



# НефтеГазоХимия

НАУЧНЫЙ ИНФОРМАЦИОННЫЙ СБОРНИК

OIL & GAS CHEMISTRY

ЖУРНАЛ ИЗДАЕТСЯ ПРИ ПОДДЕРЖКЕ ООО «СИБУР»

4 2015

ЧИТАЙТЕ В НОМЕРЕ:

Перспективы развития  
нефтегазохимического комплекса  
Республики Татарстан  
стр. 12

Производство полимерных  
компози́тов и влияние  
производственных факторов  
на конечные свойства  
компози́тных частиц  
стр. 22

Сопряжение и инициирование  
химических реакций  
в гетерогенном катализе  
стр. 56





ЖУРНАЛ ИЗДАЕТСЯ ПРИ ПОДДЕРЖКЕ ООО «СИБУР»

Подписной индекс 58754 в Агентстве «Роспечать»  
по каталогу «Издания органов НТИ»  
Подписной индекс 43221  
по каталогу «Пресса России»

Журнал включен в перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук в соответствии с приказом Минобрнауки России от 03 июня 2015 г. № 560. Сформированный перечень вступил в силу 1 декабря 2015 г.

**Издатель**  
ООО «ОБРАКАДЕМНАУКА»

**Учредитель**  
ООО «ОБРАКАДЕМНАУКА»

**Ответственный редактор**  
Татьяна Шкерина

**Дизайн-макет и верстка**  
Наталья Полякова

**Корректор**  
Вероника Осканян

**Язык публикаций:**  
русский и английский

**Адрес редакции:**  
119313, Москва, ул. Гарибальди, д. 4Г  
Тел.: +7(926)460-88-24  
+7(916)593-05-29  
tshkerina@yandex.ru  
www.og-chemistry.ru

Журнал распространяется по подписке, на отраслевых конференциях, выставках и форумах, по рассылке.

Все статьи подлежат обязательному рецензированию.

Все материалы журнала защищены авторским правом.  
При перепечатке или использовании ссылка на журнал «НефтеГазоХимия» обязательна.

**По вопросам размещения  
рекламно-информационных  
материалов обращаться:**  
akademnauka@rambler.ru

Подписано в печать 18.12. 2015.  
Тираж 2000 экз.  
Отпечатано в типографии «Роликс».  
Заказ № 7403 .

## РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ

|                                      |                                                                                                                                                                                 |
|--------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Карисалов</b><br>Михаил Юрьевич   | Заместитель председателя правления – исполнительный директор ООО «СИБУР», ОАО «СИБУР Холдинг», Россия                                                                           |
| <b>Номоконов</b><br>Василий Петрович | Член правления – управляющий директор, ООО «СИБУР», Россия                                                                                                                      |
| <b>Вертягин</b><br>Алексей Сергеевич | Директор подразделения «Капитальные вложения и инвестиционные проекты» ООО «СИБУР» – управляющей организации ПАО «СИБУР Холдинг». Генеральный директор ОАО «НИПИГазпереработка» |
| <b>Теляшев</b><br>Раушан Гумерович   | Генеральный директор<br>ОАО «ВНИИ НП», Россия                                                                                                                                   |

## РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

### ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР

|                                     |                                                                                                                 |
|-------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Хаджиев</b><br>Саламбек Набиович | Доктор химических наук, академик РАН, директор Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Россия |
|-------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

### ЗАМЕСТИТЕЛЬ ГЛАВНОГО РЕДАКТОРА

|                                   |                                                                                                                                                           |
|-----------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Лапидус</b><br>Альберт Львович | Доктор химических наук, профессор, член-корреспондент РАН, Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, Россия |
|-----------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

### СОСТАВ РЕДАКЦИОННОЙ КОЛЛЕГИИ

|                                               |                                                                                                                                                                                      |
|-----------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Анаников</b><br>Валентин Павлович          | Доктор химических наук, профессор, член-корреспондент РАН, Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Россия                                                               |
| <b>Анисимов</b><br>Александр Владимирович     | Доктор химических наук, профессор, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Россия                                                                                |
| <b>Вайткамп Ж.</b>                            | Профессор, Институт технической химии Штутгартского университета, Германия                                                                                                           |
| <b>Гусейнов</b><br>Фирудин Ильясович          | Профессор, ООО «ЛУКОЙЛ-Нижегороднинефтепроект», Россия                                                                                                                               |
| <b>Егоров</b><br>Михаил Петрович              | Доктор химических наук, академик РАН, директор Института органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Россия                                                                          |
| <b>Жагфаров</b><br>Фирдавес<br>Гаптелфартович | Доктор технических наук, профессор, член-корреспондент РАЕН, РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, Россия                                                                               |
| <b>Казанский</b><br>Владимир Борисович        | Доктор химических наук, профессор, академик РАН, Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Россия                                                                         |
| <b>Койфман</b><br>Оскар Иосифович             | Доктор химических наук, профессор, член-корреспондент РАН, президент Ивановского химико-технологического института, Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Россия           |
| <b>Мешалкин</b><br>Валерий Павлович           | Доктор технических наук, профессор, член-корреспондент РАН, Международный институт логистики ресурсосбережения и технологической инноватики РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия         |
| <b>Мовсумзаде</b><br>Эльдар Мирсамедович      | Заместитель главного редактора<br>Доктор химических наук, профессор, член-корреспондент РАО, советник ректора Уфимского государственного нефтяного технического университета, Россия |
| <b>Паварелли Г.</b>                           | Профессор, Болонский университет, Италия                                                                                                                                             |
| <b>Стефан</b><br>Эрнст                        | Профессор, Технический университет Кайзерслаутерна, Германия                                                                                                                         |
| <b>Теляшев</b><br>Эльшат Гумерович            | Доктор технических наук, профессор, член-корреспондент АН РБ, Институт нефтехимпереработки Республики Башкортостан, Россия                                                           |
| <b>Третьяков</b><br>Валентин Филиппович       | Доктор технических наук, профессор, Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Россия                                                                                  |
| <b>Швец</b><br>Валерий Федорович              | Доктор химических наук, профессор, РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия                                                                                                                  |

