorobyov M. S., Torba M. S., Koval N. N., Sulakshin S. A., Levanisov V. A., Ekavyan A. A., Chistyakov A. V. // J. Phys.: Conf. Ser. 2021. V. 2064. 012116
5. Воробьев М. С., Денисов В. В., Коваль Н. Н., Шугуров В. В., Яковлев В. В. // ХВЭ. 2015. Т. 49. № 3. С. 169.
6. Берлин А. А., Гейдерих М. А., Давыдов Б. Э., Каргин В. А., Карпачева Г. П., Крендель Б. А., Хутарева Г. В. Химия полисопряженных систем. М.: Химия, 1972. 271 с.
7. Кряжев Ю. Г., Воробьев М. С., Коваль Н. Н., Тренихин М. В., Солодовниченко В. С., Сулакшин С. А., Лихолобов В. А. // ПЖТФ. 2016. Т. 42. № 19. С. 13.
8. Дорошкевич С. Ю., Артёмов К. П., Терещенко Н. Н., Зюбанова Т. И., Воробьев М. С., Акимова Е. Е., Минаева О. М., Покровская Е. А., Шин В. И., Торба М. С., Леванисов В. А. // ХВЭ. 2021. Т. 55. № 4. С. 326.
9. Козьмин Г. В., Гераськин С. А., Санжарова Н. И. Радиационные технологии в сельском хозяйстве и пищевой промышленности. Обнинск: ВНИИРАЭ, 2015. 400 с.

ВЛИЯНИЕ АКТИВИРОВАННОЙ ПЛАЗМОЙ ВОДЫ, ПОЛУЧЕННОЙ В РАЗЛИЧНЫХ ГАЗОВЫХ СРЕДАХ, НА ПОСЕВНЫЕ КАЧЕСТВА СЕМЯН И РОСТ ПРОРОСТКОВ САЛАТА ПОСЕВНОГО

А. С. Минич¹, И. Б. Минич¹, Н. Л. Чурсина¹, С. Е. Васильев¹, А. А. Финичёва¹, С. В. Кудряшов²,
А. Ю. Рябов², Т. В. Петренко², А. Н. Очередько²

¹Томский государственный педагогический университет, Россия, Томск

²Институт химии нефти СО РАН, Россия, Томск

INFLUENCE OF PLASMA-ACTIVATED WATER, OBTAINED IN VARIOUS GAS MEDIUMS, ON THE SOWING QUALITY OF SEEDS AND THE GROWTH OF SEEDLINGS OF LETTUCE

A. S. Minich¹, I. B. Minich¹, N. L. Chursina¹, S. E. Vasiliev¹, A. A. Finicheva¹, S. V. Kudryashov²,
A. Yu. Ryabov², T. V. Petrenko², A. N. Ochered'ko²

¹TSPU, Russia, Tomsk

²IPC SB RAS, Russia, Tomsk

e-mail: minich@tspu.edu.ru, ks@ipc.tsc.ru

В последние несколько десятилетий показана потенциальная возможность применения в сельском хозяйстве и пищевой промышленности активированной плазмой воды (PAW) [1–5]. Обработка воды плазмой приводит к образованию смеси различных форм активных частиц, которые имеют большое время жизни. Виды и концентрации активных частиц в воде зависят от источника плазмы и ее вида, мощности, расхода плазмообразующего газа в реакторе и пр. Результаты исследований показывают, что обработка семян некоторых видов растений (сои, чечевицы, цинии, редьки, черного маша и др.) PAW, полученной с использованием различных газов (воздуха, гелия, аргона, кислорода, азота), как не изменяет посевные качества семян и скорость роста растений, так и способствует улучшению всхожести семян и активации ростовых процессов растений.

Исследования проводились в светокультуре на семенах и проростках салата посевного (*Lactuca sativa* L.) сорта Лоло Бионда. Семена перед началом эксперимента калибровались по размеру и массе, затем обрабатывались PAW и дистиллированной водой, из которой получали PAW, в течение 1, 4, 12 и 24 часов. Затем семена проращивались в светокультуре с интенсивностью светового потока 100 Вт/м² при температуре 22 ± 2 °С в течение 14 суток. В качестве контроля использовались семена необработанные PAW и проростки, выращенные из них. Опытные семена обрабатывались PAW, полученных в среде аргона, углекислого газа и воздуха, а также необработанной плазмой дистиллированной водой.

Для получения PAW обработка воды осуществлялась барьерным разрядом в плазмохимическом реакторе с коаксиальным расположением электродов. Рабочий газ (воздух, CO₂ и аргон) смешивался с водой, далее газо-жидкостная смесь направлялась в реактор. Амплитуда высоковольтных импульсов напряжения составляла 8,1 кВ, частота повторения импульсов напряжения – 2000 Гц, активная мощность разряда ~ 5,6 Вт. Объемный расход газа равнялся 60 мл·мин⁻¹, расход воды – 0,4 мл·мин⁻¹. Величина разрядного промежутка составляла 1 мм, объем разрядной зоны – 13,2 см³, время контакта реакционной смеси с разрядной зоной реактора ~ 0,22 мин.

За результат анализа лабораторной всхожести и энергии прорастания семян принимались среднеарифметические значения данных анализа четырех проб по 100 семян в каждой при допустимом расхождении результатов, указанных в ГОСТ 12038-84. Семена помещались в чашки Петри, выстланные тремя слоями увлажненной дистиллированной водой фильтровальной бумаги, и проращивались. Морфометрические показатели проростков (площадь поверхности листьев, сырую и сухую биомассы) определяли по методикам [6]. Средние арифметические значения результатов исследований получены от трех независимых экспериментов, каждый из которых проведен в трех биологических повторностях на 100 растениях. Оценка достоверности результатов исследований проводилась при уровне надежности 95 % (уровень значимости – 0,05).

Результаты исследований показывают, что обработка семян PAW, полученной в воздушной среде, приводит к ухудшению как всхожести на 15–20 %, так и энергии прорастания на 14–17 %, а обработка семян дистиллированной водой и PAW, полученных в среде аргона и углекислого газа, не меняет их посевные качества.

Из семян, обработанных PAW в воздушной среде в течение 12 часов и в среде углекислого газа в течение 24 часов, рост и развитие проростков не происходило.

Достоверное повышение морфометрических параметров отметили только у 14-суточных проростков, выращенных из семян, обработанных в течение 1 часа PAW в среде аргона и в среде углекислого газа (рис. 1).

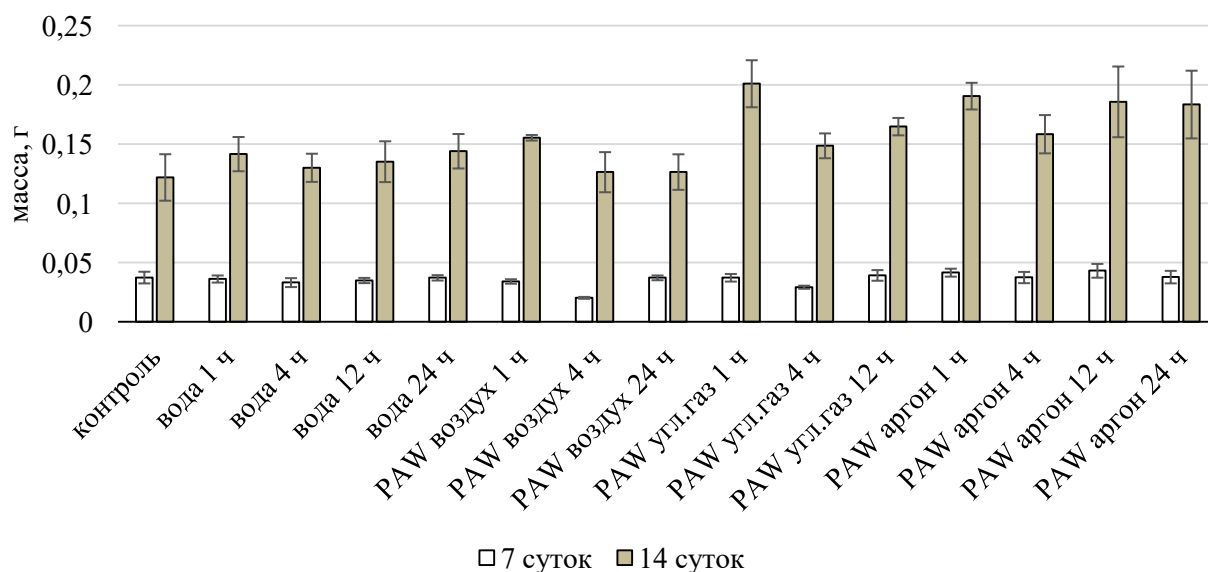


Рисунок 1 – Динамика сырой биомассы надземной части проростков *Lactuca sativa* L. ‘Лоло Бionда’, выращенных из семян, необработанных (контроль), обработанных дистиллированной водой и PAW, полученных в среде аргона, углекислого газа и воздуха

Таким образом, предпосевная обработка семян салата посевого в течение 1 часа PAW, полученных в среде аргона и углекислого газа, потенциально может применяться для улучшения их посевных качеств и повышения продуктивности растений.

Литература

1. Bruggeman P. J., Kushner M. J., Locke B. R., Gardeniers J. G. E., Graham W. G., Graves D. B., Hofman-Caris R. C. H. M., Maric D., Reid J. P., Ceriani E. // *Plasma Sources Sci. Technol.* 2016. V. 25. No. 5. 053002.
2. Bourke P., Ziuzina D., Boehm D., Cullen P.J., Keener K. // *Trends Biotechnol.* 2018. V. 36. P. 615.
3. Schnabel U., Handorf O., Yarova K., Zessin B., Zechlin S., Sydow D., Zellmer E., Stachowiak J., Andrasch M., Below H., Ehlbeck J. // *Foods.* 2019. V. 8. No. 2. P. 55.
4. Yong H.I., Park J., Kim H.-J., Jung S., Park S., Lee H.J., Choe W., Jo C. // *Plasma Process. Polym.* 2018. V. 15. No. 2. 1700050.
5. Attri P., Ishikawa K., Okumura T., Koga K., Shiratani M. // *Processes.* 2020. V. 8. No. 8. 1002.
6. Minich A. S., Minich I. B., Chursina N. L., Ivanitskii A. E., Ochered'ko A. N. // *High Energy Chemistry.* 2021. V. 55. No. 3. P. 243.

ВОЗДЕЙСТВИЕ ПЛАЗМЫ БАРЬЕРНОГО РАЗРЯДА НА ЭТИЛЕН

А. Ю. Рябов, С. В. Кудряшов

Институт химии нефти СО РАН, Россия, Томск

EFFECT OF BARRIER DISCHARGE PLASMA ON ETHYLENE

A. Yu. Ryabov, S. V. Kudryashov

IPC SB RAS, Russia, Tomsk

e-mail: andrey@ipc.tsc.ru

Исследование и разработка новых простых и одностадийных способов конверсии газообразных углеводородов, отвечающих многочисленным требованиям “зеленой энергетики”, является приоритетным направлением в нефтехимии.

Электрические разряды за счет активных частиц плазмы помогают сделать химическое превращение различных веществ эффективнее, чем это возможно традиционными термодаталитическими методами [1]. В связи с этим представляет большой научный интерес процесс плазмохимического окисления олефинов в барьерном разряде (БР) до соответствующих окисей, ценного нефтехимического продукта, сопровождающийся образованием атомарного кислорода и высокой скоростью окисления молекул олефина.

В данной работе приводятся результаты экспериментов по обработке этилена воздухом и аргоном. Эксперименты проводили в плазмохимическом реакторе в присутствии воды. В реакторе на охлаждаемых стенках газожидкостная смесь образует подвижный жидкий слой, с помощью которого образующиеся продукты реакции выводятся из разрядной зоны.

В табл. 1 представлен состав основных продуктов превращения этилена в воздухе и аргоне в присутствии воды. Кислородсодержащими продуктами в случае воздуха являются метанол, ацетальдегид и этанол, содержание окиси этилена в данных условиях составляет менее 1 %. Углеводородные газа представлены предельными и непредельными соединения с числом атомов углерода от 1 до 4. В случае аргона обработка этилена в БР приводит к образованию предельных и непредельных соединений с числом атомов углерода от 1 до 6.

Таблица 1 – Содержание продуктов превращения этилена в зависимости от состава исходной смеси в БР

Соединение	Содержание, % мас.	
	C ₂ H ₄ -Воздух-H ₂ O	C ₂ H ₄ -Ar-H ₂ O
Метан	3,5	0,5
Ацетилен	47,1	19,4
Этан	3,8	6,1
C ₃	5,2	10,4
C ₄	7,1	49,3
C ₅ +	-	14,4
Метанол	6,9	-
Ацетальдегид	10,3	-
Этанол	10,9	-
Другие	5,2	-
Конверсия, %	12,8	58,9
Энергозатраты, кВт·ч/кг	36,1	6,6
Примечание: состав смеси: [C ₂ H ₄] = 9 %, [Воздух, Ar] = 89 %, [H ₂ O] = 2 %		

Замена воздуха на аргон в исходной смеси увеличивает количество углеводородов C₄ с 7,1 до 49,3 %, появляются соединения с большей молекулярной массой, чем C₅+ – их содержание достигало 14,4 %. Наблюдается снижение содержания ацетилена в исходной смеси с 47,1 до 19,4 %. Энергозатраты на превращение этилена при использовании аргона уменьшаются кратно и находятся в интервале от 5–8 кВт·ч/кг. Конверсия этилена изменяется с 12,8 до 58,9 %.

Эффективность окисления этилена в данных условиях объясняется различиями в степени возбуждения молекул исходной смеси (табл. 2), которую можно оценить, исходя из

величин потерь энергии электронов на возбуждение различных состояний молекул реакционной газожидкостной смеси. Расчет потерь энергии электронов разряда в смесях этилена с воздухом и аргоном состава $[C_2H_4] = 9\%$, $[Воздух, Ar] = 89\%$, $[H_2O] = 2\%$ выполнен с помощью программы Bolsig+ [2].

Таблица 2 – Потери энергии электронов БР в смесях этилена с воздухом и этиленом.

Потери энергии, %	C ₂ H ₄ -Ar-H ₂ O			C ₂ H ₄ -Воздух-H ₂ O			
	C ₂ H ₄	Ar	H ₂ O	C ₂ H ₄	O ₂	N ₂	H ₂ O
Колебательные состояния	7,8	0,5	5,2	0,4	1,0	45,3	0,4
Электронные состояния	86,1	1,0	0,5	13,5	18,0	18,5	0,2
Ионизация	0,4	0,1	0	1,3	0,6	0,7	0
Примечание: для аргона учитывались только упругие соударения							

Полученные результаты для смеси этилен-воздух-вода отражают малое количество энергии приходящее на возбуждение электронных состояний молекул этилена и кислорода (~ 13,5 и 18,0 % об. соответственно), а более 64 % энергии, выделяемой в разряде, расходуется на возбуждение различных состояний молекул азота. Добавление аргона к этилену приводит к кратному росту доли энергии электронов БР на возбуждение молекул этилена (до ~ 86 %), что приводит к росту возможности его диссоциации, а как следствие – к увеличению конверсии этилена (табл. 1). В данных условиях низкие значения пороговой энергии диссоциации для молекулы этилена (~ 3,6 эВ) в сравнении с другими молекулами реакционной смеси (Ar ~ 11,5 эВ, O₂ ~ 4,5 эВ, N₂ ~ 8,9 эВ, H₂O ~ 7,0 эВ [3]) определяют наибольшую вероятность возбуждения молекул этилена. В соответствии с предполагаемым механизмом процесса конверсии таких смесей в плазме БР при диссоциации молекул этилена происходит образование углеводородных радикалов и в продуктах реакции появляются углеводородные соединения, что и наблюдается в экспериментах с воздухом (табл. 1).

Работа выполнена по программе фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2021–2023 годы.

Литература

1. Fridman A. Plasma Chemistry. NY: Cambridge University Press, 2012. 979 p.
2. Hagelaar G. J. M., Pitchford L. C. // Plasma Sources Sci. Technol. 2005. V. 14. No. 4. P. 722.
3. Viehland database. URL: <https://nl.lxcat.net/home/>.

**ДЕПРЕССОРНЫЕ И АНТИОКСИДАНТНЫЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ
ОКИСЛЕНИИ БЕНЗОЛА ВОЗДУХОМ В БАРЬЕРНОМ РАЗРЯДЕ**

А. В. Лещик, А. Н. Очередько, С. В. Кудряшов, И. В. Прозорова, Т. В. Петренко, Н. В. Сизова
Институт химии нефти СО РАН, Россия, Томск

**POUR POINT DEPRESSANT AND ANTIOXIDANT PROPERTIES OF COMPOUNDS OBTAINED BY
OXIDATION OF BENZENE BY AIR IN THE BARRIER DISCHARGE**

A. V. Leshzhichik, A. N. Ochered'ko, S. V. Kudryshov, I. V. Prozorova, T. V. Petrenko, N. V. Sizova
IPC SB RAS, Russia, Tomsk
e-mail: ms.leshzhichik7@gmail.com

Являясь важным продуктом основного органического синтеза, общие объёмы производства которого только в России к 2020 г. достигли 238 тыс. т/год [1], фенол синтезируется путём окисления кумола кислородом воздуха при температуре до 130 °С в присутствии жидкофазных катализаторов до гидроперекиси кумола и последующим её разложением на фенол и ацетон в кислой среде [2, 3]. К недостаткам метода традиционно относят его экономическую эффективность, определяемую балансом рынка сбыта ацетона и фенола, необходимость в котором гораздо выше. Разработаны и другие способы синтеза фенола, например, «циклогексановый» (жидкофазное каталитическое окисление циклогексана воздухом с последующим каталитическим дегидрированием смеси циклогексанола и циклогексанона с выходом фенола 95 %) [3], которые тоже имеют свои слабые стороны в основном связанные с низкой конверсией исходного углеводородного сырья, побочными реакциями, сложностью технологической схемы и т.д.

В последнее время в соответствии со Стратегией научно-технологического развития Российской Федерации на долгосрочный период и в связи с необходимостью снижения экологической нагрузки на окружающую среду в химической отрасли, проблемами импортозамещения на первый план выдвигаются задачи оптимизации существующих и разработки новых более высококорентабельных и совершенных химических процессов, что обосновывает поиск новых эффективных альтернативных способов синтеза крупнотоннажных продуктов нефтехимических производств, в частности поиск новых методов синтеза фенола. В этом отношении перспективным направлением считается прямое окисление бензола в фенол. Наряду с разработкой новых каталитических способов, привлекают внимание плазмохимические методы [2], в частности, с использованием барьерного разряда (БР) [4].

В данном сообщении обсуждаются некоторые аспекты предложенного авторами способа прямого одностадийного окисления бензола в фенол кислородом и воздухом в БР в условиях эффективного удаления продуктов реакции из зоны его действия на установке с плазмохимическом реактором, а также депрессорные и антиоксидантные свойства смеси получаемых при этом соединений.

В реакторе разряд формировался между коаксиально расположенными электродами, выполненным из боросиликатного стекла марки «пирекс». На электроды из генератора подавались импульсы напряжения с амплитудой ~10 кВ, частотой повторения 400 Гц. Температура стенок реактора поддерживалась равной ~20 °С. Объёмные расходы были равны для воздуха 60 мл/мин, для бензола – 0,3 мл/мин. Время нахождения исходной смеси в разрядной зоне реактора составило 10,5 с. В результате окисления бензола воздухом в БР был получен продукт, представляющий собой смесь жидких соединений (87 % мас.) и смолистого осадка (13 % мас.).

В результате анализа смеси продуктов с использованием методов ИК- и УФ-спектроскопии, газовой хроматографии, масс-спектрометрии, элементного анализа было установлено, что соединения в жидкой части смеси продуктов представлены растворёнными в бензоле одно- и двухатомными фенолами различного строения, в основном фенолом. Селективность образования фенола достигала 77,3 % мас., двухатомных фенолов, преимущественно гидрохинона, – в сумме не превышала 3,4 % мас. В молекулярной структуре осадка были обнаружены фенольные и карбонильные группы, а в его составе – фенохинон и полигидрохинон.

Т.к. фенольные соединения различного строения используются в качестве антиоксидантов [5], а также как компоненты депрессорных присадок в нефтедобывающей промышленности [6], были оценены возможные антиоксидантные и депрессорные характеристики смеси продуктов окисления бензола воздухом в БР.

Антиоксидантную активность исследовали методом микрокалориметрии на модельной реакции окисления кумола (кислород, температура 60 °С, скорость инициирования $6,8 \cdot 10^{-8}$ л/моль·с) на микрокалориметре МКДП-2 [5]. Результаты анализа полученных данных о тепловыделении показывают, что в присутствии продуктов окисления бензола в БР регистрируется период индукции, который свидетельствует об их высокой антиоксидантной активности. Скорость окисления кумола составила $2,6 \cdot 10^{-3}$ моль/л·с, концентрация ингибирующих центров – 4,9 моль/кг. Такая активность гораздо выше, чем для фенолов, используемых в качестве антиоксидантов в промышленности – концентрация ингибирующих центров для них находится в диапазоне 7–9 моль/кг [5].

При исследовании депрессорных свойств продуктов окисления бензола воздухом в БР применяли метод «холодного стержня» [6, 7] и оценивали ингибирующую способность промышленных присадок (сополимер алкилакрилатов C₁₆–C₂₀ и акрилата додециламина, сульфат додециламина (46 %), толуол) в комбинации со смесью полученных в БР жидких соединений в количестве 0,03–0,05 % мас. для парафинистых и высокопарафинистых нефтей с высоким содержанием смолисто-асфальтеновых компонентов. Установлено, что для различных протестированных нефтей сочетание присадки и продукта плазмохимического окисления бензола позволяет сохранить тенденцию по увеличению ингибирующей способности присадки в среднем на 10–20 % [7].

Таким образом, метод окисления бензола воздухом в БР в условиях эффективного удаления продуктов реакции из зоны его действия позволяет не только получать фенол с высоким выходом в одну стадию, но и позволяет рассматривать его в качестве способа получения соединений, проявляющих антиоксидантную активность и депрессорные свойства, которые могут найти применение в соответствующих областях промышленности.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (проект FWRN-2021-0003).

Литература

1. Рынок фенола в России. Текущая ситуация и прогноз 2022–2026 гг. URL: <https://alto-group.ru/otchot/rossija/445-rynok-fenola-tekushhaya-situaciya-i-prognoz-2015-2019-gg.html>.
2. Ascenzi D., Franceschi P., Guella G., Tosi P. // The Journal of Physical Chemistry A. 2006. V. 110. No. 25. P. 7841.
3. Кошель Г. Н., Курганова Е. А., Фролов А. С., Рыбина Г. В., Лебедева Н. В., Кабанова В. С. // Деловой журнал Neftegaz.RU. 2022. № 2 (122). С. 20.
4. Кудряшов С. В., Рябов А. Ю., Сироткина Е. Е., Щеголева Г. С. // Химия высоких энергий. 2000. Т. 34. No. 2. С. 145.
5. Сизова Н. В. Исследование синтетических и нефтяных ингибиторов радикальных процессов методом микрокалориметрии: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.13. Томск, 2000. 24 с.
6. Агаев С. Г., Березина З. Н., Халин А. Н. // Нефтепромысловое дело. 1996. № 5. С. 16.
7. Прозорова И. В., Серебренникова О. В., Лоскутова Ю. В., Юдина Н. В., Л. Д. Стахина, Николаева Т. Л. // Известия Томского политехнического университета. 2007. Т. 310. № 2. С. 155.

ВЛИЯНИЕ ПЛАЗМЕННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И БИОСОВМЕСТИМОСТЬ СКАФФОЛДОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА

О. А. Лапут¹, А. Н. Очередько², С. В. Кудряшов², И. А. Курзина¹

¹Национальный исследовательский Томский государственный университет, Россия, Томск

²Институт химии нефти СО РАН, Россия, Томск

EFFECT OF PLASMA EXPOSURE ON PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES AND BIOSCOMPATIBILITY OF SCAFFOLDS BASED ON POLYLACTIC ACID

O. A. Laput¹, A. N. Ochered'ko², S. V. Kudryashov², I. A. Kurzina¹

¹Tomsk State University, Russia, Tomsk

²IPC SB RAS, Russia, Tomsk

e-mail: olesyalaput@gmail.com

Известно, что плазменная обработка полимерных материалов, приводит к изменениям элементного состава и структуры поверхности полимеров, что, в свою очередь, способствует улучшению функциональных свойств материалов, таких как смачиваемость, шероховатость, биосовместимость. В данной работе изучалось влияние обработки низкотемпературной плазмой барьерного разряда в потоках аргона поверхности скаффолдов на основе полилактида (ПЛ). Экспериментальные образцы на основе двух типов ПЛ (молекулярная масса полимеров $M_w = 150$ и 650 тыс.): промышленный ПЛ 650 (PURASORB® PL 38, Purac) и синтезированный в лабораторных условиях ПЛ 150 [1], были получены методом электроспиннинга на установке Nanon-01 (MECC CO., Япония). При обработке скаффолдов в низкотемпературной атмосферной плазме, в качестве плазмообразующего газа использовался аргон, расход газа составлял – $60 \text{ см}^3/\text{с}$ и время экспозиции – 120 с . Элементный состав поверхности изучали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Результаты обрабатывались с помощью программы CasaXPS [2]. Для оценки смачиваемости поверхности экспериментальных образцов проводилось измерение краевых углов смачивания при контакте с водой и глицерином, методом лежащей капли с использованием уравнения Юнга-Дюпре [3] и последующий расчет поверхностной энергии с помощью модели Оуэнса-Вендта-Рабея-Кьельбле [4]. Исследование влияния материалов на секрецию про- и противовоспалительных цитокинов первичными макрофагами человека проводили методом иммуноферментного анализа (ИФА).