Quarterly

SCIENTIFIC  
INFORMATION  
JOURNAL



# Oil & Gas Chemistry

Issue **4, 2015**  
Moscow, Russia

**Founder:**

«OBRAKADENNAUKA»  
Publishing House, Ltd.

**Editorial director**

Shedrina L.A.

**Computer Making**

Polyakova N.O.

**Address:**

4G, ul. Garibaldi, Moscow,  
119313, Russia.

Phone: 8-926-460-88-24

E-mail: akademnauka@rambler.ru

Website: www.og-chemistry.ru

**Subscribe overseas**

MK-Periodica

E-mail:

www.periodicals.ru

Tel.: (495) 672-70-12;

fax (495) 306-37-57

Signed for printing 21.12.2015.

Printing 2000 copies.

Printed by Rolics.

Order number 7403.

THE JOURNAL IS PUBLISHED WITH THE SUPPORT OF SIBUR

**EDITORIAL BOARD**

|                         |                                                                                                               |
|-------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Karisalov M. Yu.</b> | Executive Director, SIBUR, Russia                                                                             |
| <b>Nomokonov V.P.</b>   | Managing Director, SIBUR, Russia                                                                              |
| <b>Vertiyagin A.S.</b>  | Division Director «Capital investments and investment projects»<br>SIBUR, Director General NIPIgaspererabotka |
| <b>Telyashev R.G.</b>   | General director of All-Russian Scientific-Research Institute for<br>Petroleum Processing, Russia             |

**EDITORIAL STAFF**

**EDITOR-IN-CHIEF**

|                      |                                                                                       |
|----------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Khadzhev S.N.</b> | Acad. RAS, Prof., Director, Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis RAS, Russia |
|----------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|

**DEPUTY EDITOR-IN-CHIEF**

|                     |                                                                                 |
|---------------------|---------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Lapidus A.L.</b> | Corresponding Member RAS, Prof., Gubkin State University of Oil and Gas, Russia |
|---------------------|---------------------------------------------------------------------------------|

**EDITORIAL STAFF MEMBER**

|                        |                                                                                                                                                                  |
|------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Ananikov V.P.</b>   | Corresponding Member RAS, Prof., Zelinsky Institute of Organic Chemistry RAS, Russia                                                                             |
| <b>Anisimov A.V.</b>   | Prof., Lomonosov Moscow State University, Russia                                                                                                                 |
| <b>Jens Weitkamp</b>   | Prof., Dr.-Ing., Institute of Technical Chemistry, University of Stuttgart, Germany                                                                              |
| <b>Guseinov F.I.</b>   | Prof., LUKOIL-NIZHEGORODNIINEFTEPROEKT, Russia                                                                                                                   |
| <b>Egorov M.P.</b>     | Acad. RAS, Prof., Director, Zelinsky Institute of Organic Chemistry RAS, Russia                                                                                  |
| <b>Zhagfarov F.G.</b>  | Dr. Sci. (Tech.), Prof. of the Gaschemistry Department. Gubkin Russian State University of Oil and Gas, Russia                                                   |
| <b>Kazansky V.B.</b>   | Prof., Acad. RAS, Zelinsky Institute of Organic Chemistry RAS, Russia                                                                                            |
| <b>Koifman O.I.</b>    | Prof., Corresponding Member RAS, Krestov Institute of Solution Chemistry RAS, Rector of Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Russia             |
| <b>Meshalkin V.P.</b>  | Prof., Corresponding Member RAS, D. Mendeleyev University of Chemical Technology, Russia                                                                         |
| <b>Movsumzade E.M.</b> | Deputy Editor-in-Chief<br><br>Corresponding Member of Russian Academy of Education, Ufa State Petroleum Technological University, Deputy Editor in Chief, Russia |
| <b>Pavarelli G.</b>    | Prof., Universita di Bologna, Italy                                                                                                                              |
| <b>Stefan Ernst</b>    | Prof., Dr.-Ing., Technical University Kaiserslautern, Germany                                                                                                    |
| <b>Telyashev E.G.</b>  | Prof., Dr.Tech.Sci., State Unitary Enterprise Institute of Petrochemical Processing of RB                                                                        |
| <b>Tretyakov V.F.</b>  | Prof., TIPS RAS, Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies, Russia                                                                         |
| <b>Shvets V.F.</b>     | Prof., D. Mendeleyev University of Chemical Technology, Russia                                                                                                   |