Согласно РФЭ-спектрам C1s (рис. 1), после обработки поверхности скаффолдов ПЛ 150 плазмой аргона снижается атомная доля углерода в координации O=C-O, с одновременным снижением доли углерода в координации C-O и увеличением доли связи C-C. Для скаффолдов ПЛ 650 присутствуют аналогичные эффекты, следовательно, тип полимера из которого получен скаффолд, не оказывает воздействия на изменение химического состава материала вследствие плазменной обработки. Согласно РФЭ-спектрам C1s, при обработке поверхности скаффолдов на основе двух типов ПЛ плазмой аргона барьерного разряда, не происходит деструкции полимерных связей с образованием новых связей.

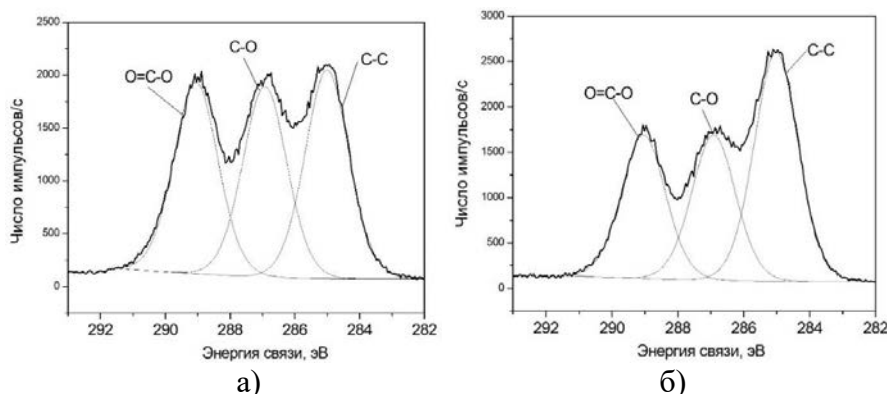


Рисунок 1 – РФЭ-спектры скаффолдов до и после воздействия плазмы барьерного разряда а) – исходный ПЛ 150; б) – ПЛ 150+плазма Ar

Из рисунка 2 видно, что значение краевого угла смачивания (КУС) для ПЛ каждого типа, модифицированного в плазме аргона при контакте с водой и глицерином меньше 90° ,

следовательно, поверхность материала становится гидрофильной относительно исходных образцов. Для скаффолда ПЛ 150, обработанного в плазме аргона значения КУС составляет $41,0^\circ$ и $75,9^\circ$ при контакте с водой и глицерином, соответственно, а для скаффолда ПЛ 650 – $48,5^\circ$ и 81° . Вероятно, данный эффект связан с образованием дефектной структуры экспериментальных образцов после воздействия плазмой аргона барьерного разряда (рис. 2, в). При исследовании микроструктуры поверхности ПЛ после воздействия плазмой аргона при аналогичных условиях, наблюдается образование сквозных объемных дефектов размером ~ 30 мкм расположенных равномерно по всей поверхности материала. Аналогичные эффекты наблюдаются для двух типов образцов – скаффолдов ПЛ 150 и ПЛ 650. Результаты смачиваемости образцов ПЛ 150 и 650 показали увеличение поверхностной энергии с 5,09 и 6,44 мН/м до максимальных значений 201,44 и 59,05 мН/м, соответственно, при обработке поверхности скаффолдов плазмой аргона барьерного разряда.



Рисунок 2 – Улучшение смачиваемости от морфологии поверхности скаффолдов ПЛ: а – КУС скаффолдов ПЛ 150 и ПЛ 650+ плазма Ag; б – морфология поверхности исходного ПЛ 150; в – морфология поверхности ПЛ 150+ плазма Ag

Исследование влияния исходных и модифицированных плазмой материалов на секрецию провоспалительных (TNF α , IL-6, IL-1 β) цитокинов первичными макрофагами человека методом иммуноферментного анализа показало, что образцы не вызывают повышенной экспрессии анализируемых цитокинов после 6 дней культивирования клеток на поверхности материалов. В тоже время материалы не оказывают влияния на повышенную продукцию противовоспалительных цитокинов (IL-10). Установлено, что образцы являются иммунотолерантными.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что обработка низкотемпературной плазмой барьерного разряда является эффективным инструментом для изменения химического состава поверхности скаффолдов на основе ПЛ и улучшения их функциональных характеристик, при этом синтез ПЛ не имеет значения.

Работа частично выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования (проект № 0721-2020-0037). Исследование частично выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-32-90175.

Литература

1. Ботвин В. В., Шаповалова Е. Г., Зенкова Е. В., Поздняков М. А. // Перспективы развития фундаментальных наук : труды X Международной конференции студентов и молодых учёных. Россия, Томск, 23–26 апреля 2013 г. Томск, 2013. С. 266.
2. Beamson G., Briggs D. High resolution XPS of organic polymers. John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 1992.
3. Mark J. E. Physical Properties of Polymers. Handbook. N.Y.: Springer, 2007. P. 68.
4. Owens D., Wendt R. // J. Appl. Polym. Sci. 1969. V. 13. P. 1741.

ВЛИЯНИЕ УФБ-ИЗЛУЧЕНИЯ НА РОСТ И РАЗВИТИЕ ЯРОВОЙ ПШЕНИЦЫ (*TRITICUM AESTIVUM* L.)

Е. Н. Сурнина¹, А. А. Буренина¹, Э. А. Соснин^{1,2}, Т. С. Пак¹

¹Национальный исследовательский Томский государственный университет, Россия, Томск,

²Институт сильноточной электроники СО РАН, Россия, Томск

INFLUENCE OF UV-B RADIATION ON THE GROWTH AND DEVELOPMENT OF SPRING WHEAT (*TRITICUM AESTIVUM* L.)

E. N. Surnina, A. A. Burenina, E. A. Sosnin, T. S. Pak

¹Tomsk State University, Russia, Tomsk

²ITCE SB RAS, Russia, Tomsk

e-mail: ensurnina@mail.ru, badik@loi.hcei.tsc.ru

В научной литературе постепенно формируется мнение о том, что обработка семян УФ-излучением является экологически безопасным методом повышения продуктивности растений, а также их защиты от различных стрессов [1]. В результате проведенных ранее исследований получены убедительные результаты, свидетельствующие в пользу применения УФБ-излучения для стимуляции семян различных сельскохозяйственных культур. Предпосевная УФ-стимуляция может являться одним из перспективных методов обработки семенного материала. При оптимальных дозах ультрафиолет стимулирует общее развитие растений и повышает урожайность сельскохозяйственных культур [2, 3].

Целью наших исследований являлось изучение влияния предпосевной обработки семян УФБ-излучением на рост и развитие яровой пшеницы.

Полевые исследования проводили на территории Учебно-экспериментального участка СибБС ТГУ (г. Томск) по методике Доспехова [4]. Почва участка (по данным анализа станции агрохимической службы «Томская») серая лесная, среднеподзоленная, по механическому составу среднесуглинистая. Обеспеченность почвы подвижными формами фосфора и калия – высокая. Содержание гумуса – 11,66 %, рН водной вытяжки – 7,2. В опыте использовали семена яровой пшеницы с. Ирень урожая 2019 г, лабораторная всхожесть которых составляла 90 %. Для каждого варианта были заложены делянки площадью 1 м² в 4-кратной повторности. Перед посевом семена однократно обрабатывали излучением ХеС1-эксилампы (модель ХеС1_VD Р) в течение 120 и 60 с, что соответствовало энергетическим экспозициям (дозам) 0,5 и 0,25 Дж/см². Эксилампа барьерного разряда на рабочих молекулах ХеС1* обеспечивала интенсивную полосу излучения в диапазоне длин волн $\lambda \sim 290\text{--}320$ нм с максимумом излучения на $\lambda = 308$ нм и полушириной полосы $\Delta\lambda_{1/2} = 1,9$ нм, была разработана в лаборатории оптических излучений Института сильноточной электроники СО РАН (г. Томск) [5]. Контролем являлись семена, которые не подвергались УФ-облучению. Норма высева семян составила 600 шт. на 1 м².

Наблюдения за фенологическими этапами роста и развития растений пшеницы фиксировали на протяжении всего полевого опыта. Сравнительные измерения по морфометрическим и весовым параметрам проводили в фазу кущения, выхода в трубку, фазу колошения и созревания. В конце вегетационного периода определяли урожайность зерна.

Исследования показали, что УФБ-излучение не оказало влияния на полевую всхожесть семян. В фазу кущения высота растений была выше в варианте с дозой облучения 0,5 Дж/см² (56,94 ± 0,98 см), наименьшие значения отмечены при 0,25 Дж/см² (43,44 ± 1,57 см). В фазу выхода в трубку растения выровнялись и практически не отличались между вариантами, а к середине вегетационного периода (в фазу колошения) высота растений у опытных вариантов незначительно превышала значения контроля (табл. 1). В конце вегетации (в фазу созревания) наибольшие значения отмечены в варианте с дозой облучения 0,5 Дж/см², высота растений составила 117,84 ± 1,13 см.

Таблица 1 – Влияние уровня облученности ХеС1-эксилампой на высоту растений пшеницы, см

Варианты опыта	Фенологические фазы			
	Кущение	Выход в трубку	Колошение	Созревание
Контроль	49,95 ± 1,33	89,38 ± 1,90	97,36 ± 5,56	114,02 ± 1,33
0,5 Дж/см ²	56,94 ± 0,98*	87,68 ± 1,92	100,15 4,45	117,84 ± 1,13*
0,25 Дж/см ²	43,44 ± 1,57*	88,39 ± 1,70	109,76 3,69	112,15 ± 0,98

Примечание – знаком * отмечены достоверные различия при $p \leq 0,05$

Анализ данных в конце вегетационного периода показал, что предпосевная обработка семян излучением ХеС1-эксилампы неоднозначно повлияла на урожайность зерна пшеницы (табл. 2).

Таблица 2 – Влияние уровня облученности ХеС1-эксилампой на урожайность пшеницы

Вариант опыта	Параметры		
	Количество продуктивных побегов, шт	Масса 1000 шт. семян, г	Урожайность зерна, г/м ²
Контроль	532,50 ± 30,85	41,36 ± 2,96	440,67 ± 38,75
0,5 Дж/см ²	537,00 ± 23,41	42,73 ± 2,42	496,11 ± 10,92*
0,25 Дж/см ²	479,67 ± 38,56	40,31 ± 1,91	354,14 ± 11,53*

Примечание – знаком * отмечены достоверные различия при $p \leq 0,05$

Как видно из таблицы 2, урожайность зерна в опытном варианте с дозой облучения 0,5 Дж/см² увеличилась на 12,6 % относительно контроля, в варианте с дозой 0,25 Дж/см² отмечено снижение урожайности на 19,6 %. Максимальные значения по количеству продуктивных побегов и массе 1000 штук семян отмечены в варианте с дозой облучения 0,5 Дж/см².

Проведенные исследования выявили особенности влияния УФБ-излучения ($\lambda = 308$ нм) на морфометрические параметры растений пшеницы и урожайность зерна. Отмечен стимулирующий эффект при однократной предпосевной обработке семян пшеницы излучением ХеС1-эксилампы в течение 120 с, что соответствует энергетической экспозиции 0,5 Дж/см². Семена, обработанные в течение 60 с (0,25 Дж/см²), имели наименьшие значения в конце вегетации по всем параметрам.

Литература

1. Song J., Smart R., Wang H., Damberg B., Sparrow A., Qian M. C. // Food Chemistry. 2015. V. 173. P. 424.
2. Соснин Э. А., Липатов Е. И., Скакун В. С., Буренина А. А., Астафурова Т. П., Сурнина Е. Н. // Прикладная физика. 2020. № 2. С. 98.
3. Sosnin E. A., Burenina A. A., Surnina E. N., Fadeeva Yu. Yu., Astaphyrova T. P. // Pulsed Lasers and Laser Applications (AMPL-2021): abstracts of XV International Conference. Tomsk: STT, 2021. P. 118.
4. Доспехов Б. А. Методика полевого опыта. Москва: Колос, 1985. 351 с.
5. Патент № 139005 Российская Федерация, МПК А01С1/00. Заявл. 27.11.2013: опубл. 27.03.2014 / Соснин Э. А., Тарасенко В. Ф., Панарин В. А., Чудинова Ю. В., Викторова И. А., Чеглоков А. Е.

**ПРЕДПОСЕВНАЯ ОБРАБОТКА СЕМЯН НА ИМПУЛЬСНОМ ШИРОКОАПЕРТУРНОМ
УСКОРИТЕЛЕ ЭЛЕКТРОНОВ С ПЛАЗМЕННЫМ КАТОДОМ**

Д. Ю. Петухов¹, М. С. Воробьев², С. Ю. Дорошкевич², М. С. Торба², Н. Н. Терещенко¹, Е. С. Кашеутова¹

¹Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники, Россия, Томск,

²Институт сильноточной электроники СО РАН, Россия, Томск

**PRE-SOWING TREATMENT OF SEEDS ON A PULSED WIDE APERTURE ELECTRON ACCELERATOR
WITH A PLASMA CATHODE**

D. Yu. Petukhov¹, M. S. Vorobyov², S. Yu. Doroshkevich², M. S. Torba², N. N. Tereshchenko¹, E. S. Kasheutova¹

¹TUSUR, Russia, Tomsk

²IHCE SB RAS, Russia, Tomsk

e-mail: petuhov-danil1999@mail.ru, doroshkevich096@gmail.com

Увеличение производства агропромышленной продукции и улучшение ее качества являются одной из важнейших задач обеспечения продовольственной безопасности любой страны, решение которой невозможно без внедрения технологий, обеспечивающих рост производства продукции, снижение потерь при ее хранении и переработке [1]. Одним из таких способов является облучение посевного материала при помощи электронного пучка. В данной работе проводилась обработка семян яровой пшеницы (*Triticum aestivum* L.) и рапса масличного (*Brassica napus* L.), рассмотрены такие параметры как: энергия прорастания и всхожесть. Обработка проводилась на широкоапертурном ускорителе «Дуэт» с плазменным катодом выводом пучка в атмосферу, разработанном в лаборатории плазменной эмиссионной электроники ИСЭ СО РАН [2]. Всхожесть – один из главных показателей посевного материала, определяется как отношение числа проросших семян к числу посеянных. Повышение этого показателя является важной задачей предпосевной обработки.

Опыты по проращиванию семян пшеницы были проведены совместно с Сибирским НИИ сельского хозяйства и торфа. В опыте использовали семена яровой пшеницы сорта «Ирень» (суперэлита и элита), проращивание проходило в чашках Петри согласно ГОСТ 12038-84 [3].

В таблицах 1 и 2 приведены результаты по обработке пшеницы при разной энергии электронов (100, 120 и 130 кэВ) и величине вводимой дозы. Плотность энергии пучка за один импульс составляла 15 Дж/см²·имп. Увеличение поглощенной дозы достигалось путем варьирования количества импульсов. Важно отметить, что указанная поглощенная доза соответствует дозе на поверхностном слое зерна толщиной менее 200 мкм, а значения данной дозы определялись с помощью пленочных дозиметров [4]. Указанная всхожесть и энергия прорастания для каждого режима представляют собой среднее арифметическое из четырех повторностей, каждая из которых включала в себя 25 зерен. Облучение каждого режима пшеницы проводилось в два дня, после чего результат еще раз усреднялся.

Таблица 1 – Результаты всхожести и энергии прорастания семян пшеницы сорта «Ирень» (суперэлита)

Номер образцов	Энергия электронов, кэВ	Количество импульсов	Поверхностная доза, кГр	Энергия прорастания, %	Всхожесть, %
1	100	2	6	78,5	89
2		4	12	58	91,5
3		8	24	74,5	90,5
4		16	48	77,5	89,5
5	130	2	6	87,5	93
6		4	12	88	95
7		8	24	83	94,5
8		16	48	80,5	90
Контроль	–	–	–	87	95

Таблица 2 – Результаты всхожести и энергии прорастания семян пшеницы сорта «Ирень» (элита)

Номер образцов	Энергия электронов, кэВ	Количество импульсов	Поверхностная доза, кГр	Энергия прорастания, %	Всхожесть, %
1	100	2	6	59,5	73,5
2		4	12	50	74,5
3		8	24	70,5	84
4		16	48	63,5	78
5	120	2	6	62,5	79,5
6		4	12	66,5	78,5
7		8	24	65	76
8		16	48	63	72,5
Контроль	–	–	–	64	81

Полученные результаты всхожести и энергии прорастания были сравнены с контролем, не подвергнутым облучению. Результаты энергии прорастания семян были зафиксированы на третьи сутки, а всхожести – на седьмые. Согласно данным из таблиц 1 и 2, воздействие электронного пучка на пшеницу категории «суперэлита» либо незначительно, либо носит ингибирующий характер. В то время как для категории «элита» наблюдается повышение всхожести и энергии прорастания для образца 3 (табл. 2).

Так же был проведен анализ всхожести облученного рапса. Рапс используют во многих областях промышленности и сельского хозяйства. Главный продукт, получаемый после отжатия семян, – это рапсовое масло. Жмых после отжима используется в животноводстве как пищевая основа для различных комбикормов и премиксов.

Проращивание облученного рапса происходило в рулонах. На смоченную в дистиллированной воде полоску фильтровальной бумаги укладывались семена рапса, закрывались полосой кальки и помещались в темное место на семь дней. Полученные результаты всхожести рапса показаны в таблице 3.

Таблица 3 – Результаты всхожести рапса

Режим облучения	Всхожесть, %	Болезни (корневые гнили), %	Средняя длина проростка, мм	Средняя длина корня, мм
100 кэВ, 24 кГр	69	12	64,1	83
120 кэВ, 24 кГр	85	7	63,6	85,4
120 кэВ, 48 кГр	83	3	59,8	79,1
Контроль	67	17	61,5	80,4

Согласно результатам эксперимента, приведенным в таблице 3, режим 120 кэВ и 24 кГр позволил повысить всхожесть семян, уменьшить количество больных проростков и увеличить длину проростков и корней.

Таким образом результаты исследований позволяют сделать вывод о том, что использование электронного пучка для обработки посевного материала способно повысить всхожесть семян, однако требуется тщательный подбор режимов обработки для разных культур, сортов и категорий.

Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-79-10015).

Литература

1. Козьмин Г. В., Гераськин С. А., Санжарова Н. И. Радиационные технологии в сельском хозяйстве и пищевой промышленности. Обнинск: ВНИИРАЭ, 2015. 400 с.
2. Воробьев М. С., Коваль Н. Н., Сулакшин С. А. // ПТЭ. 2015. № 5. С. 112.
3. ГОСТ 12038-84. Семена сельскохозяйственных культур. Методы определения всхожести.
4. Дорошкевич С. Ю., Артёмов К. П., Терещенко Н. Н., Зюбанова Т. И., Воробьев М. С., Акимова Е. Е., Минаева О. М., Покровская Е. А., Шин В. И., Торба М. С., Леванисов В. А. // Химия высоких энергий. 2021. Т. 55. № 4. С. 326.

**ФЕРРОГУМИНОВЫЙ КОМПЛЕКС ИЗ МЕХАНОАКТИВИРОВАННОГО ОКИСЛЕННОГО
БУРОГО УГЛЯ**

Е. В. Линкевич¹, Н. В. Юдина²

¹Отдел комплексных научных исследований КарНЦ РАН, Россия, Петрозаводск

²Институт химии нефти СО РАН, Россия, Томск

FERROHUMIC COMPLEX FROM MECHANICALLY ACTIVATED OXIDIZED BROWN COAL

E. V. Linkevich¹, N. V. Yudina²

¹DMSR KarRC RAS, Russia, Petrozavodsk

²IPC SB RAS, Russia, Tomsk

e-mail: maltseva2@gmail.com

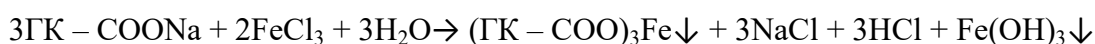
Гуминовые вещества (ГВ) обладают адсорбционными свойствами ввиду их структурных особенностей, сформированных в результате многолетней трансформации углерода под действием различных физико-химических факторов. Признанный факт природной сорбционной способности гуминового объекта позволяет провести разработку гуминового сорбента с улучшением свойств и возможностью применения в условиях антропогенной нагрузки на окружающую среду.

В ранее проведенных исследованиях авторами установлено положительное действие механохимической обработки окисленных бурых углей с целью увеличения экстрактивных гуминовых веществ, повышения кислородсодержащих групп, что является основой в характеристике сорбента [1, 2]. Явным недостатком сорбентов, разрабатываемых на основе гуминовых кислот, выступает растворимость в воде с течением времени. Окрашивание водоемов растворенными ГВ создает возможность переноса токсичных органических и неорганических загрязнителей и сложность их детоксикации. Также проявление только анионных свойств ГВ вызывает ограниченность использования при взаимодействии с неорганическими загрязнителями различного заряда.

Целью работы стало изучение структуры и разработка феррогуминового комплекса (ФГК) на основе механоактивированного окисленного бурого угля (ОБУ), способного проявлять катионные и анионные свойства.

Гуминовые кислоты (ГК) выделяли из ОБУ, механоактивированного в мельнице АГО-2С в присутствии минерализованного комплекса с целью увеличения массового выхода ГК. ФГК получали методом осаждения щелочного раствора ГК с раствором FeCl₃ в заданной концентрации при нагревании. Исследование полученного комплекса проводили методами потенциометрического титрования (рН-метр Мультигест ИПЛ-103), ИК-спектроскопии (ИК-Фурье спектрометр Nikolet 5700 с Raman модулем, корпорация ThermoElectron, США), термогравиметрии на приборе синхронного термического анализа NETZSCH STA 449 F1, 25 – 800 °С, 10К/мин в атмосфере воздуха.

Реакция взаимодействия гумата натрия с Fe³⁺ описывается уравнением:



Формирующийся гумат железа соосаждается вместе с гидроксидом железа.

Методом потенциометрии дана характеристика свободных и связанных ионогенных групп ГК после взаимодействия с раствором FeCl₃ по показателю сорбционной обменной емкости (СОЕ) (табл. 1) [3, 4].

По результатам видно, что СОЕ ГК составляет 22 мг-экв/г. Предварительно приготовленный и высушенный сорбционный комплекс имеет более низкую СОЕ – 7,5 мг-экв/г, что указывает на наличие свободных ионогенных групп после взаимодействия с ионами железа. Для сравнения был проведен эксперимент последовательного оттитровывания щелочного раствора ГК (С = 0,0250±0,1000г) раствором FeCl₃. Определено, что низкая концентрация ГК обеспечивает наибольшее взаимодействие ионогенных групп с ионами железа (54 % мас.), что согласуется с поверхностно-активными свойствами ГК и формированием мицеллярной структуры при С 0,05–0,17 г/л [2].

Термогравиметрический анализ ФГК показал увеличение минеральной доли в образце до 48 % мас. по сравнению с исходными образцами (9–11 % мас.), а также сходство ДТА образца с результатами, полученными для ГК ОБУ.

Таблица 1 – Статическая обменная емкость ГК угля в присутствии железа

образец	m(ГК), г	-ОН, мг-экв/г	-A _r COOH мг-экв/г	-C _n COOH мг-экв/г	СОЕ, мг-экв/г	Σ гр. – СОЕ, % мас.
ГК модиф.	0,025	11,4±0,1*	7,2±0,2	3,5±0,1	22,1	
ГК модиф.+Fe, высуш.	0,05	4,3±0,1	2,7±0,2	0,4±0,1	7,4	33,93
ФГК	0,025	7,7±0,1	4,2±0,1	0,1±0,1	12,0	54,12
	0,0495	5,6±0,2	3,6±0,1	0,6±0,1	9,8	44,73
	0,1	3,6±0,1	2,7±0,1	0,7±0,1	7,0	31,71
Е, мВ		65	149	444		

Примечание: * Указан доверительный интервал, m – 3, P – 0,95

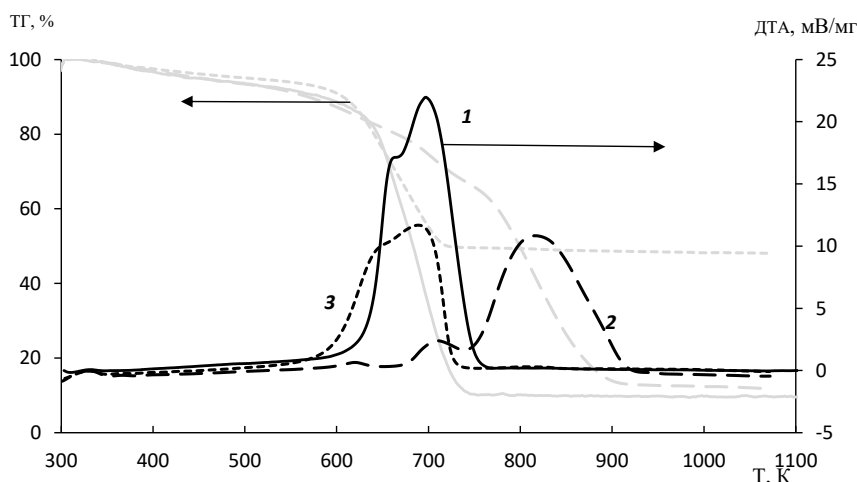


Рисунок 1 – ТГ-ДТА-кривые ГК ОБУ (1), модифицированных ГК МА ОБУ с минеральной добавкой (2), ФГК (3)

Полученные ИК-спектры ФГК подтверждают снижение доли свободных карбоксильных групп ГК, способных участвовать в ионном обмене. Кроме того, на спектрах обнаружена полоса, относимая к валентным колебаниям Fe-O (420 см^{-1}), что указывает на химическое взаимодействие ГК с Fe^{3+} [5]. Отсутствие полосы $\nu(\text{CO})+(\text{O}-\text{C}=\text{O})$ при 1254 см^{-1} является подтверждением образования гуминового комплекса [5, 6]. Таким образом, введенный Fe^{3+} и $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в структуру ГК может способствовать формированию на поверхности ФГК положительного и отрицательного заряда.

Сбор экспериментальных данных выполнялся в рамках государственного задания ИХН СО РАН (121031500049-8).

Литература

1. Юдина Н. В., Савельева А. В., Линкевич Е. В. // Химия твердого топлива. 2021. № 4. С. 27.
2. Линкевич Е. В., Юдина Н. В., Савельева А. В. // Журнал физической химии. 2020. Т. 94. № 4. С. 568.
3. Дину М. И. // Водные ресурсы. 2010. Т. 37. № 1. С. 65.
4. Liu J.-F., Zhao Z.-Sh., Jiang G.-B. // Environ. Sci. Technol. 2008. V. 42. No. 18. P. 6949.
5. Груздев М. С., Чевонова У. В., Колкер А. М., Домрачева Н. Е. // Журнал структурной химии. 2011. Т. 52. № 1. С. 88.
6. Накомото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений Москва: Мир, 1991. 536 с.

ИЗМЕНЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ ИЗ БУРОГО УГЛЯ ПРИ МЕХАНОХИМИЧЕСКОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

Н. В. Юдина, А. В. Савельева
Институт химии нефти СО РАН, Россия, Томск

CHANGE OF PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF HUMIC ACIDS FROM BROWN COAL UNDER MECHANOCHEMICAL ACTION

N. V. Yudina, A. V. Savel'eva
IPC SB RAS, Russia, Tomsk
e-mail: natal@ipc.tsc.ru

Применение твердофазных методов обработки гуминсодержащих материалов является распространенной операцией в механохимии. Однако влияние этих методов на структуру гуминовых кислот изучено слабо и редко принимается во внимание при производстве гуминовых препаратов. В процессе механической активации наряду с измельчением и получением максимальной поверхности вещества происходит накопление энергии в виде дефектов или других изменений в твердом веществе, позволяющих снизить энергию активации последующего химического превращения [1]. Наиболее эффективна механическая активация за счет свободного удара и напряжений трения. При этом механическая энергия, передаваемая образцу, может достигать 10^2 – 10^3 кДж/г [2]. Поле напряжений при механообработке возникает не во всем объеме твердой частицы, а только на ее контакте с рабочим телом. Вследствие этого одним из факторов, влияющих на эффективность механообработки, является энергия удара мелющих тел.

Цель работы – изучение физико-химических свойств гуминовых кислот (ГК) из окисленного бурого угля (ОБУ) при механическом воздействии стальными и керамическими мелющими телами.

Механообработку (МО) ОБУ проводили в мельнице АГО-2С в присутствии 8 % NaOH (ОБУ1) и окислительно-щелочного комплекса (ОБУ2), включающего – 5 % NaOH, 2 % $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, 3 % $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Мелющими телами являлись керамические (диоксид циркония $\rho=5,6$ г/см³) и стальные шары ($\rho=7,8$ г/см³) диаметром 8–10 мм. Гуминовые кислоты из необработанного угля ГК и после МО с керамическими шарами ГК1к и ГК2к выделяли 0,1 н NaOH. ГК1с и ГК2с экстрагировали водой из углей, механообработанных с стальными шарами. Методом потенциометрического титрования определяли содержание в ГК кислых групп. Исследование функционального состава ГК проводили методом ИК-спектроскопии (ИК-Фурье спектрометр Nicolet 5700 с Raman модулем).

Условия проведения МО угля влияют на выход ГК (табл. 1). Гуминовые кислоты, экстрагируются водой из угля после МО с стальными шарами в присутствии щелочного и окислительно-щелочных реагентов за счет образования водорастворимых гуматов. Эффект такой обработки основан на переводе протонированной формы гуминовых кислот в форму гумата натрия, обладающую более высокой растворимостью. С увеличением щелочности реагентов, как было показано ранее [4], при механохимической обработке угля выход ГК2с возрастает до 31 % по сравнению с исходными гуминовыми кислотами.

При обработке угля с керамическими шарами и аналогичными реагентами ГК1к и ГК2к выделяются только 0,1 н NaOH и в меньшем количестве, чем при МО с стальными шарами. Очевидно, в результате твердофазного механохимического воздействия происходит частичное образование водорастворимых гуматов, что может быть связано с изменением механики движения шаров и уменьшением величины энергии при падении.

Таблица 1 – Влияние условий механообработки ОБУ на выход гуминовых кислот

Образец	Содержание ГК, % мас.	
	стальные	керамические
ОБУ	55,8	55,8
ОБУ1	71,0	60,2
ОБУ2	79,8	63,5

Методом потенциометрического титрования определено содержание ионогенных групп в гуминовых кислотах (табл. 2). Кислородсодержащие группы, гидроксильные,

карбоксильные, метоксильные, входящие в состав каркасной и периферической части ГК, являются преобладающими. В необработанном угле карбоксильные группы гуминовых кислот частично находятся в форме устойчивых комплексов, которые не диссоциируют в водном растворе, не реагируют с гидроксидом натрия и не обмениваются на ионы H^+ на катионите. После МО угля с 8 % NaOH в составе ГК1с возрастает содержание гидроксильных и карбоксильных групп. Образование новых функциональных групп в составе ГК2с, в большей степени гидроксильных, наблюдается при МО угля с комплексом окислительно-щелочных реагентов. Увеличение содержания ионогенных групп в ГК1к и ГК2к в процессе МО угля с керамическими шарами незначительное. Из полученных результатов видно, что максимальной сорбционной обменной емкостью (СОЕ) характеризуются ГК2с (22,8 мг-экв/г), для ГК2к отмечается более низкое значение СОЕ.

Таблица 2 – Влияние МО угля на содержание функциональных групп в выделенных ГК

Образец	Содержание, мг-экв/г						СОЕ, мг-экв/г	
	-ОН		ArCOO-		CnCOO-		ГКс	ГКк
	ГКс	ГКк	ГКс	ГКк	ГКс	ГКк		
У	9,1±0,1*	9,1±0,1	6,3±0,2	6,3±0,2	1,6±0,1	1,6±0,1	17,0	17,0
У1	11,8±0,1	9,3±0,1	7,4±0,2	6,7±0,2	2,4±0,1	1,8±0,1	21,6	17,8
У2	12,1±0,2	9,9±0,1	7,8±0,1	7,0±0,1	2,9±0,2	2,0±0,2	22,8	18,9

Примечание: *- указан доверительный интервал, $m - 3$, $P - 0,95$

Для расчета спектральных коэффициентов в ИК-спектрах выбраны полосы поглощения: 1720 см^{-1} , соответствующая связи C=O, преимущественно в карбоксильных группах, 1260 см^{-1} – валентным колебаниям C-O и O-H, 1610 см^{-1} – валентным колебаниям C=C сопряженных групп в ароматических структурах, 1060 см^{-1} – спиртовым группам. Полоса 1610 см^{-1} , отвечающая за устойчивое к различного рода воздействиям «ядро» ГК, используется для нормирования ИК-спектра. В таблице 3 приведены спектральные коэффициенты, представляющие отношение оптической плотности указанных полос поглощения к оптической плотности полосы поглощения 1610 см^{-1} . Значение коэффициента D_{1720}/D_{1610} , характеризующего условное содержание карбоксильных групп, возрастает в ГК1с и ГК2с. При повышении щелочности комплекса реагентов при МО угля выделяются более окисленные гуминовые кислоты ГК2с за счет увеличения коэффициента D_{1260}/D_{1610} . Количество спиртовых групп D_{1060}/D_{1610} возрастает после механохимического воздействия только в ГК1с и ГК2с.

Таблица 3 – Спектральные коэффициенты в ИК-спектрах гуминовых кислот

Образец	D_{1720}/D_{1610}	D_{1260}/D_{1610}	D_{1060}/D_{1610}
ГК	0,77	0,75	0,51
ГК1с	0,88	0,78	0,66
ГК1к	0,72	0,68	0,37
ГК2с	0,90	0,81	0,71
ГК2к	0,79	0,73	0,44

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН при финансовой поддержке МИНОБРНАУКИ.

Литература

1. Skripkina T. S., Bychkov A. L., Tikhova V. D., Smolyakov B. S., Lomovsky O. I. // Environ. Technol. Innov. 2018. V. 11. P. 74.
2. Бутягин П. Ю., Стрелецкий А. Н. // Физика твердого тела. 2005. Т. 47. № 5. С. 830.
3. Юдина Н. В., Савельева А. В., Мальцева Е. В., Ломовский О. И. // Химия в интересах устойчивого развития. 2016. Т. 24. № 2. С. 253.
4. Юдина Н. В., Савельева А. В., Линкевич Е. В. // Химия твердого топлива. 2021. № 4. С. 27.

**ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ И МАГНИТНОГО ПОЛЯ
НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛАСТОВОЙ ВОДЫ**

Ю. В. Лоскутова, А. В. Савельева
Институт химии нефти СО РАН, Россия, Томск

**INFLUENCE OF CHEMICAL REAGENTS AND MAGNETIC FIELD
ON THE PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF FORMATION WATER**

Ju. V. Loskutova, A. V. Savelyeva
IPC SB RAS, Russia, Tomsk
e-mail: reoil@ipc.tsc.ru

Высокая минерализация пластовых вод в определенных условиях может приводить к выпадению солей на поверхности НКТ скважин и в прискважинной зоне пласта. Для изучения влияния химических реагентов (ХР) на физико-химические свойства пластовой воды (ПВ) на границе раздела фаз «воздух-вода» и закономерности их взаимодействия используется метод поверхностного натяжения, т.е. свойство противодействовать силам, приложенным к водной поверхности, которое в значительной степени зависит от химического состава воды. Воздействие физическими полями (акустическими, магнитными, электрическими и др.) на водные системы также может приводить к значительному снижению поверхностного натяжения. Использование комплексных технологий обработки ПВ различными ХР в сочетании с воздействием физических полей имеет большое значение для разработки нефтяных залежей с заводнением, т.к. приводит к уменьшению поверхностного натяжения водной фазы, способствуя увеличению коэффициента вытеснения нефти водой.

Целью работы являлось исследование влияния химических реагентов, предотвращающих коррозию и солеотложение, деэмульгирующего действия, а также обработки магнитным полем на поверхностное натяжение 3 типов воды на границе раздела фаз «воздух-вода».

В качестве объектов исследования были выбраны деминерализованная или дистиллированная вода (ДВ) и пластовые воды Столбового (ПВ1) и Иглынинского (ПВ2) месторождений (табл. 1).

Таблица 1 – Физико-химические характеристики исследуемых пластовых вод

Месторождения пластовой воды	Классификация по Сулину	pH	Минерализация, г/л
Столбовое, скв. 285 (ПВ1)	хлоридно-натриевый рассол	7,8	62,8
Иглынинское, скв. 107 (ПВ2)		8,2	366,0

Измерение поверхностного натяжения проводилось на тензиометре марки KRUSS EasyDyne K20 методом отрыва кольца дью Нуи при комнатной температуре. В ходе эксперимента очищенное платиновое кольцо ($d = 19$ мм) опускалось в сосуд с исследуемым образцом воды на глубину 1 мм. После окончания 5 автоматических измерений на дисплее высвечивалось среднее значение.

Магнитная обработка (МО) воды осуществлялась на магнитоактиваторе МАЖ (СХК, ЗАТО Северск) с системой из семи кольцевых магнитов с чередующимися направлениями радиального магнитного поля. Применение сплава редкоземельных металлов неодим-железо-бор обеспечивает амплитуду магнитной индукции на внутренних и наружных полюсных концентраторах до 0,2–0,4 Т. Исследуемый образец пропусклся при комнатной температуре через МАЖ по силиконовой трубке диаметром 5 мм со скоростью 5 см³/мин.

Для изучения влияния химических реагентов (ХР) и комплексной физико-химической обработки на поверхностное натяжение 3 образцов водных сред различного состава были выбраны деэмульгатор Пральт 11 (ДЭ), ингибитор коррозии ФЛЭК-ИК-201 (ИК), ингибитор солеотложений ХПС-005 (ИСО) и их смесь в оптимальных концентрациях (табл. 2).

ДВ имеет максимальное значение поверхностного натяжения σ , а минимальное – высокоминерализованная ПВ2. При добавлении в ДВ реагентов и их смеси в оптимальных концентрациях σ снижается в 1,7–2 раза. После ввода ХР и их смеси в среднеминерализованную воду ПВ1 значение σ понижается на 20–30 %. В случае добавки

ХР и их смеси в высокоминерализованную воду ПВ2 поверхностное натяжение снижается незначительно, максимально на 19 % – при добавке ИК.

Таблица 2 – Влияние реагентов на поверхностное натяжение σ воды различного состава

Добавка ХР	Концентрация ХР, г/г	σ , мН/м		
		ДВ	ПВ1	ПВ2
Вода без ХР	0	66,8	46,2	34,4
ДЭ	200	32,4	32,6	32,6
ИК	35	29,2	30,1	27,8
ИСО	25	38,3	32,5	31,3
Смесь ХР	200+35+25	31,7	30,2	32,5

Изучено влияния МО и комплексного воздействия (ХР+МО) на поверхностное натяжение воды различной минерализации (рис. 1). Магнитная обработка ДВ приводит к значительному снижению σ (на 44 мН/м), а эффективность комплексной обработки ДВ в сравнении с МО возрастает на 5–10 %.

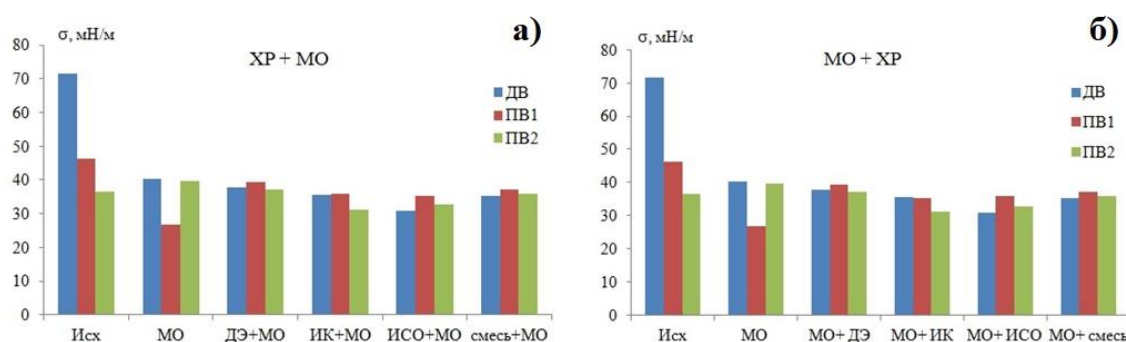


Рисунок 1 – Поверхностное натяжение σ пластовой воды различного состава после обработки: а) ХР+МО; б) МО+ХР

МО среднеминерализованной воды ПВ1, в отличие от высокоминерализованной ПВ2, также понижает значение σ более чем на 40 %. Эффективность комплексной обработки пластовой воды с увеличением минерализации резко падает, что может быть связано с разрушением кристаллов солей ПВ1 и ПВ2 после МО на множество мелких кристаллитов и блокировкой кристаллами действия ХР на поверхности раздела фаз «воздух-вода». После ввода ХР в магнитообработанную ПВ1 поверхностное натяжение также возрастает, а после добавки реагентов ИК и ИСО в магнитообработанную высокоминерализованную ПВ2, наблюдается дополнительное снижение σ на 10–15 % (рис. 1 б).

С помощью микроскопа Axio Lab.A1 (Carl Zeiss) в проходящем свете при увеличении в 400 раз изучено влияние МО на структуру кристаллов солей воды ПВ1 и ПВ2 (рис. 2).

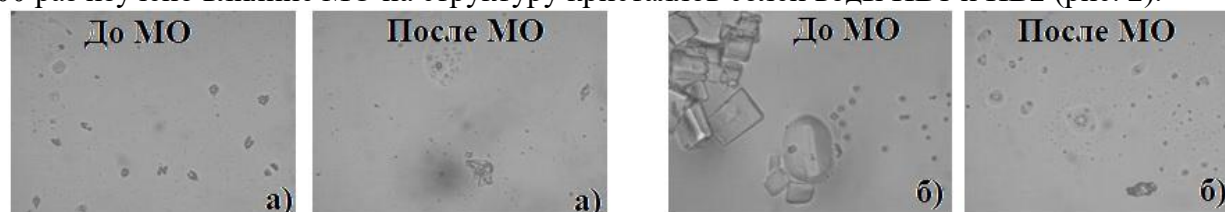


Рисунок 2 – Микрофотографии воды а) ПВ1 и б) ПВ2 (до и после магнитной обработки)

В среднеминерализованной ПВ1 присутствует значительное количество близких по размеру небольших кристаллов солей, а в высокоминерализованной ПВ2 – кристаллы различных размеров от крупных до мелких кубической формы. После МО наблюдается разрушение многочисленных кристаллов и формирование одиночных небольших кристаллических структур.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ФГБУН Института химии нефти СО РАН при финансовой поддержке МИНОБРНАУКИ РФ.

СИНТЕЗ БИОКОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ МИКРОФИБРИЛЛЯРНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ПОЛИМОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ

А. А. Панченко, В. А. Винокуров
РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина, Россия, Москва

SYNTHESIS OF A BIOCOMPOSITE BASED ON MICROFIBRILLAR CELLULOSE AND POLYLACTIC ACID

A. A. Panchenko, V. A. Vinokurov
Gubkin University, Russia, Moscow
e-mail: aa-panchenko@yandex.ru

Синтетические полимеры на основе углеводородного сырья, несмотря на низкую биоразлагаемость и связанные с этим экологические проблемы [1], до сих пор занимают ведущее место на мировом рынке конструкционных и упаковочных полимерных материалов. Вместе с тем, доля биоразлагаемых полимерных материалов (полимолочная кислота, полигидроксиалканоаты, и др.) непрерывно растёт и одним из важнейших факторов, сдерживающих этот рост, является их высокая себестоимость. Одним из перспективных направлений с этой точки зрения является снижение их стоимости является компаундирование с биополимерами, получаемыми из возобновляемого растительного сырья.

Перспективным биополимером является полимолочная кислота (ПМК) – алифатический полиэфир, мономером которого является молочная кислота. ПМК успешно применяется в медицинских, фармацевтических и промышленных целях благодаря хорошим биосовместимости, биоадсорбции и биodeградации [2–4]. Одним из главных недостатков ПМК является относительно высокая рыночная цена, из-за чего она не может конкурировать с традиционными пластмассами [5]. Решением данной проблемы может являться сшивание полилактида с различными биополимерами, в частности, с целлюлозой.

Целлюлозу отличают прекрасная биodeградация и биосовместимость. Микрофибриллярная целлюлоза (МФЦ) обладает отличными механическими свойствами, что позволяет использовать её в качестве армирующего каркаса. С одной стороны, таким образом можно улучшить физико-механические свойства композита по сравнению с чистым биополимером в виде ПМК, а с другой стороны, имеется возможность снижения стоимости материала.

Был получен композит на основе микрофибриллярной целлюлозы (рис. 1) и низкомолекулярной полимолочной кислоты. Особенность данной работы – непосредственная поликонденсация молочной кислоты на поверхности волокон МФЦ.

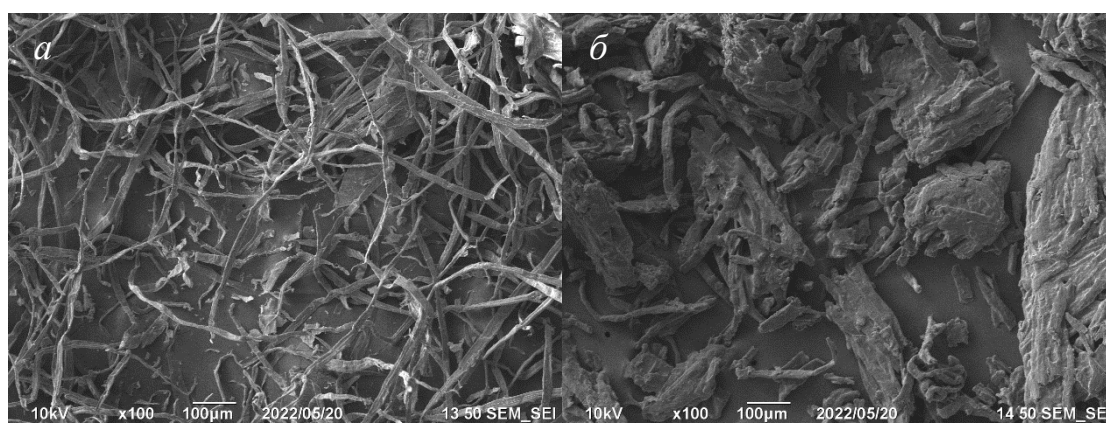


Рисунок 1 – Микрофотографии СЭМ:
(а) исходной МФЦ, (б) композита на основе МФЦ и ПМК

Поликонденсация молочной кислоты проходила в несколько этапов: 1. смешение МФЦ с мономером молочной кислоты (80 % мас.) в определённом соотношении; 2. дегидратация; 3. непосредственная поликонденсация без использования катализатора.

По микрофотографиям СЭМ видно, что полимер полностью покрыл волокна МФЦ (концентрация МФЦ на получившийся композит составила 29,89 % мас.). По ИК-спектру

полученного композитного материала можно сделать вывод, что вся поверхность волокон МФЦ занята синтезированной ПМК (рис. 2).

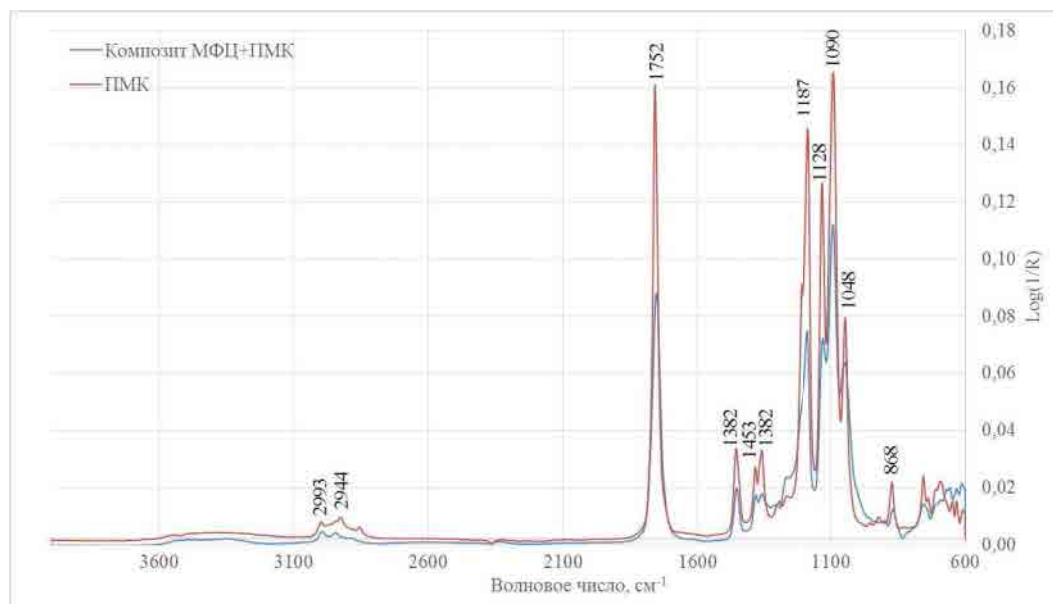


Рисунок 2 – Сравнение ИК-спектров полученного композита и ПМК

Низкомолекулярная ПМК сцепляют разрозненные волокна МФЦ, что позволяет в результате горячего формования получить образец со стабильными механическими свойствами. Из-за достаточно низкой температуры процесса (140 °С), малого времени реакции (12 часов), и отсутствия катализатора для реакции поликонденсации получается низкомолекулярная ПМК с низкой температурой плавления. При изменении данных факторов и соотношения МФЦ и исходной молочной можно варьировать физико-химические, физико-механические и термические свойства, что позволит получить образцы с различными областями применения в зависимости от поставленных целей.

В серии других опытов замечено, что уменьшение содержания ПМК в полученном композите (от 60,0 % мас. до 30,0 % мас.) приводит к уменьшению гидрофобных свойств и повышению гидрофильных, что способствует проникновению влаги в объём композита. При этом с увеличением молекулярной массы ПМК наблюдается следующее поведение композита в воде. При низкой молекулярной массе ПМК композит в воде распадается на волокна. С увеличением молекулярной массы ПМК композит имеет свойство набухать, но сохранять свой объём, благодаря чему он может являться матрицей для адсорбции других соединений с целью придания композиту необходимых свойств. При дальнейшем увеличении молекулярной массы ПМК композит не набухает и сохраняет свой объём.

Литература

1. Haider T. P., Völker C., Kramm J., Landfester K., Wurm F. R. // *Angewandte Chemie International Edition*. 2019. V. 58. No. 1. P. 50.
2. Inkinen S., Hakkarainen M., Andersson A.-C., Södergård A. // *Biomacromolecules*. 2011. V. 12. No. 3. P. 523.
3. Garlotta D. // *Journal of Polymers and the Environment*. 2001. V. 9. No. 2. P. 63.
4. Lasprilla A. J., Martinez G. A., Lunelli B. H., Jardini, A. L., Maciel Filho R. // *Biotechnology Advances*. 2012. V. 30. No. 1. P. 321.
5. Yang Y., Zhang L., Xiong Z., Tang Z., Zhang R., Zhu J. // *Science China Chemistry*. 2016. V. 59. No. 11. P. 1355.

КОМПОЗИТНЫЕ АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫЕ ПОЛИМЕР-КАЛЬЦИЙ-ФОСФАТНЫЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ИМПЛАНТАТОВ НА ОСНОВЕ ТИТАНА

А. А. Волохова^{1,2}, Д. А. Федоршин¹, Т. С. Спиридонова², С. И. Твердохлебов², И. А. Курзина¹

¹Национальный исследовательский Томский государственный университет, Россия, Томск

²Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, Томск

COMPOSITE ANTIBACTERIAL POLYMER-CALCIUM-PHOSPHATE COATINGS FOR TITANIUM-BASED IMPLANTS

A. A. Volokhova^{1,2}, D. A. Fedorishin¹, T. S. Spiridonova², S. I. Tverdokhlebov², I. A. Kurzina¹

¹Tomsk State University, Russia, Tomsk

²Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk

e-mail: corevsx@ipc.ac.ru

Проблемы хирургических инфекций или инфекций хирургического вмешательства (ИОХВ) до сих пор являются актуальными. Особенно важно предотвращать ИОХВ в областях военно-полевой хирургии и условиях мобильных госпиталей. Одним из подходов к решению данной задачи является нанесение на поверхность имплантируемых изделий (спиц, штифтов и т.п.) покрытий, имеющих в своем составе антибактериальные вещества.

Ранее нами был предложен метод получения таких покрытий путем пропитки пористого слоя кальций-фосфатов, сформированных на поверхности титана марки ВТ 1-0 методом МДО (микродугового оксидирования), растворами поликапролактона и хлорамфеникола [1]. На поверхности образцов образуется тонкая полимерная пленка, улучшающая эластичность покрытий и, одновременно, обеспечивающая высвобождение хлорамфеникола в месте имплантации. Были проведены исследования физико-химических свойств и кинетики высвобождения лекарства в среду фосфатно-солевого буфера. Продемонстрирована эффективность такого способа модифицирования поверхности имплантатов [2].

В данной работе представлены результаты тестирования антибактериальных свойств полученных образцов. Произведен анализ статической и динамической антибактериальной активности в отношении как грамм-положительных, так и грамм-отрицательных бактерий (рис. 1).

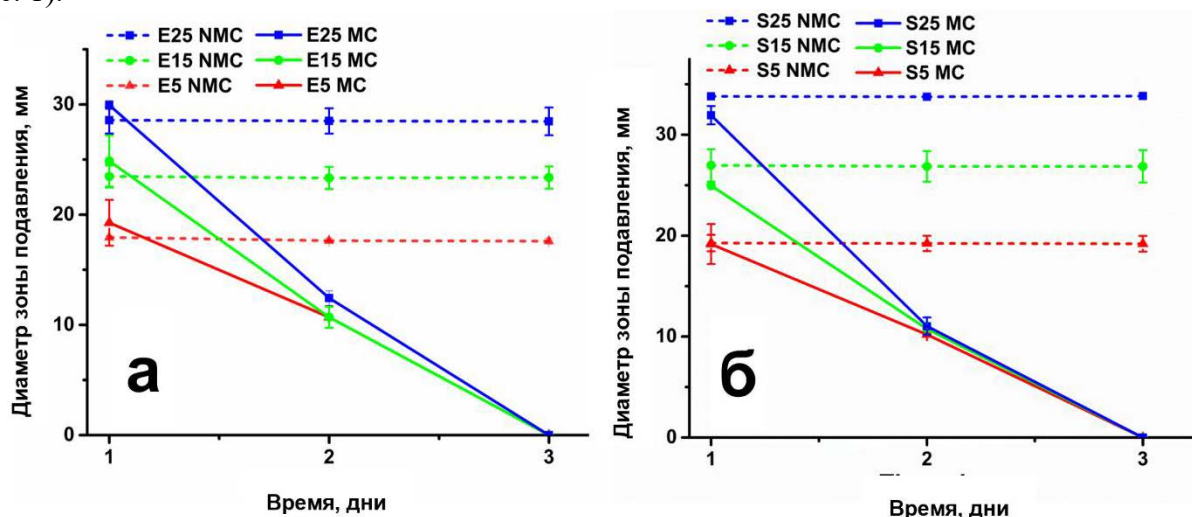


Рисунок 1 – Динамика диаметров зон ингибирования роста *E. coli* (а) и *S. aureus* (б) в процессе эксперимента: традиционный дискодиффузионный метод «NMC» – пунктирные линии, модель инфильтрации «MC» – сплошные линии, необработанные образцы – образцы, содержащие 5 % хлорамфеникола – красные линии, образцы с 15 % хлорамфеникола – зеленые линии, образцы с 25 % хлорамфеникола – синие линии

В статическом режиме (без смены среды) покрытия сохраняют антибактериальную активность до одного месяца. В динамическом режиме (со сменой среды), имитирующем инфильтрацию биологических жидкостей, наблюдается линейное снижение активности в течение трех дней. Эксперимент выполнялся согласно методу, предложенному нами ранее и

протестированному на объектах, представляющих собой полимерных скаффолды на основе биodeградируемого полимера, также содержащих в составе хлорамфеникол [3, 4]. В этих работах особое внимание было уделено изменениям, происходящим в первые сутки эксперимента. Результаты измерения диаметров зон подавления бактерий в этот период для образцов титановых имплантатов с нанесенным биоактивным покрытиями представлены на рисунке 2.

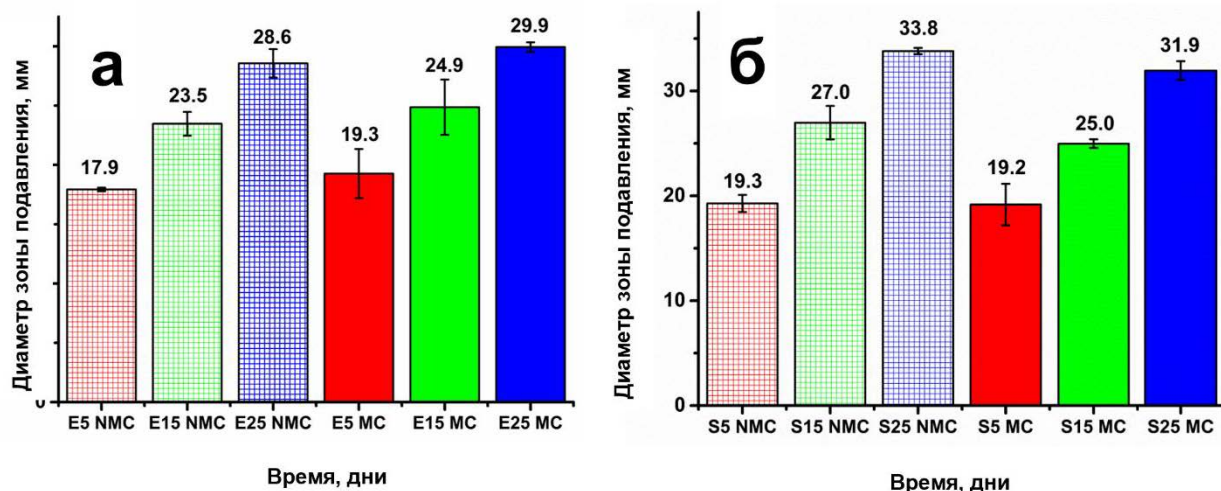


Рисунок 2 – Динамика диаметров зон ингибирования роста *E. coli* (а) и *S. aureus* (б) в первый день эксперимента: традиционный дискодиффузионный метод «NMC» – клетчатые столбцы, модель инфильтрации «MC» – сплошные столбцы, образцы, содержащие 5 % хлорамфеникола – красные столбцы, образцы с 15 % хлорамфеникола – зеленые столбцы, образцы с 25 % хлорамфеникола – синие столбцы

Как видно из рисунка 2, несмотря на одинаковую динамику в течение последующих дней эксперимента, в первые сутки большей антибактериальной активностью обладают образцы с большим содержанием хлорамфеникола. По результатам комплекса исследований было показано, что оптимальным составом является раствор для пропитки с 15 % мас. хлорамфеникола.

Работа выполнена в рамках в рамках проекта РФФИ и Национального научного фонда Болгарии, № 20-53-18003 Болг_а 2020, № ТПУ:0.0011.РФФИЗ.2021.

Литература

1. Медетова Г. М. // VIII Международная научно-практическая конференция молодых ученых: биофизиков, биотехнологов, молекулярных биологов и вирусологов. 2021. С. 37.
2. Ковтунов М. А., Ракина А. А. // Перспективы развития фундаментальных наук: сборник научных трудов XVI Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, г. Томск, 23–26 апреля 2019 г. Т. 2: Химия. Томск: Изд-во ТПУ, 2019. Т. 2. С. 111.
3. Болтовская А. В., Федоришин Д. А., Волохова А. А. // Перспективы развития фундаментальных наук: сборник научных трудов XVIII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, г. Томск, 27–30 апреля 2021 г. Т. 4: Биология и фундаментальная медицина. Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2021. Т. 4. С. 10.
4. Volokhova A. A., Fedorishin D. A., Khvastunova A. O., Spiridonova T. I., Kozelskaya A. I., Kzhyshkowska Ju., Tverdokhlebov S. I., Kurzina I. // *Polymers*. 2022. V. 14. No. 3. P. 373.

РАДИОЛИЗ СМОЛИСТЫХ КОМПОНЕНТОВ НЕФТИ НУРЛАТСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯА. Л. Нейфельд¹, Ю. В. Савиных¹, В. М. Орловский²¹Институт химии нефти СО РАН, Россия, Томск²Институт сильноточной электроники СО РАН, Россия, Томск**RADIOLYSIS OF RESIN COMPONENTS OF NURLAT OIL FIELD**A. L. Neyfel'd¹, Yu. V. Savinykh¹, V. M. Orlovsky²¹IPC SB RAS, Russia, Tomsk²IHCE SB RAS, Russia, Tomsk

e-mail: artyomt397@mail.ru

Облучение электронами как метод доставки энергии к молекуле-мишени обеспечивает поглощение большей части энергии электронной структурой молекулы. Это приводит к эффективному образованию реакционных частиц, способных инициировать химические реакции [1]. Многочисленные работы по воздействию пучка электронов на углеводороды (УВ) нефти показывают, что образующиеся при радиоллизе УВ продукты можно разбить на три основные группы: продукты разрушения или деструкции с молекулярной массой меньше исходного УВ; продукты изомеризации и соединения с более высокой молекулярной массой. Так, при высоком содержании ароматических УВ в нефти её вязкость возрастает вследствие рекомбинации макрорадикалов ароматических колец и образования полифениленов. При высоком содержании парафиновых УВ воздействие электронного пучка приводит к уменьшению вязкости нефти вследствие деструкции алкильных цепей [2]. Сравнение результатов радиационно-термического крекинга битумных образцов [3] с такими методами, как термический, термokatалитический и озонотермический крекинг, показало, что радиация обеспечивает более высокий выход масляных фракций. Электронно-лучевое облучение рассматривалось как способ частичного повышения качества высоковязких нефтей [4, 5]. Авторы этих работ провели моделирование методом Монте-Карло процесса электронно-лучевой обработки нефти электронным лучом многофазных и однофазных углеводородов при разных температурах. Было показано, что степень деструкция УВ под действием электронного пучка в зависимости от температуры носит нелинейный характер. В работе [6] показано, что электронно-индуцированный термический крекинг высокоасфальтовых нефтей приводит к получению образцов с более низкой вязкостью, чем в случаях термического крекинга. Для выбора оптимальных условий было исследовано влияние температуры на производительность радиационно-термического крекинга [7]. Показано, что эффективное воздействие электронного пучка на тяжелые деасфальтизированные нефти начинается при температуре более 120 °С.

Исследование воздействия пучка электронов проводилось, в основном, на нефтях и нефтепродуктах. Нет достаточных данных о воздействии пучка электронов на отдельные компоненты нефти. Воздействие пучка электронов на высокомолекулярные соединения нефти – смолы и асфальтены практически не изучено.

Цель этой работы – определить эффекты воздействия пучка электронов на смолы Нурлатской нефти в атмосфере различных газов.

В качестве источника электронного пучка для обработки углеводородов использовали импульсный сильноточный электронный ускоритель «Астра» [8]. Параметры ускорителя: кинетическая энергия электронов 90 кэВ, плотность тока пучка 65А/см², энергия в пучке 0,2 Дж за импульс, длительность импульса выведенного тока 2 нс (на полувысоте), частота следования импульсов 5 имп./сек. Исследуемый образец облучали в кювете из нержавеющей стали с внутренним диаметром 40 мм и глубиной 15 мм. Облучение образцов проводили при 150 °С в течение 15 минут при стандартной дозе в 7,56 кГр в атмосфере воздуха, аргона, водорода, пропан-бутана.

Групповой состав образцов после воздействия пучка электронов на смолы Нурлатской нефти определяли градиентной жидкостной хроматографией на силикагеле [9]. Образцы анализировались на содержание парафино-нафтеновых, ароматических углеводородов, смол и асфальтенов. Анализ образцов проводился на хроматографе «Градиент», производства БашНИИ НП. Полученные результаты приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Групповой состав образцов после воздействия пучка электронов на смолы Нурлатской нефти в атмосфере различных газов

Образец в атмосфере:	Парафино-нафтеновые УВ	Ароматические УВ	Смолы	Асфальтены	Асфальтены/Смолы
Исходный	3,7	20,2	27,1	49,1	1,8
Воздух	6,9	21,1	32,2	39,8	1,2
Аргон	6,0	20,6	29,0	44,5	1,5
Водород	2,0	17,9	24,2	55,9	2,3
Пропан-бутан	10,2	18,1	35,7	36,1	1,0

Полученные результаты показывают, что максимальное образование асфальтенов происходит при действии пучка электронов на смолы в атмосфере водорода. В атмосфере воздуха, аргона и пропан-бутановой смеси образуется меньшее количество асфальтенов, по сравнению с контрольным опытом (нагрев смол без воздействия электронного пучка). Исследование асфальтенов методами рентгенофазного и термогравиметрического анализа позволит установить различие их структурных характеристик в зависимости от атмосферы проведения процесса.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации. (Регистрационный номер 121031500046-7).

Литература

1. Zaykin Y. A., Zaykina R. F., Mirkin G. V. // Radiation Physics and Chemistry. 2003. V. 67. No. 3–4. P. 305.
2. Savinykh Yu. V., Orlovskii V. M., Loskutova Yu. V. // Russian Physics Journal. 2016. V. 58. No. 9/3. P. 131.
3. Zaykin Y. A., Zaykina R. F. // Radiation Physics and Chemistry. 2004. V. 71. No. 1–2. P. 471.
4. Yang D., Kim J., Silva P. // SPE Latin American and Caribbean Petroleum Engineering Conference. Cartagena de Indias. Colombia. 2009. 127569.
5. Yang D., Kim J., Silva P. // SPE Annual Technical Conference and Exhibition. Florence, Italy. 2010. SPE 137834.
6. Alfi M., Silva P., Barrufet M. // SPE Latin American and Caribbean Petroleum Engineering Conference. Mexico City, Mexico. 2012. SPE 157876.
7. Masoud A., Da Silva P. F., Barrufet M. A., Moreira R. G. // SPE Heavy Oil Conference. Alberta, Canada, 2012. SPE 157882.
8. Gubanov V. P., Korovin S. D., Kuvshinov V. A., Orlovskij V. M., Savinykh Yu. V., Stepchenko A. S., Tarasenko V. F. // Instruments and Experimental Techniques. 1998. V. 41. No. 3. P. 368.
9. Соколова В. А., Колбин М. А. Жидкостная хроматография нефтепродуктов. Москва: Химия, 1984. 136 с.

НОВЫЕ ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ УГЛЕВОДОРОДНЫХ СИСТЕМ

М. М. Долomatова^{1,2}, Н. Х. Паймурзина¹, К. Ф. Латыпов², Р. С. Манапов¹, Д. Ю. Ермаков²
¹Уфимский государственный нефтяной технический университет, Россия, Уфа
²Уфимский университет науки и технологий, Россия, Уфа

NEW OPTICAL METHODS FOR STUDYING THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF HYDROCARBON SYSTEMS

M. M. Dolomatova^{1,2}, N. Kh. Paymurzina¹, K. F. Latypov², R. S. Manapov¹, D. Yu. Ermakov²
¹USPTU, Russia, Ufa
²University of Science and Technology, Russia, Ufa
 e-mail: dolomatovamm@yandex.ru

На нефтехимических и нефтеперерабатывающих предприятиях актуальна задача экспрессного определения и прогноза свойств, а также контроля качества нефтяного сырья и нефтепродуктов в системах автоматического контроля производства.

В исследованиях, выполненных в последние десятилетия, (Х. Дж. Тадема, К. Ван-Нес, Х. А. Ван-Вестен, М. Норрис, Н. Коггесхал, И. Л. Мархасин, З. Ф. Кузьмина, М. Ю. Долomatов и др.) были обнаружены закономерности связи физико-химических свойств (ФХС) с оптическими характеристиками углеводородного сырья: показателем преломления, коэффициентом поглощения, цветовыми характеристиками и др. [1]. В работах, проводимых М. Ю. Долomatовым сформулировано новое направления в исследовании многокомпонентных систем электронная феноменологическая спектроскопия (ЭФС) [2]. Вещество в этом подходе изучается как единое целое, без разделения его спектра на характеристические частоты и длины волн отдельных функциональных групп или компонентов системы. Интегральные характеристики поглощения, отражения и люминесценции, так называемые оптические дескрипторы, дают возможность определения совокупности свойств, включая ФХС углеводородных систем, а также характеристики их электронного строения.

В этой связи необходим поиск закономерностей, основанных на взаимосвязи ФХС с интегральными оптическими характеристиками (спектроскопическими и рефрактометрическими дескрипторами). На рисунке 1 приведены отдельные дескрипторы, на рисунке 2 – возможное использование этих характеристик для контроля качества продукции НПЗ.

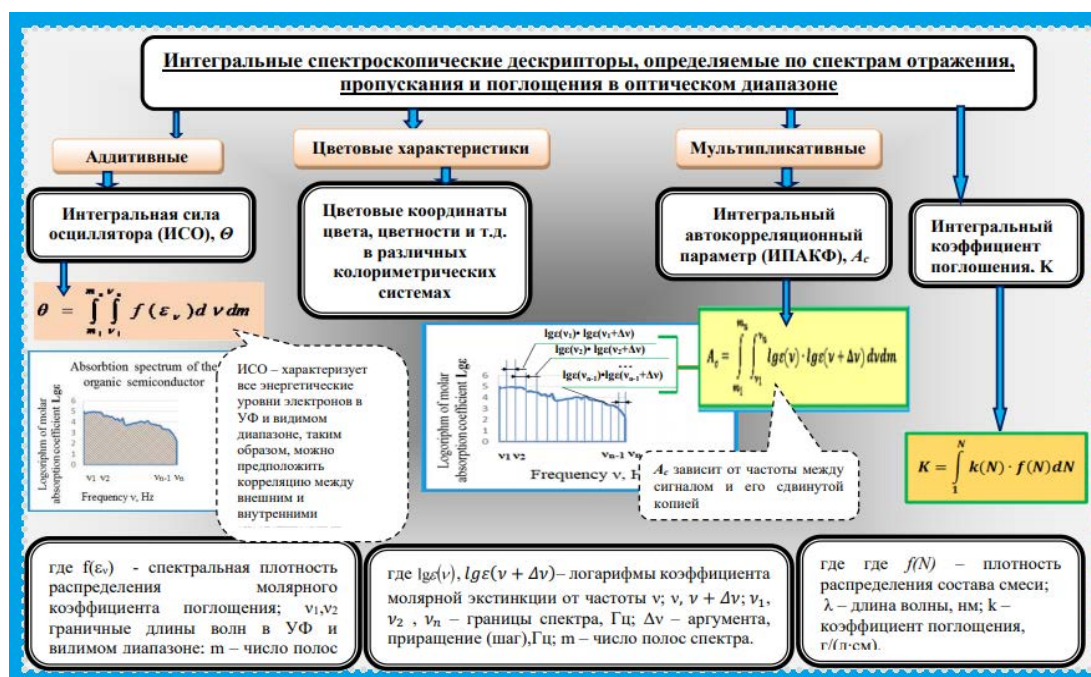


Рисунок 1 – Интегральные спектральные дескрипторы

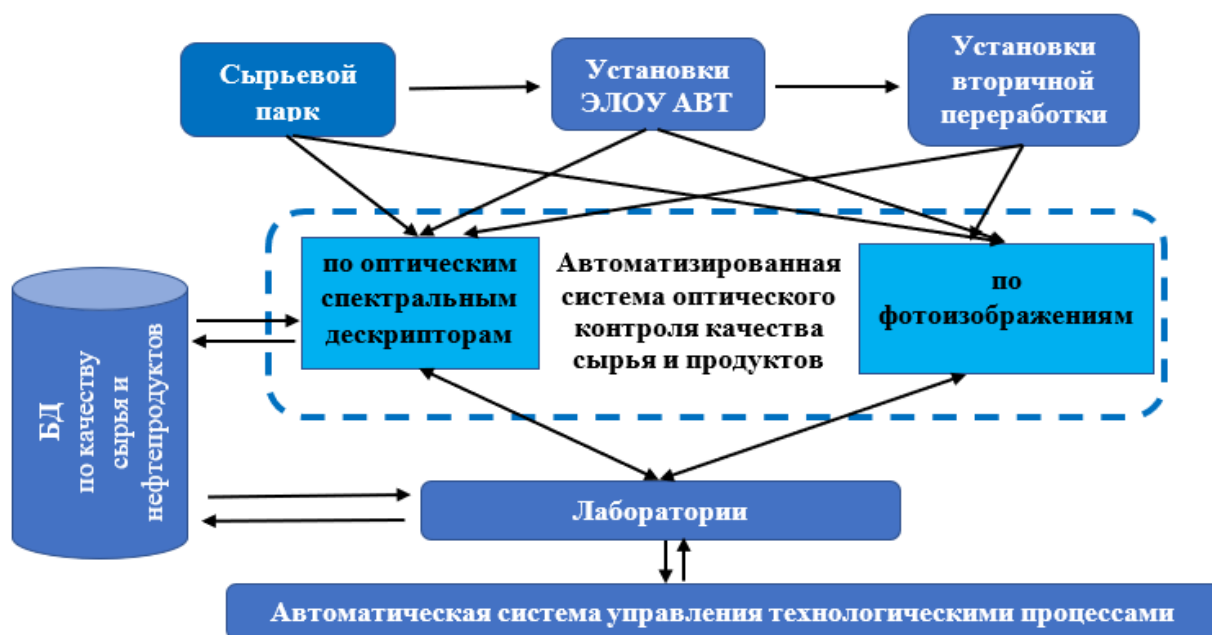


Рисунок 2 – Оптический контроль качества сырья и нефтепродуктов на НПЗ в системе АСУ ТП

Установленные закономерности связи ФХС и оптических дескрипторов могут быть использованы для контроля технологических процессов нефтехимпереработки, а также в проектировании при выполнении инженерных расчетов. Кроме того, на базе таких взаимосвязей возможны разработки экспрессных аналитических методик, которые позволят за короткое время определять совокупность ФХС сырья и продуктов переработки. Нами показана эффективность использования в качестве дескрипторов автокорреляционные и аддитивные интегральные характеристики спектра, определенные в области широкого сигнала поглощения в УФ- или видимой области.

Кроме практических приложений возможно фундаментальное исследование групповых компонентов нефти. Так, с помощью интегральных дескрипторов были подтверждены высокие сродства к электрону и низкие потенциалы ионизации в нефтяных полициклических фрагментах нефтяных смол и асфальтенов [3].

Литература

1. Долوماتов М. Ю., Ковалева Э. А., Латыпов К. Ф., Долوماتова М. М., Ярмухаметова Г. У., Паймурзина Н. Х. // Бутлеровские сообщения. 2019. Т. 57. № 1. С. 1.
2. Долوماتов М. Ю., Ковалева Э. А., Латыпов К. Ф. Электронная феноменологическая спектроскопия и ее применение в исследовании сложных веществ в технологии, химии, нанофизике и медицине: монография. Ч. 1. Электронная феноменологическая спектроскопия в исследовании свойств и структуры молекул и наночастиц. Уфа: РИЦ БашГУ, 2019. 324 с.
3. Долوماتов М. Ю., Шуткова С. А., Бахтизин Р. З., Долوماتова М. М., Латыпов К. Ф., Гильманшина К. А., Бадретдинов Б. Р. // Нефтехимия. 2020. Т. 60. № 1. С. 20.

**ПЕРВЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛЬНЫХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ ПРОЦЕССОВ БИОДЕГРАДАЦИИ ОБ
ДОННЫХ ОСАДКОВ (МЫС ГОРЕВОЙ УТЕС, ОЗЕРО БАЙКАЛ)**

Е. А. Костырева¹, В. А. Каширцев¹, О. Н. Павлова², И. С. Сотнич¹, Н. П. Шевченко¹

¹Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН, Россия, Новосибирск

²Лимнологический институт СО РАН, Россия, Иркутск

**THE FIRST RESULTS OF MODEL BIODEGRADATION EXPERIMENTS ON BOTTOM SEDIMENTS
ORGANIC MATTER**

(CAPE GOREVOY UTES, LAKE BAIKAL)

E. A. Kostyreva¹, V. A. Kashircev¹, O. N. Pavlova², I. S. Sotnich¹, N. P. Shevchenko¹

¹IPGG SB RAS, Russia, Novosibirsk

²LIN SB RAS, Russia, Irkutsk

e-mail: kostyreva@ippg.sbras.ru

Нефтепроявление у мыса Горевой Утес озера Байкал было впервые обнаружено и опробовано летом 2005 года [1–4 и др.]. Для понимания анаэробных процессов биodeградации нефти, происходящих в донных осадках исследуемого района, в Лимнологическом институте СО РАН были поставлены модельные эксперименты по культивированию микробных сообществ в бескислородных условиях (газовая фаза $H_2:CO_2 = 80:20$ и $N_2:CO_2 = 80:20$) на минеральной среде (глинистые осадки с интервалов 0,3–0,6 м и 2,5–3,0 м), где в качестве дополнительного источника углерода была добавлена сборная проба нефти из трубы Ангарского нефтеперерабатывающего завода (АНПЗ). Задача настоящего исследования – провести сравнительный анализ состава битумоидов нативных осадков, нефти и экспериментальных проб комплексом геохимических методов (экстракция, колоночная хроматография, газожидкостная хроматография и хромато-масс-спектрометрия) по методике, принятой в лаборатории геохимии нефти и газа ИНГГ СО РАН.

Высокий выход хлороформенного экстракта ($b_{xл}$ до 3,8 % на породу), их групповой состав ($УВ \geq 75,5$ %, $Me-NnУВ/Nn-AgУВ > 1,1$, асфальтенов $< 1,5$ % на $b_{xл}$) и повышенный индекс продуктивности (0,4–0,5) подтверждают нефтенасыщение нативных осадков. На масс-хроматограмме по общему ионному току (ГИС) насыщенной фракции битумоидов нативного осадка из интервала 0,3–0,6 м фиксируется «нафтенный горб», доминирование в низкомолекулярной области изопреноидов (П и Ф), а в высокомолекулярной – гопанов, что свидетельствует о процессах биodeградации (рис. 1А). В $b_{xл}$ из нижезалегающего интервала отмечается одномодальное распределение нормальных алканов, с максимальным содержанием $n-C_{29}$ - $n-C_{31}$ и повышенные значения параметров $П/n-C_{17} = 8$ и $Ф/n-C_{18} = 4$ (рис. 1Б). Анализ распределения в осадках стеранов (концентрация C_{29} до 59 % от Σ стеранов C_{29} - C_{30} , значения отношения $C_{29}/C_{27} > 2$) и трицикланов (содержание трицикланов ≤ 12 % от Σ трицикланов (C_{19} - C_{35}), $ТЦИ = 2*(C_{19}-C_{20})/\Sigma(C_{23}-C_{26}) > 1,4$) указывает на континентальный генотип ОБ, в отличие от нефти, как видно из рис. 1З, где он аквагенный.

В экспериментальных образцах изменяется состав насыщенной фракции $b_{xл}$ (рис. 1В-Е). В пробе из интервала 0,3–0,6 м отмечается, как видно из рис. 1В и 1Г, идентичный добавленной нефти характер распределения нормальных алканов с максимумом на $n-C_{18}$ - $n-C_{21}$ и $П/n-C_{17} \leq 0,8$, $Ф/n-C_{18} \leq 0,6$. В нижезалегающем интервале при сохранении максимального содержания на $n-C_{29}$ - $n-C_{31}$ увеличивается концентрация n -алканов в низкомолекулярной области с доминированием, как и в нефти $n-C_{17}$ - $n-C_{21}$ и снижение значений отношений $П/n-C_{17}$, $Ф/n-C_{18}$ в 2 раза (рис. 1В, Д). В экспериментальных пробах отмечается уменьшение отношений $П/Ф$ до 0,8, стеранов C_{29}/C_{27} до 2, а $ТЦИ$ до 1 (рис. 1Г, Д, З). Как видно, из хромато-масс-фрагментограммы (рис. 1Ж) при $m/z = 123, 191$ в насыщенной фракции всех исследованных $b_{xл}$ идентифицированы секогопаны, сесквитерпаны, что было и ранее установлено [1, 2].

Сравнительный анализ состава битумоидов в процессе модельного эксперимента показал, что основные изменения связаны с смешением двух генотипов ОБ – аквагенного (нефть) и континентального (хлороформенные экстракты) (см. рис. 1). Влияние на состав оказывают, по-видимому, и происходящие процессы биodeградации, что подтверждает изменение группового состава в экспериментальных пробах (уменьшение суммы УВ, как в пробах, так и в нефтяной пленке до 56 % и 75 % соответственно).

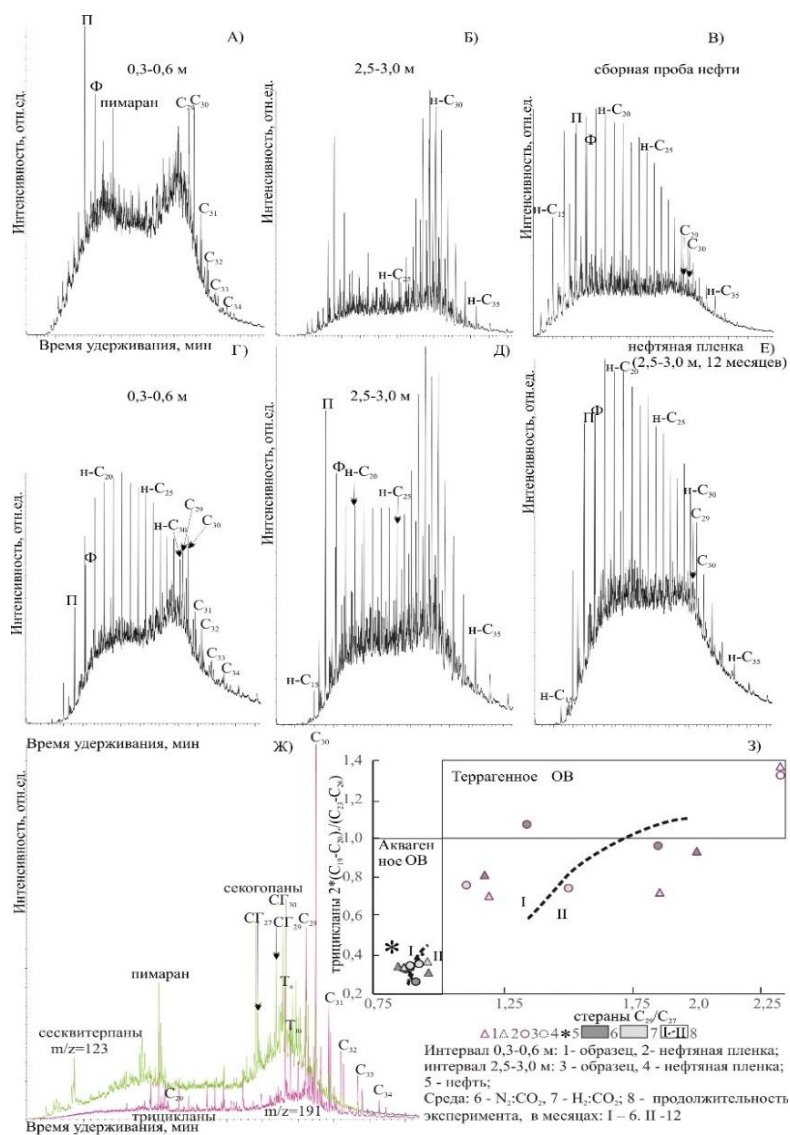


Рисунок 1 – Хроматограммы по общему ионному току насыщенной фракции: хлороформенных экстрактов ($b_{\text{ХЛ}}$) нативных осадков (А, Б), нефти (В), экспериментальных проб ($b_{\text{ХЛ}}$ – Г, Д; нефтяной пленки – Е); типовая хромото-масс-фрагментограмма терпанов (Ж) и зависимость трицикланового индекса от стеранового (З)

Работа выполнена по программе фундаментальных научных исследований государственных академий наук № FWZZ-2022-0011 и 0279-2021-0006.

Литература

1. Каширцев В. А., Конторович А. Э., Москвин В. И., Данилова В. П., Меленевский В. Н. // Нефтехимия. 2006. Т. 46. № 4. С. 1.
2. Конторович А. Э., Каширцев В. А., Москвин В. И., Бурштейн Л. М., Земская Т. И., Калмычков Г. В., Костырева Е. А., Хлыстов О. М. // Геология и геофизика. 2007. Т. 48. № 12. С. 1346.
3. Павлова О. Н., Изосимова О. Н., Горшков А. Г., Новикова А. С., Букин С. В., Иванов В. Г., Хлыстов О. М., Земская Т. И. // Геология и геофизика. 2020. Т. 61. № 9. С. 1231.
4. Хлыстов О. М., Горшков А. Г., Егоров А. В., Земская Т. И., Гранин Н. Г., Калмычков Г. В., Воробьева С. С., Павлова О. Н., Якуп М. А., Макаров М. М., Москвин В. И., Грачев М. А. // Доклады Академии наук. 2007. Т. 414. № 5. С. 656.

**ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ УЗКИХ ФРАКЦИЙ БИОНЕФТИ В КАЧЕСТВЕ КОМПОНЕНТА
БИОДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА**

*Л. Р. Галикеева, Е. Ю. Сердюкова, Ю. В. Кожевникова
РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина, Россия, Москва*

**FEATURES OF THE APPLICATION OF NARROW FRACTIONS OF BIO-OIL IN A QUALITATIVE
COMPONENT OF BIODIESEL FUEL**

*L. R. Galikeeva, E. Yu. Serdyukova, Yu. V. Kozhevnikova
Gubkin University, Russia, Moscow
e-mail: galikeeva56@mail.ru*

Последние несколько лет характеризуются активным вовлечением альтернативных источников сырья в топливную промышленность. Основным источником возобновляемого углеводородного сырья в данном контексте выступает растительная биомасса, которая позволяет значительно снизить углеродный след при производстве и применении товарных нефтепродуктов. Для каждой страны характерно свое растительное сырье, рассматривая создаваемый рынок возобновляемого сырья Российской Федерации, следует отметить отходы деревообработки и деревопереработки в виду их широкого распространения.

В качестве технологии вовлечения растительного сырья в нефтеперерабатывающий комплекс исследователями кафедры технологии переработки нефти был выбран процесс медленного пиролиза растительного сырья. Необходимо подчеркнуть, что данная технология позволяет снизить экологическую нагрузку путем утилизации биомассы, представленной в виде отходов различных производств. В процессе пиролиза получают продукты различного агрегатного состояния – газ, твердый углистый остаток и жидкость, которую принято называть в альтернативной энергетике бионефтью.

Исследования группового химического состава показали, что бионефть представляет собой широкий спектр химических соединений, относящихся к различным группам: карбонильные соединения (низкомолекулярные предельные и непредельные кетоны), карбоновые кислоты, арены (от бензола до антрацена), сложные эфиры. Продукты дистилляции бионефти характеризуются широким разнообразием гетероатомных соединений таких как фуран, фурфурол, фенол и их производные [1].

Из жидкого биопродукта возможно выделение топливных фракций стандартного интервала температур: бензиновой, керосиновой, дизельной. При помощи хромато-масс-спектрометрии удалось идентифицировать преобладание фурфурола (> 9 %) в бензиновой фракции, а также ксилолов (4,8 %), фенола (> 2 %) и его производных (суммарно > 11 %), бензофурана и его метил- и диметилпроизводных. В фракции 240–350 °С присутствуют моно- и дизамещённые производные фенола (> 20 %) и бензофурана (> 5 %), крезолы (~ 9 %), а также нафталин и его моно-, ди-, триалкилпроизводные [2].

Результаты проведенных научных испытаний в области приготовления смесевых биотоплив показали, что введение фракций растительного происхождения к нефтяным топливам положительно сказывается на их низкотемпературных свойствах. В таблице 1 представлены физико-химические свойства фракции бионефти 180–240 °С и полученных компаундированием с дизельным топливом ДТ-3-К5 класс 1 дизельных смесей. Откуда видно, что введением биокомпонента в количестве 5 % мас. к нефтяному топливу удалось снизить температуру его застывания на 2 °С, предельную температуру фильтруемости на 4 °С и температуру помутнения на 2 °С. Исследования других свойств полученных биокомпаундов показали возможность вовлечения биокомпонента до 15 % мас., с сохранением свойств в рамках межгосударственного стандарта на смеси биодизельного топлива [3].

Вовлечение в качестве присадок к дизельному топливу индивидуальных компонентов или групп соединений, выделенных из жидкого продукта пиролиза растительного сырья, может дать большую депрессию температуры застывания. Изучение химического состава узких биофракций и низкотемпературных свойств полученных смесевых топлив позволит выявить соединения растительного происхождения, которые могут использоваться в качестве альтернативы современным депрессорным присадкам. Альтернативная технология производства биопродуктов позволит эффективно использовать растительное сырье для

расширения сырьевой базы малотонажной химии и получения экологически нейтральных присадок.

Таблица 1 – Физико-химические свойства дизельных смесей

Показатель	Фр. 180-240 °С	ДТ-3-К5 класс 1	Смесь 1:99	Смесь 3:97	Смесь 5:95	Смесь 10:90	Смесь 15:85
Плотность при 20 °С, кг/м ³	999	818	820	824	827	831	838
Цетановый индекс		50	50	50	48	48	47
Содержание серы, ppm	-	10	8	7	6	5	4
Фракционный состав, % об.:							
— н.к.	184	195	195	198	196	197	199
— 10	196	205	205	206	205	207	208
— 20	208	215	215	217	215	216	219
— 30	215	225	225	224	227	229	233
— 40	223	233	233	237	238	241	242
— 50	231	242	242	243	244	247	249
— 60	237	250	250	251	255	257	256
— 70	245	259	259	260	261	263	265
— 80	252	263	263	265	263	268	272
— 90	259	294	294	297	296	301	306
Предельная температура фильтруемости, °С		-20	-20	-22	-24	-25	-26
Температура помутнения, °С		-19	-19	-20	-21	-23	-24
Температура застывания, °С	-35	-30	-30	-31	-32	-32	-33
Коррозия медной пластинки (3 ч при 50 °С)		Класс 1					

Литература

1. Сердюкова Е. Ю., Кожевникова Ю. В., Махмудова А. Э., Зверев Е. С. // Труды Российского государственного университета нефти и газа имени И. М. Губкина. 2021. № 2(303). С. 95.
2. Чернышева Е. А., Кожевникова Ю. В., Сердюкова Е. Ю., Столоногова Т. И. // Технологии нефти и газа. 2020. № 5(130). С. 11.
3. ГОСТ 33131-2014. Смесей биодизельного топлива (В6-В20). Технические требования. Введен 01.07.2016. Стандартинформ, 2019. 4 с.

**СНИЖЕНИЕ СКОРОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ АСФАЛЬТЕНО-СМОЛО-ПАРАФИНОВЫХ
ОБРАЗОВАНИЙ (АСПО) ИМПУЛЬСНЫМ ПЛАЗМЕННЫМ ЭЛЕКТРОГИДРАВЛИЧЕСКИМ
РАЗРЯДОМ**

В. В. Лыков, Л. Ш. Махмудова, Х. Ш. Лаиева
ГГНТУ им. акад. М.Д. Миллионщикова, Россия, Грозный

**REDUCTION OF THE RATE OF ASPHALTENE-RESIN-PARAFFIN DEPOSITS BY PULSED ARC
ELECTROHYDRAULIC DISCHARGE**

V. V. Lykov, L. Sh. Makhmudova, H. Sh. Laieva
MGSOTU, Russia, Grozny
e-mail: vadim011313@mail.ru

Образование АСПО на стенках трубопроводов и резервуарах является классической проблемой в нефтедобыче и транспортировке нефти. В основе АСПО является процесс кристаллизации парафинов, который образует в процессе кристаллизации сплошную кристаллическую решетку, при этом адгезионные свойства парафина усиливаются во много раз, и его способность накапливаться на твердой поверхности также увеличивается. Влияние асфальтенов и смол на отложения (кристаллизацию) парафинов на стенках оборудования носят противоположный характер. Асфальтены препятствуют образованию сплошной решетки парафинов. Смолы наоборот способствуют образованию ленточных парафиновых кристаллов и их осаждению на стенках трубы [1].

Скорость осаждения парафинов описывается формулой Фика [2]:

$$\frac{dm_m}{dt} = \rho_d D_m A \frac{dC}{dr}$$

где m_m – масса осажденных парафинов, ρ_d – плотность твердых парафинов, D_m – коэффициент диффузии жидких парафинов в нефти, A – площадь поверхности, на которой происходит парафиноотложение, C – концентрация парафинов в растворе (фракция объема), r – радиальная координата.

Чем меньше парафинов, тем ниже скорость их осаждения на стенке. В скорости отложений активную роль играют асфальтены. При повышении концентраций асфальтенов от 0 до 0,3 % скорость осаждения парафинов растет от 7 до 11 г/кв.м·час. С увеличением концентрации асфальтенов от 0,3 до 1,0 % скорость осаждения парафинов падает от 11 до 6 г/кв.м·час [2].

Среди физических методов воздействия на реологические свойства нефтепродуктов особое место занимает импульсное плазменное воздействие (ИПВ) электрогидравлическим ударом, возникающим при электрическом разряде в жидкости инициирующего мощные акустические ударные волны амплитудой свыше 1000 атмосфер – электрогидравлический эффект [3]. ИПВ методы воздействия на нефти имеют самую высокую энергоэффективность, по сравнению с другими физическими методами [4].

Под воздействием ударных волн большой интенсивности нарушаются С-С связи в молекулах парафина, вследствие чего происходит изменение физико-химического состава [5]. Результатом разрушения молекулярных связей при ИПВ является распад и рассеяние высокомолекулярных парафиновых соединений. Чем больше больших высокомолекулярных соединений (содержание парафинов) и чем они крупнее, тем больший эффект от ИПВ на нефть.

Исследование ИПВ на сырую нефть участка Гойт-Корт Октябрьского месторождения Чеченской республики осуществлялось в реакторе высокого давления, в котором создавался высоковольтный электрический разряд генератором высоковольтных импульсов. Амплитуда импульса составляла 25 кВ, длительность около 10 мкс, энергия одиночного импульса от 100 до 800 Дж. Количество импульсов, амплитуда и энергия импульсов варьировались. Содержание воды в нефти составляло < 1 %, температура застывания +17 °С. Измерение содержания асфальтенов, смол и парафинов производилось по ГОСТ 11858-66.

В таблице 1 представлены результаты измерений содержания асфальтенов, смол и парафинов (АСП) до и после воздействия.

Таблица 1 – Изменение группового состава нефти Гойт-Корт Октябрьского месторождения Чеченской республики при ИПВ

Наименование	Содержание АСП без воздействия %	Содержание АСП после ИПВ %	Изменение содержания АСП %
Асфальтены	0,5	0,7	+40,0
Смолы	1,7	1,8	+5,9
Парафины	11,5	6,1	-47

В результате ИПВ на нефть произошло изменение группового состава нефти: содержание парафинов уменьшилось почти в 2 раза на 47 %, содержание асфальтенов увеличилось на 40 %, содержание смол увеличилось незначительно на 5,9.

Ранее снижение концентрации парафинов (-19 %), с одновременным увеличением концентрации смол (+5,4 %) и асфальтенов (+27 %) при ИПВ на нефть Радаевского месторождения авторы наблюдали в [6].

Согласно формуле Фика (1) скорость отложения парафинов пропорциональна его концентрации [2]. Уменьшение содержания парафинов в два раза пропорционально уменьшает скорость образования АСПО тоже в два раза [5]. Можно ожидать еще большее уменьшение скорости образования АСПО, поскольку происходит увеличение содержания асфальтенов, препятствующих образованию АСПО, на 40 %, в то время как содержание смол, способствующих образованию АСПО, увеличилось только на 5,9 % [4].

Снижение скорости образования АСПО увеличивает межремонтное время очистки трубопроводов от АСПО и уменьшит дозировку ингибиторов.

Работа выполнена при поддержке Фонда Содействия Инновациям (Грант 3771ГС1/6312/006310).

Литература

1. Горбаченко В. С. Демяненко Н. А. // Вестник ГГТУ им. П. О. Сухого. 2016. № 3. С. 17.
2. Шахворостов А. В. Гидрофобно-модифицированные полимерные присадки для ингибирования парафиноотложения и снижения температуры потери текучести нефти: дис. ... доктора философии. Республика Казахстан, Алматы, 2019. 114 с.
3. Юткин Л. А. Электрогидравлический эффект и его применение в промышленности. Ленинград: Машиностроение, 1986. 254 с.
4. Сунагатуллин Р. З., Кутуков С. Е., Гольянов А. Н., Четверткова О. В., Зверев Ф. С. // Нефтяное хозяйство. 2021. № 1. С. 92.
5. Промтов М. А., Авсеев А. С. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2007. № 6. С. 22.
6. Иконников Ю. А., Должанский С. К., Лыков В. В., Попов Д. С., Насветникова А. А. // Нефть. Газ. Новации. 2017. № 12. С. 6.

ХИМИЯ ВЫСОКИХ ЭНЕРГИЙ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЙ СПОСОБ ОЧИСТКИ ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ ОТ ЛАУРИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ

Т. А. Тамбовцева, Е. С. Бобкова
РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина, Россия, Москва

HIGH-ENERGY CHEMISTRY AS A PROMISING WAY TO PURIFY WATER OBJECTS FROM SODIUM LAURYL SULFATE

T. A. Tambovtseva, E. S. Bobkova
Gubkin University, Russia, Moscow
e-mail: tanya.096@mail.ru

Вопрос антропогенного загрязнения планеты волнует ученых на протяжении многих лет. Создавая новые технологические продукты, человек мало задумывается о безопасной утилизации таких веществ, которые накапливаясь вызывают необратимое отравление биосистем планеты и влияют на здоровье человека.

Одним из таких антропогенных загрязнителей является лаурилсульфат натрия (ЛСН, SLS) – анионоактивное поверхностно-активное вещество (ПАВ), нашедшее широкое распространение в промышленности. Химическая формула ЛСН представлена на рисунке 1.

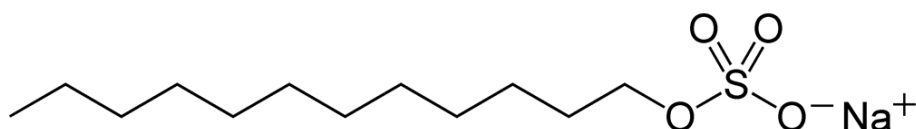


Рисунок 1 – Строение лаурилсульфата натрия

ЛСН входит в состав многих моющих средств, зубных паст, шампуней [1], а в нефтегазовой промышленности его добавляют в растворы для увеличения нефтеотдачи пласта, смазочно-охлаждающие жидкости и буровые растворы [2]. Такое широкое распространение ЛСН получил благодаря его обширным свойствам, так, он может работать в качестве диспергатора, эмульгатора, моющего агента и пенообразователя.

SLS относят к наиболее опасным веществам по степени токсического воздействия на экосистемы планеты. Поскольку данное вещество не является биоразлагаемым, накапливаясь, оно вызывает загрязнение различных природных систем (сточных вод, рек, почв), тем самым пагубно влияя на жизнеспособность и плодовитость микроорганизмов, находящихся в этих биосистемах [3].

Несмотря на большое распространение, широкомасштабная технология очистки биологических объектов от ЛСН до сих пор не внедрена. На данный момент активно разрабатываются методы очистки с применением плазмы электрических разрядов, таких как диэлектрический барьерный разряд (ДБР), тлеющий разряд и др. Привлекательность данных технологий состоит в том, что для их реализации не требуется дополнительных реагентов, таких как пероксид водорода или озон, поскольку они образуются в процессе реакции. Основными продуктами разложения ЛСН с помощью химии высоких энергий служат альдегиды, карбоновые кислоты и углекислый газ.

Наиболее простой в исполнении считается схема деструкции SLS-молекул в разряде постоянного тока с применением плазменно-растворной системы, в которой разряд образуется между металлическим анодом и жидким катодом [4]. Схема установки представлена на рисунке 2.

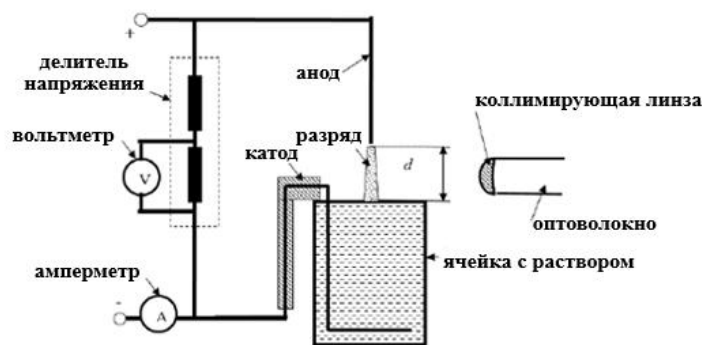


Рисунок 2 – Схема экспериментальной установки

Степень разрушения ЛСН при применении плазменно-растворной системы составляет порядка 93 % при времени контакта – 10 минут. Изменение начальных параметров (тока разряда, концентрации ЛСН) приводит к изменению степени деструкции ПАВ. Так, увеличение тока разряда ведет к увеличению эффективности, а рост концентрации – к уменьшению, что вполне может быть связано с лимитирующей стадией процесса [5].

Для понимания сути протекания реакции разложения ЛСН при обработке плазмой, необходимо понять механизм деструкции данного вещества. В общем виде процесс разложения лаурилсульфата натрия можно представить в виде следующей схемы (рисунок 3):

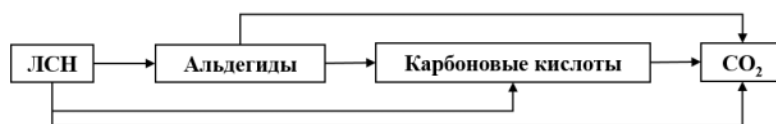


Рисунок 3 – Схема разложения ЛСН в разряде

После обработки раствора данного ПАВ в плазме тлеющего разряда в качестве продуктов деструкции обнаруживали альдегиды, карбоновые кислоты и оксиды углерода, что свидетельствует о поэтапном окислении исследуемого вещества. Именно по этой причине в продуктах разложения ЛСН присутствует набор разнообразных соединений, и в конечном итоге наименее токсичный диоксид углерода.

Понимание основ механизма разложения ЛСН под действием различных разрядов даст толчок для более глубокого понимания сути процесса и возможных рычагов воздействия на него.

Разрушение лаурилсульфата натрия с помощью химии высоких энергий является перспективным направлением для борьбы с данным антропогенным загрязнителем. Такой метод не требует дефицитных реагентов и дорогостоящего оборудования, что делает его достаточно экономичными и простыми в исполнении. Изучение механизмов деструкции ПАВ в плазмохимических процессах может помочь внедрению их в промышленность.

Литература

1. Юмагулова Ю. И., Варфоломеева С. П., Антипина С. Г. // Современные наукоемкие технологии. 2014. № 5-2. С. 232.
2. Леушева Е. Л., Николаев Н. И. // Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море. 2013. № 3. С. 16.
3. Ботяжова О. А., Смирнова К. Г. // Экология родного края: проблемы и пути их решения : материалы XIV Всероссийской научно-практической конференции с международным участием. г. Киров, 16–18 апреля 2019 г. 2019. С. 306.
4. Шутов Д. А., Иванов А. Н., Рыбкин В. В., Манукян А. С. // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. 2020. Т. 63. № 2. С. 91.
5. Шутов Д. А., Ольхова Е. О., Костылева А. Н., Бобкова Е. С. // Химия высоких энергий, 2014. Т. 48. № 5. С. 393.

ПЕРСПЕКТИВЫ ПОЛУЧЕНИЯ БИОЭТАНОЛА В ПРИСУТСТВИИ ШТАММОВ БАЗИДИАЛЬНЫХ ГРИБОВ ИЗ ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНОГО СЫРЬЯ

З. З. Джамалов

Казанский (Приволжский) федеральный университет, Россия, Казань

PROSPECTS FOR OBTAINING BIOETHANOL IN THE PRESENCE OF BASIDIAL FUNGI STRAINS FROM LIGNOCELLULOSE RAW MATERIALS

Z. Z. Djamalov

Kazan University, Russia, Kazan

e-mail: z.djamalov@mail.ru

При проведении исследований базидиальных грибов в качестве перспективных продуцентов биоэтанола из лигноцеллюлозного сырья следует учитывать ряд аспектов, таких, как скорость роста штаммов, их ферментативную активность и её зависимость от температуры, степень конверсии исходного субстрата в биоэтанол, влияние концентрации исходного субстрата и целевого продукта на жизнеспособность штаммов. Кроме этого, важными задачами являются установление динамики накопления этанола в среде на различных субстратах, и оптимизация состава питательных сред. Учитывая то, что существующие технологии производства биоэтанола являются многостадийными, важной задачей является исследование возможности прямой конверсии лигноцеллюлозного сырья в биоэтанол, минуя стадию делигнификации. Все вышеперечисленные аспекты являются основополагающими для последующей разработки технологической схемы получения биоэтанола из лигноцеллюлозного сырья [1].

В процессе работы в чистую культуру самостоятельно был выделен 61 штамм базидиальных грибов и создана библиотека штаммов с описанием их макро- и микро морфологических признаков.

На рисунке 1 изображен внешний вид колонии одного из штаммов базидиомицетов на чашке Петри, внешний вид культуры в колбе и пеллеты, достигающие размера 2–10 мм и формирующиеся у всех исследуемых штаммов.

Одним из признаков принадлежности исследуемых штаммов к базидиомицетам являлось наличие на гифах мицелия специализированных структур – пряжек. На рисунке 2 приведена микрофотография мицелия базидиомицетов. Однако часть грибов пряжек не формирует (например, вид *Laetiporus sulphureus*), для таких штаммов чистоту культуры определяли по ряду других признаков (цвет мицелия, выделяемые в жидкую среду пигменты, образование различных структур на гифах и др.).

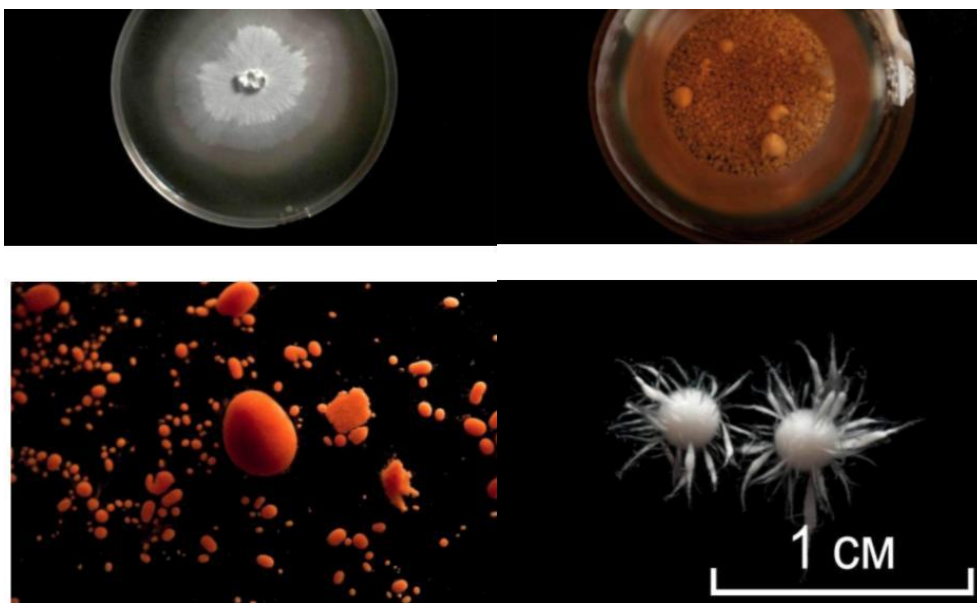


Рисунок 1 – Макроморфология выделенных штаммов: слева сверху – мицелий *G. lucidum* на суловом агаре; справа сверху – биомасса *T. Versicolor* в жидкой питательной среде (колба, вид сверху); слева снизу – пеллеты *L. sulphureus* в погруженной культуре; справа снизу – пеллеты *G. lucidum* в погруженной культуре

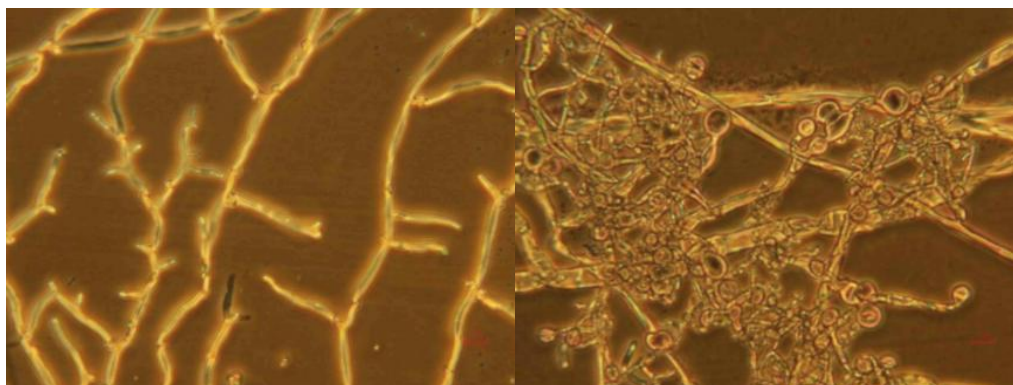


Рисунок 2 – Микрофотографии: слева – мицелий *Trametes versicolor* с пружками; справа – мицелий *Laetiporus sulphureus* с бластоспорами

Все найденные в природе штаммы базидиомицетов были идентифицированы по морфологическим признакам. Перспективные штаммы, имеющие степень конверсии исходного субстрата (глюкозы) в этиловый спирт более 50 %, были идентифицированы генетически как *Fomitopsis pinicola* МТ-5.21, *Trametes hirsuta* МТ-24.24, *Trametes hirsuta* МТ-17.24, *Trametes versicolor* It-1 и использованы в дальнейшей работе. Кроме этого, была подтверждена принадлежность штамма *Shizophyllum commune* МТ-33.01 к заявленным роду и виду.

Работа посвящена описанию выделенных штаммов базидиальных грибов, скринингу штаммов по критериям целлюлазной, фенолоксидазной активностей и способности к сбраживанию глюкозы в этанол.

Литература

1. Джамалов З. З., Кемалов Р. А., Кемалов А. Ф. // Природные энергоносители и углеродные материалы & Natural energy sources and carbon materials. 2021. № 5(11). URL: energy-sources.esrae.ru/5-61
2. Кемалов Р. А., Джамалов З. З. Биотопливо и его влияние на углеродный след (Biofuels and their impact on the carbon footprint) // Природные энергоносители и углеродные материалы & Natural energy sources and carbon materials. 2021. № 1(07). URL: energy-sources.esrae.ru/1-11
3. Джамалов З. З., Кемалов Р. А., Кемалов А. Ф. // Природные энергоносители и углеродные материалы & Natural energy sources and carbon materials. 2021. № 4(10). URL: energy-sources.esrae.ru/4-47
4. Джамалов З. З., Кемалов Р. А., Кемалов А. Ф. // Природные энергоносители и углеродные материалы & Natural energy sources and carbon materials. 2021. № 4(10). URL: energy-sources.esrae.ru/4-45
5. Джамалов З. З., Кемалов Р. А., Кемалов А. Ф. // Природные энергоносители и углеродные материалы & Natural energy sources and carbon materials. 2021. № 5(11). URL: energy-sources.esrae.ru/5-60

**ТЕРМОСОНОХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ОЧИСТКИ НЕФТЕЗАГРЯЗНЕННЫХ СТОКОВ
ПАО «ТРАНСНЕФТЬ»**

Р. М. Муллакаев, А. М. Гонопольский
РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина, Россия, Москва

**THERMOSONOCHEMISTRY TECHNOLOGY FOR PURIFICATION OF OIL-CONTAMINATED
WASTE PJSC «TRANSNEFT»**

R. M. Mullakaev, A. M. Gonopolsky
Gubkin University, Russia, Moscow
e-mail: r.m.mullakaev@mail.ru

Постоянно увеличивающиеся объёмы добычи, транспортировки и переработки нефти приводят к значительному повышению количества нефтезагрязнённых стоков (НЗС) на предприятиях нефтегазового комплекса (НГК) РФ [1].

Аппаратура и методы анализа. Экспериментальные исследования проводились на производственно-дождевых сточных водах (ПДСВ) ПАО «Транснефть», состав которого приведён в таблице 1. В экспериментах был использован смесевой реагент СКИФ-300. Схема установки для исследования термосонохимического (ТСХ) воздействия на процессы седиментации и флотации стока представлена на рисунке 1. Для рекуперации тепловой энергии при УЗ-воздействии, была разработана замкнутая циркуляционная теплообменная система: УЗГ–ПМС–РЕАКТОР. Кожух преобразователей ПМС перфорирован отверстиями и охлаждался очищаемым НЗС, что позволяет непосредственно нагревать очищаемый сток [2].

Состав исходного стока	Концентрация загрязнений
Нефтепродукты, мг/л	180
Взвешенные вещества, мг/л	80
ХПК, мг O ₂ /л	240
БПК ₅ , мг O ₂ /л	132,5
Хлориды, мг/л	37
Сульфаты, мг/л	20
Фенолы, мг/л	0,0003
рН	7,6

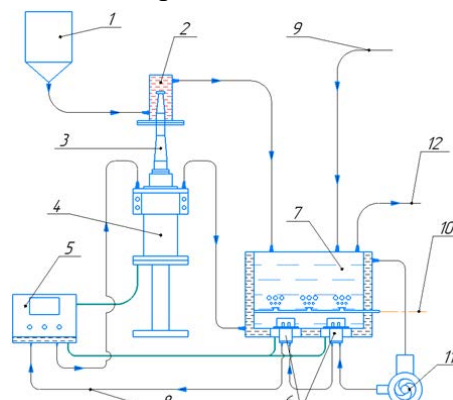


Рисунок 1 – Схема установки

Для определения концентраций нефтепродуктов использовали спектрофотометр СФ-2000, согласно методике РД 52.24.476-2007. Содержание взвешенных веществ в пробах НЗС определялось гравиметрическим методом ПНД Ф 14.1:2.110-97 [2].

Методика ТСХ-обработки стока предусматривала 2 этапа:

1-этап: в очищаемый сток вводился реагент, предварительно активированный на УЗ-установке в течение 10 мин с удельной плотностью, поглощаемой УЗ-мощности 200 Вт/л.

2-этап: проводилась УЗ-обработка всего стока в импульсном режиме на резонансной частоте 10 кГц, удельная плотность поглощаемой мощности 50 Вт/л в течение 15 мин двумя преобразователями ПМС 2-18. Режимные параметры УЗ-обработки подбирались таким образом, чтобы предотвратить эмульгирование нефтепродуктов и разрушение флотокомплексов.

Расчёты. В работе были проведены расчёты: а) зависимости эффективной вязкости и времени осаждения частиц от температуры стока. Зависимость вязкости НЗС от температуры была рассчитана по формуле (1) [3].

$$\eta_{эф} = \eta (1 + \beta\varphi) \quad (1)$$

где η – вязкость жидкой фазы стока, Па·с; φ – концентрация дисперсной фазы; β – коэффициент Бусройда.

Расчёты показали, что эффективная вязкость стока уменьшается в 2–2,5 раза, в зависимости от начальной концентрации нефтепродуктов, при увеличении температуры с 20 до 50 °С. Уменьшение вязкости приводит к увеличению скорости осаждения частиц, тем

самым ускоряя процесс осаждения и уменьшая время пребывания стока в камере седиментации.

б) Скорость осаждения частицы в очищаемом стоке рассчитали согласно [3]:

$$v = \frac{2}{9} \times \frac{r^2 g (\rho_T - \rho_{\text{ж}})}{\eta_{\text{эф}}} \quad (2)$$

где r – характерный размер дисперсной частицы, м; g – ускорение свободного падения, м/с²; ρ_T – усреднённая плотность дисперсных частиц, кг/м³; $\rho_{\text{ж}}$ – плотность стока, кг/м³; $\eta_{\text{эф}}$ – эффективная вязкость, Па·с.

Расчёты показали, что при увеличении температуры с 20 до 50 °С время осаждения частиц уменьшается в 1,5–2 раза, в зависимости от начальной концентрации нефтепродуктов;

Эксперименты. а) Получена экспериментальная зависимость времени реагентной седиментации частиц стока различной концентрации с характерным размером $r = 5 \cdot 10^{-9}$ м и усреднённой плотностью $\rho = 822,5$ кг/м³ от температуры без и с УЗ-обработкой стока с различной концентрацией нефтепродуктов. При нагреве стока от 20 до 50 °С время осаждения при реагентной обработке стока уменьшается в 2,5–3 раза, в то время как при сонохимической обработке стока в том же интервале температур время осаждения уменьшается в 4–5 раз [2, 4].

б) Получена экспериментальная зависимость степени реагентной очистки методом седиментации и напорной флотации от нагрева исходного стока. Увеличение температуры повышает степень очистки стока за одинаковый промежуток времени. При увеличении температуры от 20 °С до 50 °С степень очистки методом седиментации увеличилась с 38 % до 51 %, а методом напорной флотации с 68 % до 87 % [2, 4].

Механизм нагрева НЗС: а) эксперименты показали уменьшение времени осаждения в интервале температур от 20 до 30 °С, что объясняется тем, что при реагентной обработке доминирует диффузионный механизм на границе жидкость–твёрдое тело. При УЗ-воздействии, происходит разрушение диффузионного поля на границе жидкость–твёрдое тело, толщина которого, существенно уменьшается и в явлениях переноса начинает доминировать механизм, связанный с акустическими течениями, параметры которого зависят от частоты и интенсивности создаваемого УЗ-поля [4–8]. б) УЗ-интенсификация процесса флотации достигается гидрофобизацией поверхности дисперсных примесей диспергированными реагентами, которые сорбируясь на поверхности частиц, понижают их смачиваемость, в результате чего улучшается прилипание извлекаемых частиц к пузырькам воздуха [4–8].

Заключение. Руководству предприятия предложена модернизированная аппаратурно-технологическая схема очистных сооружений, основанная на комбинированной ТСХ-обработке ПДСВ, что особенно актуально в холодное время года, когда температура воды не превышает 5–10 °С и на фильтры поступают недоочищенные воды, что не позволяет поддерживать штатный режим очистных сооружений и повлечёт за собой выпуск загрязнённых вод, с концентрацией, превышающей нормативы ПДК [4].

Литература

1. Муллакаев М. С. Ультразвук в процессах очистки сточных вод. Москва: НИИ ИЭП, 2020. 308 с.
2. Mullakaev R. M., Gonopolsky A. M. // Theor. Found. Chem. Eng. 2022. V. 43. No. 4. P. 568.
3. Бусройд Р. Течение газа со взвешенными частицами. Москва: Мир, 1975. 378 с.
4. Муллакаев Р. М., Гонопольский А. М. // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. 2022. № 4. С. 18.
5. Муллакаев Р. М., Муллакаев М. С. // Экология промышленность России. 2021. № 3. С. 53.
6. Mullakaev R. M., Mullakaev M. S. // Chem. Pet. Eng. 2021. V. 57. P. 484.
7. Mullakaev M. S., Vexler G. B., Mullakaev R. M. // Petroleum Science and Technology. 2018. V. 36. Iss. 8. P. 604.
8. Муллакаев М. С., Векслер Г. Б., Муллакаев Р. М. // Научные труды НИПИ Нефтегаз ГНКАР. 2019. № 3. С. 88.

ФАЗОВО-СТРУКТУРНАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ПОКРЫТИЙ ИЗ БЕЛЫХ ЧУГУНОВ В УСЛОВИЯХ ВАКУУМНОЙ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ НАПЛАВКИ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СИСТЕМЫ ЛЕГИРОВАНИЯ

Н. К. Гальченко¹, Б. В. Дампилон², К. А. Колесникова^{3,4}, С. Н. Сорокова³

¹*Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Россия, Томск*

²*Jinfeng Co., Ltd., Kumaй, Шеньян*

³*Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, Томск*

⁴*Институт химии нефти СО РАН, Россия, Томск*

PHASE-STRUCTURAL EVOLUTION OF WHITE CAST IRON COATINGS FORMED IN THE COURSE OF VACUUM ELECTRON-BEAM WELDING DEPENDING ON THE ALLOYING SYSTEM

N. K. Galchenko¹, B. V. Dampilon², K. A. Kolesnikova^{3,4}, S. N. Sorokova³

¹*ISPMS SB RAS, Russia, Tomsk*

²*Jinfeng Co., Ltd., China, Shenyang*

³*Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk*

⁴*IPC SB RAS, Russia, Tomsk*

e-mail: Kolesnikova_ksal@mail.ru

Большинство деталей и узлов оборудования нефтегазовой, перерабатывающей и др. отраслей промышленности, как правило, работают в абразивных и коррозионных средах, подвергаясь воздействию циклических нагрузок. Все вышеперечисленное приводит к преждевременному износу и выходу из строя оборудования. Поскольку ресурс работы деталей, в основном, определяется износостойкостью и твердостью рабочих поверхностей, то очевидна экономическая целесообразность производства деталей со специальными упрочняющими покрытиями, обеспечивающими им необходимую эксплуатационную надежность.

В работе представлены результаты применения технологии электронно-лучевой наплавки (ЭЛН), которая позволяет в десятки раз минимизировать время высокотемпературного воздействия на материалы, обеспечивая при этом незначительные деформации упрочняемых деталей и низкий коэффициент перемешивания материалов покрытий с материалами подложек [1]. Сформированные покрытия вследствие повышенной скорости нагрева и охлаждения ($\sim 10^5$ К/с) приобретают преимущества в прочностных и трибологических характеристиках за счет формирования в них композиционной структуры на основе пересыщенных легирующими элементами твердых растворов с мелкодисперсными частицами упрочняющих тугоплавких соединений [2].

В качестве материала покрытий исследовали стойкие к истиранию многокомпонентные сплавы на основе высокохромистых белых чугунов, обладающие в литом состоянии структурой естественных композитов. При конструировании покрытий учитывали важную роль матрицы, которая должна сочетать в себе высокие характеристики прочности, ударной вязкости, хорошо смачивать в процессе наплавки упрочняющие частицы и поверхность упрочняемой детали, а также обладать демпфирующими свойствами для эффективной релаксации концентраторов напряжений, возникающих при нагружении гетерогенного покрытия, и способностью к упрочнению под действием пластической деформации.

В работе была поставлена задача исследовать возможность получения экономно легированных композиционных ЭЛН-покрытий из белого чугуна системы С-Cr-Mn-V-Fe, дополнительно легированных ванадием и марганцем с целью получения аустенитной деформационно-упрочняемой матрицы типа 110Г13, и провести сравнительный анализ абразивной износоустойчивости с покрытием 250Х19Ф5 с аустенитно-мартенситной матрицей и покрытием 250Х20Н10Ф5 с аустенитной матрицей, стабилизированной никелем.

Исходным материалом для ЭЛН-покрытий служила механическая смесь промышленных порошков дисперсностью 100–400 мкм. Для получения покрытия эвтектического состава порошки смешивались в следующем соотношении исходных компонентов: 65%ПГ-С27+5%V+30%FeMn (% мас.). Расчетный химический состав наплавочного порошка представлен в таблице 1.

Таблица 1 – Расчетный химический состав наплавочного материала

Содержание легирующих элементов, % мас.							
C	Cr	V	Mn	Si	Ni	W	Fe
2,5	17	5	23	1,5	1,1	0,2	основа

В результате многослойной (6 проходов) электронно-лучевой наплавки порошкового материала 65%ПГС27+5%V+30%FeMn (% мас.) на подложке из малоуглеродистой стали было получено покрытие толщиной 3,5 мм.

Металлографические исследования поперечных сечений шлифов показали, что функциональное легирование ванадием и марганцем при наплавке порошковой композиции состава 65% ПГС27+5%V+30% FeMn (% мас.) приводит к формированию покрытий с градиентной структурой по глубине слоя. Изменение химического состава и дисперсности структурных составляющих по глубине слоя обусловлено снижением скорости кристаллизации расплава из-за разогрева подложки в результате послышной электронно-лучевой наплавки покрытия. В результате в структуре покрытия наблюдается последовательное формирование слоев, соответствующих составу высоколегированной стали (100X8Г4Ф) и составам белых высоколегированных чугунов – доэвтектическому (180X10Г5Ф), эвтектическому (250X18Г8Ф2) и заэвтектическому (400X20Г10Ф4).

Анализ распределения легирующих элементов по глубине многослойного покрытия, показал, что в покрытии после электронно-лучевой наплавки содержание марганца относительно расчетного состава снизилось с 23,0 (% мас.) до 10,2 (% мас.), что при существующем соотношении легирующих компонентов оказалось недостаточным для формирования композиционного покрытия на основе аустенитной деформационно-упрочняемой матрицы. Согласно данным МРСА, в покрытии сформированы карбиды двух типов: сфероидальные V_2C на базе ванадия и тригональных карбидов $(Cr-Fe-V-Mn)_7C_3$ переменного состава, в которых содержание основных легирующих элементов находятся в следующих пределах концентраций (в % мас.): Cr 43,58–45,43; Fe 29,90–32,55; V 7,18–8,45; Mn 7,29–8,17.

Сравнительные исследования абразивной износостойкости показали, что полученное в работе покрытие из хром-ванадий-марганцевого чугуна с аустенитной матрицей состава 250X20Г10Ф5, имеющий коэффициент абразивной износостойкости $K_{и}=9,4$, фактически не уступает по уровню абразивной износостойкости покрытию из хромованадиевого чугуна 250X19Ф5 с аустенитно-мартенситной матрицей ($K_{и}=10$), но значительно превосходит по износостойкости покрытие 250X20Н10Ф5 с аустенитной матрицей, стабилизированной никелем ($K_{и}=4,5$).

Результаты испытания коррозионной стойкости полученные гравиметрическим методом в статических условиях при комнатной температуре (ГОСТ 9.506-87), показали, что скорость коррозии чугуна 250X19Ф5 в модели пластовой воды в ~1,8 раза выше, чем чугуна 250X20Г10Ф5 и в 1,3 раза выше скорости коррозии чугуна 250X20Н10Ф5. Испытания исследуемых составов покрытий в модели пластовой воды показали, что в статических условиях при комнатной температуре исследуемые составы ЭЛН-покрытий из белых высоколегированных чугунов имеют 3-й балл коррозионной стойкости и относятся к группе «устойчивых» материалов.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, тема № FWRW-2021-0009.

Литература

1. Цыпин И. И. Белые износостойкие чугуны. Структура и свойства. Москва: Металлургия, 1983. С. 110.
2. Дураков В. Г., Дампильон Б. В. // Перспективные материалы. 2012. № 4. С. 82.

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

А		Васильева А.В.	34	Долгих С.А.	174
Абдуллаева Ю.А.	57	Ватутина Ю.В.	186, 210, 232, 238	Долженко К.В.	8, 63
Авдеенко Е.А.	184, 237	Вахин А.В.	174, 179, 311	Доломатов М.Ю.	17, 146
Акимов А.С.	200	Ведагин А.А.	190, 228	Доломатова М.М.	341
Алдабергени Р.И.	34	Вежнин С.А.	14	Доронин В.П.	202, 230
Алекперова Н.Г.	57	Величкина Л.М.	216, 248	Дорошкевич С.Ю.	315, 327
Алексеева М.Н.	126	Винокуров В.А.	335	Дробчик А.Н.	108
Алиев Ф.А.	174	Волкова Г.И.	40, 152	Дроздов В.А.	234
Алиева Н.М.	270	Волкова Н.А.	51	Дыхан С.В.	67
Алиева С.А.	57	Волохова А.А.	337	Е	
Алтунина Л.К.	11, 112, 114, 120, 122, 158	Волочаев М.Н.	190	Ермаков Д.Ю.	341
Алфаяд А.Г.Х.	284	Воробьев М.С.	315, 327	Ж	
Антипенко В.Р.	30	Воронецкая Н.Г.	260, 262	Жеребцов С.И.	293
Аншиц А.Г.	224	Восмериков А.А.	208	Жижова Н.И.	110
Арбузов А.Б.	235	Восмериков А.В.	248, 266	Жиров Н.А.	200
Аркаченко В.В.	301	Восмерикова Л.Н.	208	Журавков С.П.	200, 216
Аркенова С.Б.	254	Вотолин К.С.	293	Журавлева Н.А.	17
Артемьева А.С.	282	Вылекжанина Д.С.	34	З	
Афанасьева Д.А.	254	Г		Задорожный П.А.	32, 124
Афонникова С.Д.	228	Габриенко А.А.	202	Запывалов Н.П.	83
Ахмедова А.Р.	79	Гаджиева И.А.	270	Зарипова Ю.Ф.	134, 136, 138, 140
Б		Гайнуллин Ш.Э.	136	Зеленцов Д.О.	301
Байкенов М.И.	276	Галикеева Л.Р.	345	Зеленцов С.В.	303
Баканова О.С.	30	Гальченко Н.К.	355	Злобина А.В.	47
Барбашин Я.Е.	266	Ганеева Ю.М.	99, 101	Зубарев Д.А.	40
Барская Е.Е.	99	Ганиева Г.Р.	181	И	
Баталин Г.А.	61, 105	Гареев Б.И.	105	Иванников А.А.	49
Бауман Ю.И.	190, 228	Гасымова Г.А.	270	Иванов А.Н.	21
Белинская Н.С.	254	Герасимов Е.Ю.	186, 204, 236, 242	Иванова Е.Н.	8
Бельская О.Б.	13	Герасимова Н.Н.	59	Иванова И.И.	202
Бердникова А.А.	290	Гируц М.В.	34	Ивашкина Е.Н.	222, 254
Бобкова Е.С.	349	Глазнева Т.С.	235	Ильченко А.А.	69
Бобкова Т.В.	196, 230	Глотов А.П.	280	Исмагилов З.Р.	293
Богданов И.А.	43	Глявин М.Ю.	303	Исупова Л.А.	150, 192
Богомоллов А.Р.	256	Гнездилов Д.О.	134	К	
Богомоллова Т.С.	218	Головацкая Е.А.	5	Кадычагов П.Б.	89, 162, 164
Бондалетов В.Г.	160	Голубев И.С.	236	Казаков М.О.	186, 202, 232
Борисова Л.С.	93, 95	Голубева Ю.В.	71	Казакова М.А.	232
Бояр С.В.	198	Гольшев С.И.	67	Казакова П.Ю.	130, 136
Бронская В.В.	286	Гонопольский А.М.	353	Калиев Т.А.	254
Брызгалов Н.И.	284	Гончаров А.В.	226, 309	Кантушкина Е.А.	38
Будаев Ж.Б.	266	Горбунова Ю.А.	99	Капустин В.М.	7
Буланова С.А.	303	Гордадзе Г.Н.	10, 34	Карабут Ю.Л.	99
Булучевский Е.А.	16	Горкуша А.С.	192	Каразеев Д.В.	14
Бунаев А.А.	220	Григорьева Н.Г.	282	Карпова Т.Р.	16, 235
Бурдельная Н.С.	71	Гринько А.А.	301	Кашеутова Е.С.	327
Буренина А.А.	325	Гришина И.Н.	176	Каширцев В.А.	8, 343
Бурухина А.И.	73, 77	Гузьяева М.Ю.	81	Каюкова Г.П.	311
Бурюкин Ф.А.	110, 206	Гусейнова Г.А.	270	Кемалов А.Ф.	177
Бухтияров А.В.	235	Гюльмалиев А.М.	276	Кемалов Р.А.	177, 284
Бушнев Д.А.	65, 69, 71	Д		Ким Н.С.	49
Быкова Е.С.	204	Дампилон Б.В.	355	Кирик Н.П.	224
В		Данилевич В.В.	210	Клименко Л.С.	36
Ваганов Р.А.	110, 288	Данилова И.Г.	186, 202, 242		
Валетова Н.Б.	250	Двоеглазова Д.Е.	36	Климов О.В.	184, 186, 202, 204, 210, 218, 232, 236, 238, 240, 242, 244
Валиев Д.З.	177, 284	Денисенко А.Н.	303	Князева Е.Е.	202
Варфоломеев М.А.	128, 130, 132, 134, 136, 138, 140	Джамалов З.З.	351	Коботаева Н.С.	264
Васильев С.Е.	317	Дик П.П.	202		
		Долганов И.М.	220		
		Долганова И.О.	220		

Ковалев А.А.	97	Маннанов И.И.	181	Патрушев М.Г.	32, 124
Коваленко Е.Ю.	87	Мартъянов О.Н.	42	Пахарукова В.П.	186
Коваль Н.Н.	315	Матросов И.И.	45	Певнева Г.С.	258, 260, 262
Ковеза В.А.	214	Махмудова Л.Ш.	347	Перевезенцев С.А.	87
Коган В.М.	216	Мельник Д.С.	8	Перемитина Т.О.	116
Кожевникова Ю.В.	268, 345	Мельников Д.П.	280	Песков Н.Ю.	303
Козлов В.В.	11, 114, 120	Мещеряков Е.П.	150	Петренко Т.В.	200, 317, 321
Колесникова К.А.	355	Милордов Д.В.	212	Петров Д.В.	45
Копытов М.А.	198, 313, 260	Мин Р.С.	28	Петров И.Я.	256
Копычева У.Н.	194	Минич А.С.	317	Петрова Ю.Ю.	301
Корнеев Д.С.	36, 38, 154	Минич И.Б.	317	Петухов Д.Ю.	327
Коробицына Л.Л.	266	Мирзаев О.О.	172, 174	Поваляев П.В.	301
Король И.С.	91	Мирзакимов У.Ж.	138	Полищук Ю.М.	170
Косицына С.С.	206	Миронов Н.А.	212	Полякова Н.В.	32
Костенко М.А.	45	Митин А.В.	250	Потапенко О.В.	196, 214, 230
Костырева Е.А.	55, 343	Мишаков И.В.	190, 228	Потылицына А.Р.	190
Котик И.С.	69	Можайская М.В.	258, 309	Прачкин В.Г.	142
Крапивницкая Т.О.	303	Моисеенко М.А.	16, 235	Прозорова И.В.	154, 321
Красноярова Н.А.	51, 89	Морозов В.П.	61	Просвирин И.П.	186, 242
Крестьянинова В.С.	244	Морозова А.В.	40, 152	Пүрэвжав С.	23
Криволапенко П.К.	114	Морозова Е.В.	61, 105	Р	
Кривонос О.И.	13	Муллакаев М.С.	144	Рашидова С.Ю.	270, 272
Кривцов Е.Б.	226, 309	Муллакаев Р.М.	144, 353	Ревякин М.Е.	232
Кривцова К.Б.	156	Муравская Ю.А.	81	Решетина М.В.	280
Кругляков В.Ю.	238	Мухаматдинов И.И.	179	Рогов В.А.	192
Куватова Р.З.	282	Мухамедьярова А.Н.	61, 105	Родченко А.П.	53
Кувшинов В.А.	11, 112, 122, 148, 158	Мухачёва П.П.	238	Рождественский Е.А.	148
Кувшинов И.В.	11, 112, 122, 158	Мухтарова Г.С.	57, 270	Романова Т.С.	186, 242
Кудряшов С.В.	317, 319, 321, 323	Н		Русских И.В.	51, 75, 162
Кузнецов П.Н.	206	Надеина К.А.	184, 186, 204, 210, 236, 238, 240, 242, 244	Рыбкин В.В.	21
Кузнецова Т.И.	101	Нальгиева Х.В.	313	Рябов А.Ю.	317, 319
Кузьмичева М.В.	288	Нартова А.В.	192	С	
Кунаев Р.У.	124	Насырова З.Р.	311	Савельева А.В.	331, 333
Купер К.Э.	108	Нейфельд А.Л.	339	Савиных Ю.В.	339
Курзина И.А.	150, 323, 337	Немцев М.Н.	252	Савченко А.С.	36, 38
Кухарева Е.В.	307	Никитенко Б.Л.	8, 47	Сагаченко Т.А.	28
Л		Николаева Д.А.	268	Сагидуллин А.К.	108
Лавренев А.В.	16, 214, 234, 235	Носков А.С.	184, 186, 202, 204, 210, 218, 232, 236, 238, 240, 242	Сайдилда Г.Т.	246
Лаиева Х.Ш.	347	Нургалиев Д.К.	105	Сайко А.В.	184, 244
Лакизо Т.А.	43	О		Саломатина А.А.	240
Лапин А.В.	179	Овсянникова В.С.	164, 166, 168	Сафаров Ф.Э.	14
Лапуть О.А.	323	Огородников В.Д.	87, 305, 307	Сафин В.А.	206
Ларичев Ю.В.	42	Омарова А.А.	246	Сачкова А.А.	303
Латыпов К.Ф.	341	Орловский В.М.	339	Свириденко Н.Н.	188, 224
Леванисов В.А.	315	Осипов А.В.	256	Селютин А.Г.	232
Ленченкова Л.Е.	14	Охотникова Е.С.	99, 101	Семенов А.П.	128, 132
Леонтьева Н.Н.	16, 234, 235	Очередыко А.Н.	317, 321, 323	Семенов М.Е.	130, 134, 136, 138
Лещик А.В.	321	П		Семенычева Л.Л.	250
Линкевич Е.В.	329	Павельев Р.С.	128, 130, 132, 134, 136, 138, 140	Сердюкова Е.Ю.	268, 345
Лихолобов В.А.	13	Павлова А.А.	290	Серебренникова О.В.	51, 75, 79, 89
Логвинова В.Б.	85	Павлова О.Н.	343	Серкова А.Н.	190
Логманова С.Б.	274	Павлова С.Н.	192	Сизова Н.В.	305, 321
Лоскутова Ю.В.	305, 307, 333	Павлычева Е.А.	278	Скороходова Т.С.	264
Лунева А.И.	132	Падалко Н.Л.	67	Смелов А.А.	181
Лыков В.В.	347	Паймурзина Н.Х.	341	Смирнова К.В.	21
Любименко В.А.	176	Пак Т.С.	325	Смирнова Е.Ю.	152
М		Пантилов П.В.	309	Смирнова М.Ю.	218
Майков В.В.	216	Панченко А.А.	335	Соболев П.Н.	67
Макаров В.А.	97	Парфенов М.В.	232	Солдуп Ш.Н.	297
Мальшенко Н.В.	293			Сорокина Т.П.	202
Манаков А.Ю.	108, 128			Сорокова С.Н.	355
Манапов Р.С.	341			Соснин Э.А.	325
Манжай В.Н.	118, 160			Сотнич И.С.	55, 343

Спиридонова Т.С.	337	Ф	Шмаргунова М.С.	288
Стасьева Л.А.	11	Фазылзянова Г.Р.	Шолидодов М.Р.	11, 114, 120
Степанова Л.Н.	16, 234, 235	Федоришин Д.А.	Шпакодраев К.М.	293
Стоколос О.А.	34	Федоров Д.В.	Шубин Ю.В.	190, 228
Стопорев А.С.	128, 130, 132, 134, 136, 140	Федушак Т.А.	Шутов Д.А.	21
Стрельникова Е.Б.	162	Филиппова Н.А.	Щ	
Струк Д.А.	85	Финичёва А.А.	Щербакова А.Г.	166, 168
Сулакшин С.А.	315	Форутан С.К.	Щербань А.И.	176
Сурнин А.И.	67	Францин Е.В.	Ю	
Сурнина Е.Н.	325	Фурсенко Е.А.	Юдина Н.В.	154, 329, 331
Суховерхов С.В.	32, 85, 124	Фуфаева М.С.	Юртаева А.С.	196, 230
Т		Фэн-Юнь Ма	Юсупова А.А.	34
Тазеев Д.И.	212	Х	Юсупова Т.Н.	99, 101
Тазеева Э.Г.	212	Харитоновна О.С.	Я	
Тамбовцева Т.А.	349	Хишигдалай Ч.	Яворов П.Ф.	67
Таничев А.С.	45	Холмуродов Т.А.	Якубов М.Р.	25, 212
Тарасов В.Е.	156	Ц	Якубова С.Г.	212
Твердохлебов С.И.	337	Цэвэнжав Ж.	Яценко И.Г.	116, 126, 170
Телин А.Г.	14, 146	Ч	А	
Темирова А.М.	246	Черепанова С.В.	Aruiinaa A.	295, 299
Терехова Е.Н.	13	Черников Е.В.	В	
Терещенко Н.Н.	327	Чернышева Е.А.	Bai J.	295
Тимошина И.Д.	95, 103	Чешкова Т.В.	Bai Z.	295
Тихонова Л.Д.	158	Чузлов В.А.	К	
Торба М.С.	315, 327	Чуйкина Д.И.	Kojić I.	19
Туктин Б.Т.	246	Чулуунбат Ч.	Н	
Туров Ю.П.	81	Чурсина Н.Л.	Narangerel J.	295, 299
Тянах С.	275	Ш	Nasantogtokh O.	299
У		Шальгин А.С.	С	
Уймин М.А.	216	Шевченко Н.П.	Stojanović K.K.	19
Уразов Х.Х.	188, 224	Шефер К.И.	Т	
Ушаков К.Ю.	256	Шиганова О.В.	Tuvshinbayar L.	299

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие.....	3
ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ.....	4
Головацкая Е.А. Болотные экосистемы Сибири и парниковые газы.....	5
Капустин В.М., Чернышева Е.А. Российские технологии в области нефтепереработки. Итоги и перспективы.....	7
Каширцев В.А., Никитенко Б.Л., Долженко К.В., Мельник Д.С., Иванова Е.Н. Редкие углеводороды-биомаркеры в органическом веществе и нафтидах осадочных бассейнов Восточной Сибири.....	8
Гордадзе Г.Н. Высокомолекулярные соединения нефти как источник нефтяных углеводородов-биомаркеров.....	10
Алтунина Л.К., Кувшинов В.А., Стасьева Л.А., Козлов В.В., Кувшинов И.В., Шолитодов М.Р. Кислотные композиции на основе фторсодержащих продуктов АО «СХК» для увеличения нефтеотдачи и интенсификации разработки терригенных коллекторов..	11
Likholobov V.A., Krivonos O.I., Terekhova E.N., Belskaya O.B. An integrated approach to the processing of natural raw materials (caustbiolites of the coal row) on the example of lake sapropels in the Omsk region.....	13
Сафаров Ф.Э., Вежнин С.А., Каразеев Д.В., Ленченкова Л.Е., Телин А.Г. Разработка и испытание композиций ПАВ для увеличения нефтеотдачи пластов в различных геолого-физических условиях.....	14
Лавренов А.В., Карпова Т.Р., Моисеенко М.А., Булучевский Е.А., Степанова Л.Н., Леонтьева Н.Н. Молибденсодержащие катализаторы превращения углеводородов.....	16
Доломатов М.Ю., Журавлева Н.А. Применение теории многокомпонентных систем с хаосом химического состава к проблеме генезиса органического вещества.....	17
Stojanović K., Kojić I. Novel aspects of utilization of mineral-rich lignite as an efficient sorbent of heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons.....	19
Рыбкин В.В., Смирнова К.В., Иванов А.Н., Шутов Д.А. Плазменно-растворный синтез ультрадисперсных оксидных материалов.....	21
Цэвэнжав Ж., Чулуунбат Ч., Хишигдалай Ч., Пүрэвжав С. Нефтяная отрасль Монголии в новых условиях.....	23
Якубов М.Р. Функционализация нефтяных асфальтенов.....	25
СЕКЦИЯ А.....	27
Чешкова Т.В., Сагаченко Т.А., Мин Р.С. Ковалентно связанные фрагменты в асфальтенах нефтей различной химической природы.....	28
Антипенко В.Р., Баканова О.С. Методы и результаты определения состава структурных фрагментов, связанных через сульфидные и эфирные мостики в маслах нефтей и природных битумов.....	30
Суховерхов С.В., Полякова Н.В., Патрушев М.Г., Задорожный П.А. Определение высокомолекулярных нафтеновых кислот в образцах отложений и нефтях.....	32
Васильева А.В., Стоколос О.А., Гируц М.В., Юсупова А.А., Вылекжанина Д.С., Алдабергени Р.И., Гордадзе Г.Н. Бензолные и спирт-бензолные кислоты слабозрелой нефти.....	34

Корнеев Д.С., Двоглазова Д.Е., Савченко А.С., Клименко Л.С. Влияние процесса этерификации асфальтенов на их состав и агрегативную устойчивость.....	36
Савченко А.С., Кантушкина Е.А., Корнеев Д.С. Исследование влияния хинолина на состав и свойства нефтяной дисперсной системы и её компонентов.....	38
Зубарев Д.А., Морозова А.В., Волкова Г.И. Содержание кислотных компонентов в осадках и рафинатах нефтяных систем после ультразвуковой обработки.....	40
Ларичев Ю.В., Шалыгин А.С., Мартьянов О.Н. Исследование структуры асфальтенов в зависимости от их различного агрегатного состояния.....	42
Лакизо Т.А., Богданов И.А. Сравнение эффективности депрессорных присадок для получения низкозастывающих дизельных топлив.....	43
Петров Д.В., Матросов И.И., Таничев А.С., Костенко М.А. Возможности анализа состава природного газа с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света.....	45
Фурсенко Е.А., Злобина А.В., Никитенко Б.Л. Органическая геохимия юрских отложений бассейна реки Оленек (Анабаро- Ленский региональный прогиб).....	47
Ким Н.С., Иванников А.А. Геохимические критерии выявления нафтидопроявлений в мезозойских отложениях востока Енисей-Хатангского прогиба.....	49
Волкова Н.А., Серебренникова О.В., Красноярова Н.А., Русских И.В. Особенности состава органических веществ в донных отложениях водных объектов, пострадавших от разлива нефтепродуктов.....	51
Родченко А.П. Геохимическая характеристика органического вещества нижнемеловых отложений в скважине Пайяхская-4.....	53
Сотнич И.С., Костырева Е.А. Геохимическая характеристика органического вещества приграничных интервалов Баженовской свиты.....	55
Абдуллаева Ю.А., Мухтарова Г.С., Алекперова Н.Г., Алиева С.А. Тяжелые нефти Абшеронского нефтегазового района.....	57
Герасимова Н.Н. Азотсодержащие основания тяжелых нефтей.....	59
Морозова Е.В., Баталин Г.А., Мухамедьярова А.Н., Морозов В.П. Органическое вещество доманиковых отложений Волго-Уральской нефтегазонасной провинции.....	61
Долженко К.В. Изменение элементного состава смол и асфальтенов в позднем мезо- и апокатагенезе.....	63
Бушнев Д.А. Происхождение некоторых ароматических углеводородов нефти по данным изотопного состава их углерода.....	65
Падалко Н.Л., Соболев П.Н., Сурнин А.И., Голышев С.И., Дыхан С.В., Черников Е.В., Яворов П.Ф. Использование изотопных данных при проведении приповерхностной литогазгеохимической съемки.....	67

Ильченко А.А., Бушнев Д.А., Котик И.С. Триароматические стероиды в битумоиде доманиковых отложений реки Пымвашор.....	69
Бушнев Д.А., Голубева Ю.В., Бурдельная Н.С. Углеводородный состав экстракта торфа на средней Вычегде.....	71
Бурухина А.И., Фурсенко Е.А. Геохимия нефтей и конденсатов Новопортовского месторождения (полуостров Ямал, Западная Сибирь).....	73
Федоров Д.В., Русских И.В., Серебренникова О.В. Особенности состава органического вещества нефтезагрязненных почв ХМАО.....	75
Фурсенко Е.А., Бурухина А.И. Геохимия низкомолекулярных углеводородов C ₅ –C ₈ нефтей и конденсатов Баженовской свиты Западной Сибири.....	77
Ахмедова А.Р., Серебренникова О.В., Шиганова О.В. Фенилалканы в морских нефтях Восточной Сибири.....	79
Муравская Ю.А., Туров Ю.П., Гузньева М.Ю. Корреляции значений геохимических индексов состава извлекаемой нефти со временем эксплуатации скважин.....	81
Запивалов Н.П. Новое учение в нефтегазовой науке и практике в XXI веке.....	83
Струк Д.А., Логвинова В.Б., Суховерхов С.В. Метод определения содержания асфальтенов в асфальтосмолопарафиновых отложениях и нефтяных отходах.....	85
Коваленко Е.Ю., Огородников В.Д., Перевезенцев С.А. Особенности состава и структуры асфальтеновых компонентов тяжелых нефтей....	87
Красноярова Н.А., Серебренникова О.В., Кадычагов П.Б. Исследование состава рассеянного органического вещества пород разведочной площади Восточной Сибири.....	89
Король И.С., Чуйкина Д.И. Углеводородный состав горючих сланцев Восточной Сибири.....	91
Борисова Л.С. Определение генетического типа и зрелости органического вещества по данным изучения керогена методом ИК-спектроскопии и пиролиза Rock-Eval.....	93
Борисова Л.С., Тимошина И.Д. Корреляция между параметрами состава и структуры асфальтенов органического вещества в диа- и катагенезе.....	95
Ковалев А.А., Макаров В.А. Геологические и геохимические факторы формирования газовых систем природных вод и приземной атмосферы в пределах Верхне-Енашиминского рудного узла.....	97
Барская Е.Е., Ганеева Ю.М., Охотникова Е.С., Карabut Ю.Л., Горбунова Ю.А., Юсупова Т.Н. Асфальтеновые стабилизаторы нефтяных эмульсий пикеринга.....	99
Фазылзянова Г.Р., Охотникова Е.С., Ганеева Ю.М., Юсупова Т.Н., Кузнецова Т.И. Термическое поведение вторичных полиэтиленов в углеводородных средах различного состава.....	101
Тимошина И.Д. Сравнение насыщенных углеводородов-биомаркеров в мигрировавших и автохтонном битумоидах докембрия скважины Усть-Майская-366.....	103

Мухамедьярова А.Н., Морозова Е.В., Гареев Б.И., Баталин Г.А., Нургалиев Д.К.	
Нефтегенерационный потенциал и происхождение органического вещества доманиковой формации месторождения Ромашкинское.....	105
СЕКЦИЯ В.....	107
Манаков А.Ю., Купер К.Э., Дробчик А.Н., Сагидуллин А.К.	
Радиографическое исследование образования гидрата ксенона в эмульсии воды в нефти.....	108
Ваганов Р.А., Жижова Н.И., Бурюкин Ф.А.	
Влияние соляно-кислотных обработок на содержание хлорорганических соединений в нефтях Восточной Сибири.....	110
Кувшинов И.В., Алтунина Л.К., Кувшинов В.А.	
Многофункциональная нефтewытесняющая композиция при площадной закачке горячей воды.....	112
Шолидодов М.Р., Алтунина Л.К., Козлов В.В., Криволапенко П.К.	
Глубокие эвтектические растворители как основы нефтewытесняющих композиций ГБК.....	114
Перемитина Т.О., Яценко И.Г.	
Применение спутниковых данных для анализа экологического состояния нефтедобывающих территорий Арктического региона.....	116
Манжай В.Н.	
Сравнение эффективности противотурбулентных присадок в нефти и нефтепродуктах.....	118
Козлов В.В., Шолидодов М.Р., Алтунина Л.К.	
Физическое моделирование обработки призабойной зоны пласта месторождения высоковязкой нефти кислотной нефтewытесняющей композицией.....	120
Кувшинов И.В., Кувшинов В.А., Алтунина Л.К.	
Влияние количества пропластков на эффективность полимерной гелеобразующей композиции в трещиноватом пласте.....	122
Патрушев М.Г., Задорожный П.А., Суховерхов С.В., Кунаев Р.У.	
Методика хроматографического определения флуоресцентного красителя в воде...	124
Алексеева М.Н., Яценко И.Г.	
Спутниковые данные при исследовании потепления арктических ландшафтов в условиях нефтегазодобычи.....	126
Стопорев А.С., Семенов А.П., Павельев Р.С., Манаков А.Ю., Варфоломеев М.А.	
Гидратные технологии хранения/транспортировки газа и сепарации смесей: способы ускорения образования газовых гидратов.....	128
Семенов М.Е., Павельев Р.С., Стопорев А.С., Варфоломеев М.А., Казакова П.Ю.	
Влияние модифицированного полимера хитозана на режим роста гидрата метана....	130
Лулева А.И., Павельев Р.С., Стопорев А.С., Семенов А.П., Варфоломеев М.А.	
Нефтепромысловые реагенты на основе четвертичных аммониевых солей и хитозана для предотвращения образования гидратных пробок.....	132
Гнездилов Д.О., Павельев Р.С., Стопорев А.С., Варфоломеев М.А., Семенов М.Е., Зарипова Ю.Ф.	
Разработка нефтепромысловых реагентов многофункционального действия.....	134
Гайнуллин Ш.Э., Казакова П.Ю., Павельев Р.С., Семенов М.Е., Зарипова Ю.Ф., Стопорев А.С., Варфоломеев М.А.	
Промоторы гидратообразования на основе комплексонов и аминокислот.....	136

Мирзакимов У.Ж., Павельев Р.С., Варфоломеев М.А., Семенов М.Е., Зарипова Ю.Ф.	
Синтез и исследование перспективных промоторов гидратообразования на основе сульфосукцинатов жирных спиртов для технологии хранения и транспортировки газа.....	138
Зарипова Ю.Ф., Стопорев А.С., Павельев Р.С., Варфоломеев М.А.	
Синергизм сульфированного касторового масла и пористой среды в промотировании образования газовых гидратов для развития технологии хранения газа в гидратной форме.....	140
Прачкин В.Г.	
Влияние ультразвука на скорость фильтрации нефти.....	142
Муллакаев М.С., Муллакаев Р.М.	
Сонохимическая технология транспортировки высоковязкой нефти.....	144
Доломатов М.Ю., Телин А.Г.	
Структурная модель аномалии вязкости гидрогелевых систем.....	146
Рождественский Е.А., Кувшинов В.А.	
Определение глицерина и борной кислоты методом капиллярного электрофореза в нефтевытесняющих композициях и пластовой воде.....	148
Мещеряков Е.П., Курзина И.А., Исупова Л.А.	
Разработка эффективного адсорбента для осушки ПНГ.....	150
Смирнова Е.Ю., Волкова Г.И., Морозова А.В.	
Влияние условий ультразвуковой обработки на свойства эмульсий.....	152
Прозорова И.В., Юдина Н.В., Корнеев Д.С.	
Влияние амфифильного полимера и карбоновых кислот на структурно-механические свойства высокопарафинистой нефти.....	154
Тарасов В.Е., Кривцова К.Б.	
Исследование ингибирующего влияния природных нефтяных смол на процесс коагуляции асфальтенов.....	156
Кувшинов И.В., Кувшинов В.А., Алтунина Л.К., Тихонова Л.Д.	
Компьютерная методика подбора солевого состава жидкости глушения требуемой плотности.....	158
Фуфаева М.С., Манжай В.Н., Бондалетов В.Г.	
Криогели, наполненные фторсодержащими соединениями.....	160
Кадычагов П.Б., Русских И.В., Стрельникова Е.Б.	
Динамика состава органических загрязнителей в р. Томь на территории Кузбасса...	162
Кадычагов П.Б., Овсянникова В.С.	
Влияние Томского нефтехимического комбината на состав почвенной микрофлоры и органического вещества.....	164
Овсянникова В.С., Щербакова А.Г.	
Влияние МФК МИКА и ее компонентов на пластовую микрофлору Усинского месторождения.....	166
Овсянникова В.С., Щербакова А.Г.	
Влияние ГЭР и композиций на их основе на пластовую микрофлору и биodeградацию нефти.....	168
Ященко И.Г., Полищук Ю.М.	
Высокопарафинистые нефти Российской Арктики.....	170
Холмуродов Т.А., Мирзаев О.О.	
Влияние поверхностно-активных веществ на внутрипластовое облагораживание тяжелой нефти.....	172
Мирзаев О.О., Алиев Ф.А., Холмуродов Т.А., Вахин А.В., Долгих С.А.	
Акватермолиз нефти Ашальчинского месторождения Республики Татарстан.....	174

Щербань А.И., Гришина И.Н., Любименко В.А. Компьютерное моделирование взаимодействий противотурбулентной добавки к высоковязким нефтепродуктам с парафинами и асфальтенами.....	176
Валиев Д.З., Кемалов Р.А., Кемалов А.Ф. Разработка комплексной технологии облагораживания высоковязкой нефти на стадиях добычи и транспортировки.....	177
Мухаматдинов И.И., Лапин А.В., Вахин А.В. Исследование влияния гидротермально-каталитических процессов на нефтесодержащую породу Усинского месторождения.....	179
Ганиева Г.Р., Маннанов И.И., Смелов А.А. Оценка эффективности применения пенокислотной обработки.....	181
СЕКЦИЯ С	183
Авдеенко Е.А., Климов О.В., Надеина К.А., Сайко А.В., Носков А.С. Селективная гидроочистка бензина каталитического крекинга на СоМо-катализаторе, приготовленном с использованием аморфного алюмосиликата.....	184
Надеина К.А., Романова Т.С., Ватутина Ю.В., Данилова И.Г., Казаков М.О., Герасимов Е.Ю., Просвирин И.П., Пахарукова В.П., Климов О.В., Носков А.С. Модификация предшественника оксида алюминия В, La, Si, Zr, как один из способов регулирования характеристик катализаторов гидропроцессов.....	186
Уразов Х.Х., Свириденко Н.Н. <i>In-situ</i> катализаторы на основе соединений никеля и кобальта для получения синтетической нефти.....	188
Потылицына А.Р., Бауман Ю.И., Мишаков И.В., Шубин Ю.В., Волочаев М.Н., Серкова А.Н., Ведягин А.А. Переработка полихлорированных углеводородов на самоорганизующихся никелевых катализаторах с получением углеродных нановолокон.....	190
Павлова С.Н., Горкуша А.С., Нартова А.В., Рогов В.А., Исупова Л.А. Влияние метода приготовления и состава слоистых перовскитов $Sr_{2-x}Ln_xTiO_4$ на структурные и каталитические свойства в реакции окислительной конденсации метана.....	192
Копычева У.Н., Чузлов В.А. Повышение эффективности каталитической переработки легких бензиновых фракций с использованием математического моделирования.....	194
Юртаева А.С., Потапенко О.В., Бобкова Т.В. Влияние способа нанесения цинка на цеолит ZSM-5 на селективность образования аренов в реакциях крекинга углеводородного сырья.....	196
Бояр С.В., Копытов М.А. Конверсия смеси нефтяного остатка и растительного масла в присутствии каталитической добавки на основе оксидов железа.....	198
Жиров Н.А., Журавков С.П., Петренко Т.В., Акимов А.С. Влияние условий сушки и термообработки на физико-химические свойства Со-Мо-содержащих каталитических систем.....	200
Данилова И.Г., Дик П.П., Сорокина Т.П., Казаков М.О., Габриенко А.А., Доронин В.П., Князева Е.Е., Иванова И.И., Климов О.В., Носков А.С. Влияние кислотности высококремнеземных USY цеолитов на гидрокрекинг ВГО на NiMo/USY+Al ₂ O ₃ катализаторах.....	202
Быкова Е.С., Надеина К.А., Климов О.В., Носков А.С., Герасимов Е.Ю. Влияние присутствия водной фазы в дизельной фракции на активность катализаторов гидроочистки.....	204
Сафин В.А., Кузнецов П.Н., Косицына С.С., Бурюкин Ф.А. Вовлечение каменного угля в производство углеродных связующих материалов....	206

Восмериков А.А., Восмерикова Л.Н. Получение олефиновых углеводородов из пропана на модифицированных цеолитных катализаторах.....	208
Ватутина Ю.В., Надеина К.А., Данилевич В.В., Шефер К.И., Климов О.В., Носков А.С. Влияние χ - Al_2O_3 на формирование активного компонента и активность $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов гидроочистки.....	210
Миронов Н.А., Тазеев Д.И., Милордов Д.В., Тазеева Э.Г., Якубова С.Г., Якубов М.Р. Получение и каталитическая активность комплексов переходных металлов с нефтяными порфириновыми лигандами.....	212
Ковеза В.А., Потапенко О.В., Лавренов А.В. Каталитическое превращение этанола на модифицированном фосфором цеолите ZSM-5 для получения легких олефинов и ароматических углеводородов.....	214
Федушак Т.А., Уймин М.А., Майков В.В., Журавков С.П., Величкина Л.М., Коган В.М. Влияние криогенных условий измельчения молибденита на активность массивных сульфидных катализаторов на его основе.....	216
Богомолова Т.С., Смирнова М.Ю., Климов О.В., Носков А.С. Гидроизомеризация n-алканов на бифункциональных $\text{Ni}_2\text{P}/\text{ZSM-23-Al}_2\text{O}_3$ катализаторах.....	218
Бунаев А.А., Долганова И.О., Долганов И.М. Разработка модели пиролиза бензиновой фракции.....	220
Foroutan S.G., Ivashkina E.N. Response surface methodology models for thermodynamic calculations of FCC reaction with the aim of propylene production.....	222
Свириденко Н.Н., Уразов Х.Х., Кирик Н.П., Аншиц А.Г. Каталитический крекинг тяжелых нефтей в присутствии NiCrWC катализатора.....	224
Гончаров А.В., Кривцов Е.Б. Трансформация серосодержащих компонентов гудрона в процессе иницированного крекинга.....	226
Афонникова С.Д., Мишаков И.В., Бауман Ю.И., Ведягин А.А., Шубин Ю.В. Переработка C_2+ углеводородов на самоорганизующихся катализаторах методом CCVD для получения УНВ.....	228
Потапенко О.В., Юртаева А.С., Бобкова Т.В., Доронин В.П. Реакции переноса водорода при превращении углеводородов и гетероатомных соединений на цеолитсодержащих катализаторах.....	230
Казаков М.О., Казакова М.А., Ревякин М.Е., Селютин А.Г., Парфенов М.В., Ватутина Ю.В., Климов О.В., Носков А.С. Графитизация оксида алюминия как способ увеличения активности $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатора гидроочистки.....	232
Леонтьева Н.Н., Степанова Л.Н., Лавренов А.В., Черепанова С.В., Дроздов В.А. Формирование смешанной оксидной системы Mg-Ga-Ox для использования в качестве носителя платиновых катализаторов дегидрирования пропана.....	234
Карпова Т.Р., Моисеенко М.А., Степанова Л.Н., Лавренов А.В., Арбузов А.Б., Леонтьева Н.Н., Бухтияров А.В., Глазнева Т.С. Формирование активных центров алюмомолибденового катализатора для различных превращений углеводородов.....	235

Авдеенко Е.А., Климов О.В., Надеина К.А., Голубев И.С., Герасимов Е.Ю., Носков А.С.	
Влияние пептизирующего агента на свойства катализаторов гидроочистки бензина каталитического крекинга.....	236
Мухачёва П.П., Ватутина Ю.В., Надеина К.А., Кругляков В.Ю., Климов О.В., Носков А.С.	
Исследование влияния пластифицирующего агента на реологические свойства формовочных масс псевдобемита, на свойства Al_2O_3 -носителей и $CoMoP/Al_2O_3$ катализаторов гидроочистки дизельной фракции.....	238
Саломатина А.А., Надеина К.А., Климов О.В., Носков А.С.	
Влияние соотношения Ni/Mo на структуру и каталитические характеристики NiMo/ Al_2O_3 катализаторов в селективном гидрировании изопрена.....	240
Романова Т.С., Надеина К.А., Данилова И.Г., Герасимов Е.Ю., Просвирин И.П., Климов О.В., Носков А.С.	
Исследование влияния одновременного введения кремния и бора на характеристики NiMo/ $\gamma-Al_2O_3$ катализаторов предгидроочистки сырья каталитического крекинга.....	242
Крестьянинова В.С., Сайко А.В., Климов О.В., Надеина К.А.	
Определение группового, фракционного и элементного состава термолизного масла и продуктов его гидрогенизационной переработки.....	244
Туктин Б.Т., Темирова А.М., Сайдилда Г.Т., Омарова А.А.	
Переработка пропан-бутановой фракции на модифицированных цеолитных катализаторах.....	246
Величкина Л.М., Восмериков А.В.	
Получение высокооктановых бензинов на висмутсодержащих цеолитных катализаторах.....	248
Валетова Н.Б., Семенычева Л.Л., Митин А.В.	
Выявление прекурсоров бензола в катализате риформинга.....	250
Nemtsev M.N., Frantsina E.V.	
Formalization of the hydrocarbons conversion scheme for catalytic reforming process....	252
Аркенова С.Б., Ивашкина Е.Н., Калиев Т.А., Афанасьева Д.А., Белинская Н.С.	
Разработка модели реактора процесса гидроочистки вакуумного газойля.....	254
Осипов А.В., Петров И.Я., Ушаков К.Ю., Богомолов А.Р.	
Влияние технологических параметров на гидроожигение барзасского сапромиксита в присутствии тетралина.....	256
Можайская М.В., Певнева Г.С.	
Влияние концентрации добавки нитрата железа на крекинг смеси мазут-механоактивированный горючий сланец.....	258
Певнева Г.С., Воронежская Н.Г., Копытов М.А.	
Исследование процесса коксообразования SARA фракций методом термогравиметрии.....	260
Воронецкая Н.Г., Певнева Г.С.	
Термическое поведение высокомолекулярных компонентов тяжелой метановой нефти при термолизе в углеводородной среде.....	262
Коботаева Н.С., Скороходова Т.С.	
Удаление серосодержащих соединений дизельного топлива с использованием ионных жидкостей.....	264
Будаев Ж.Б., Коробицына Л.Л., Барбашин Я.Е., Восмериков А.В.	
Исследование коксовых отложений, образующихся на 4% Mo/ZSM-5 катализаторах в процессе дегидроароматизации метана.....	266

Кожевникова Ю.В., Сердюкова Е.Ю., Николаева Д.А. Исследование возможности вовлечения жидких биокomпонентов в сырье гидроочистки дизельного топлива.....	268
Гусейнова Г.А., Мухтарова Г.С., Алиева Н.М., Гасимова Г.А., Рашидова С.Ю., Гаджиева И.А. Алкилирование дистиллятных масляных фракций газами каталитического крекинга на различных каталитических системах.....	270
Рашидова С.Ю. Гидрокрекинг деасфальтизата из парафинистой нефти Сангачалы-дениз.....	272
Логманова С.Б. Технологический процесс для регенерации отработанного масла.....	274
Тянах С., Байкенов М.И., Гюльмалиев А.М., Фэн-Юнь Ма Кинетика термической деструкции первичной каменноугольной смолы с нанесенными на микросиликат никеля, кобальта и железа.....	276
Павлычева Е.А. Производство нефтяного церезина в России.....	278
Решетина М.В., Мельников Д.П., Глотов А.П. Pd-содержащие катализаторы для селективного гидрирования ацетилена на основе нанотрубок галлуазита.....	280
Филиппова Н.А., Артемьева А.С., Куватова Р.З., Григорьева Н.Г. Микропористые и иерархические цеолиты в синтезе пиридинов и хинолинов.....	282
Алфаяд А.Г.Х., Брызгалов Н.И., Валиев Д.З., Кемалов Р.А. Получение синтез-газа методом паровой конверсии метана.....	284
Харитонов О.С., Бронская В.В. Очистка нефтешлама при помощи бактериальных штаммов.....	286
Ваганов Р.А., Кузьмичева М.В., Шмаргунова М.С. Свойства продуктов совместной гидроочистки дизельной фракции и рапсового масла в различных условиях.....	288
Павлова А.А., Бердникова А.А., Францина Е.В. Влияние углеводородного состава дизельного топлива на изменение его низкотемпературных свойств.....	290
СЕКЦИЯ D	292
Жеребцов С.И., Вотолин К.С., Шпакодраев К.М., Малышенко Н.В., Исмагилов З.Р. Экстракционная переработка бурых углей.....	293
Aruinaa A., Bai Zongqing, Bai Jin, Narangerel J. Reactivity of Mongolian low-rank coals during pyrolysis and char gasification.....	295
Солдун Ш.Н. Экстракция тувинских каменных углей бензолом при сверхкритических условиях..	297
Narangerel J., Aruinaa A., Nasantogtokh O., Tuvshinbayar L. Characterization of low temperature tar of coal from Eldev deposit.....	299
Аркаченкова В.В., Поваляев П.В., Зеленцов Д.О., Францина Е.В., Гринько А.А., Петрова Ю.Ю. Переработка природного асфальтита в атмосферной плазме дугового разряда постоянного тока.....	301
Буланова С.А., Зеленцов С.В., Крапивницкая Т.О., Песков Н.Ю., Глявин М.Ю., Денисенко А.Н., Сачкова А.А. Получение низкомолекулярных органических компонентов методом микроволнового пиролиза торфа.....	303
Сизова Н.В., Лоскутова Ю.В., Огородников В.Д. Антиоксидантные свойства нефти и асфальтенов после воздействия физических полей.....	305

Лоскутова Ю.В., Кухарева Е.В., Огородников В.Д. Влияние электромагнитного поля на вязкостно-температурные, энергетические и антиоксидантные свойства смолистой нефти.....	307
Пантилов П.В., Кривцов Е.Б., Можайская М.В., Гончаров А.В. Состав продуктов термической обработки высокосернистого горючего сланца.....	309
Насырова З.Р., Каюкова Г.П., Вахин А.В. Дифференциация смол, асфальтенов и керогенов из пород доманиковых отложений Татарстана до и после обработки в сверхкритической воде.....	311
Нальгиева Х.В., Копытов М.А. Изменения структурно-групповых характеристик асфальтенов в процессе термолиза в сверхкритической воде в присутствии каталитической добавки на основе оксидов железа.....	313
Дорошкевич С.Ю., Воробьев М.С., Торба М.С., Леванисов В.А., Коваль Н.Н., Сулакшин С.А. Низкоэнергетические ускорители электронов с плазменным эмиттером и выводом пучка в атмосферу для обработки органических материалов.....	315
Минич А.С., Минич И.Б., Чурсина Н.Л., Васильев С.Е., Финичёва А.А., Кудряшов С.В., Рябов А.Ю., Петренко Т.В., Очердько А.Н. Влияние активированной плазмой воды, полученной в различных газовых средах, на посевные качества семян и рост проростков салата посевого.....	317
Рябов А.Ю., Кудряшов С.В. Воздействие плазмы барьерного разряда на этилен.....	319
Лещик А.В., Очердько А.Н., Кудряшов С.В., Прозорова И.В., Петренко Т.В., Сизова Н.В. Депрессорные и антиоксидантные свойства соединений, полученных при окислении бензола воздухом в барьерном разряде.....	321
Лапуть О.А., Очердько А.Н., Кудряшов С.В., Курзина И.А. Влияние плазменного воздействия на физико-химические свойства и биосовместимость скаффолдов на основе полилактида.....	323
Сурнина Е.Н., Буренина А.А., Соснин Э.А., Пак Т.С. Влияние УФБ-излучения на рост и развитие яровой пшеницы (<i>Triticum Aestivum L</i>)	325
Петухов Д.Ю., Воробьев М.С., Дорошкевич С.Ю., Торба М.С., Терещенко Н.Н., Кашеутова Е.С. Предпосевная обработка семян на импульсном широкоапертурном ускорителе электронов с плазменным катодом.....	327
Линкевич Е.В., Юдина Н.В. Феррогуминовый комплекс из механоактивированного окисленного бурого угля...	329
Юдина Н.В., Савельева А.В. Изменение физико-химических свойств гуминовых кислот из бурого угля при механохимическом воздействии.....	331
Лоскутова Ю.В., Савельева А.В. Влияние химических реагентов и магнитного поля на физико-химические свойства пластовой воды.....	333
Панченко А.А., Винокуров В.А. Синтез биокompозита на основе микрофибриллярной целлюлозы и полимолочной кислоты.....	335
Волохова А.А., Федоришин Д.А., Спиридонова Т.С., Твердохлебов С.И., Курзина И.А. Композитные антибактериальные полимер-кальций-фосфатные покрытия для имплантатов на основе титана.....	337
Нейфельд А.Л., Савиных Ю.В., Орловский В.М. Радиолиз смолистых компонентов нефти Нурлатского месторождения.....	339

Доломатова М.М., Паймурзина Н.Х., Латыпов К.Ф., Манапов Р.С., Ермаков Д.Ю. Новые оптические методы исследования структуры и свойств углеводородных систем.....	341
Костырева Е.А., Каширцев В.А., Павлова О.Н., Сотнич И.С., Шевченко Н.П. Первые результаты модельных экспериментов процессов биодegradации ОВ донных осадков (мыс Горевой утес, озеро Байкал).....	343
Галикеева Л.Р., Сердюкова Е.Ю., Кожевникова Ю.В. Особенности применения узких фракций бионефти в качестве компонента биодизельного топлива.....	345
Лыков В.В., Махмудова Л.Ш., Лаиева Х.Ш. Снижение скорости образования асфальтено-смоло-парафиновых образований (АСПО) импульсным плазменным электрогидравлическим разрядом.....	347
Тамбовцева Т.А., Бобкова Е.С. Химия высоких энергий как перспективный способ очистки водных объектов от лаурилсульфата натрия.....	349
Джамалов З.З. Перспективы получения биоэтанола в присутствии штаммов базидиальных грибов из лигноцеллюлозного сырья.....	351
Муллакаев Р.М., Гонопольский А.М. Термосонохимическая технология очистки нефтезагрязненных стоков ПАО «Транснефть».....	353
Гальченко Н.К., Дампилон Б.В., Колесникова К.А., Сорокова С.Н. Фазово-структурная эволюция покрытий из белых чугунов в условиях вакуумной электронно-лучевой наплавки в зависимости от системы легирования.....	355
Авторский указатель.....	357



ПРИГЛАШАЕМ ВАС НА
XIII
МЕЖДУНАРОДНУЮ
КОНФЕРЕНЦИЮ
«ХИМИЯ НЕФТИ И ГАЗА»

ДО ВСТРЕЧИ!