## СОДЕРЖАНИЕ

4 2015

### ЮБИЛЕЙНЫЕ ДАТЫ

Ученый – исследователь – организатор

Создатель управляющих и информационных систем

6  
9

### СТРАТЕГИЯ РАЗВИТИЯ

**Яруллин Р.С.** Перспективы развития нефтегазохимического комплекса Республики Татарстан

12

### ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ И ПРОДУКТЫ

**Вертягин С.А., Бородин А.В., Мовсумзаде Э.М.** Вторая ступень переработки нефтяного промыслового газа

17

**Странска Э., Недела Д., Крживчик Я., Вейнертова К.**

Производство полимерных композитов и влияние производственных факторов на конечные свойства композитных частиц

22

**Морозова Я.** Мембранный инновационный центр (MIC). Ваш партнер для промышленных исследований и инноваций

28

**Козлов А.М., Карпов А.Б., Федорова Е.Б.,**

**Жагфаров Ф.Г.** Определение энергии – важный фактор при реализации природного газа

31

**Усачев М.Н., Ефимова Ю.А., Зайцев Н.К.** Определение неорганических примесей методом масс-спектрометрии высокого разрешения с индуктивно связанной плазмой в образцах триэтиленгликоля после осушки природного газа

35

**Захарченко М.В., Люшин М.М., Осипов А.В.**

Геохимическая характеристика нефтей Оренбургской области по углеводородам-биомаркерам

40

**Каримов Э.Х., Каримов О.Х.** Дегидрирование

с промежуточным окислением образующегося водорода

45

### ЗАЩИТА ЭКОСИСТЕМ И УТИЛИЗАЦИЯ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ

**Бабаев Э.Р., Мовсумзаде Э.М.** Биологическая утилизация тяжелых металлов

49

### КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

**Мурадова П.А., Зульфугарова С.М., Шакунова Н.В., Литвишков Ю.Н., Третьяков В.Ф., Талышинский Р.М.**

Кислотные свойства поверхности армированных алюминием алюмооксидных носителей, сформированных в поле СВЧ

52

**Илолов А.М., Будняк А.Д., Эзинкво Г.О.** Сопряжение и иницирование химических реакций в гетерогенном катализе

56

**Ефремов В.Н., Кашинская А.В., Поливанов Б.И., Боевская Е.А., Голосман Е.З.** О разрушении катализатора метанирования под воздействием водного раствора поташа

*1. Никель-алюминиевый катализатор НИАП-07-01 (НКМ-1)*

62

### Информация ФАСТ ИНЖИНИРИНГ

67

Перечень статей, опубликованных в журнале «НефтеГазоХимия» в 2015 г.

68

Запатентовано в России

70



Юбилейные даты

6



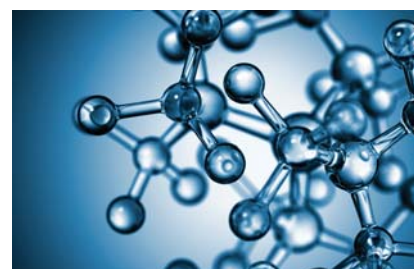
Стратегия развития

12



Экология

49



Кинетика и катализ

52

## CONTENTS

4 2015

### JUBILEE DATES

Original Scientist – Research Scientist – Organizer  
Creator of control and information systems

6  
9

### DEVELOPMENT STRATEGY

**Yarullin R.S.** Prospects of development of gas and petrochemical complex of the Republic of Tatarstan

12

### CHEMICAL TECHNOLOGIES AND PRODUCTS

**Vertiyagin S.A., Borodin A.V., Movsumzade E.M.**

The second step of refining of petroleum craft gas up to get chemistry compounds

17

**Stranska E., Nedela D., Krivcik J., Weinertova K.** The production of polymer composites and influence of production factors on the resulting properties of composite particles

22

**Morozova Ya.** Membrane innovation centre (MIC)

28

**Kozlov A.M., Karpov A.B., Fedorova E.B., Zhagfarov F.G.**

The definition of energy is an important factor in the implementation of natural gas

31

**Usachev M.N., Efimova Yu.A., Zaitsev N.K.** Determination of inorganic impurities by ISP – MS in triethylene glycol after drying of natural gas

35

**Zakharchenko M.V., Lyushin M.M., Osipov A.V.**

Geochemical characteristics of oils Orenburg region of hydrocarbon biomarkers

40

**Karimov E.Kh., Karimov O.Kh.** Dehydrogenation with intermediate oxidation formed hydrogen

45

### PROTECTION OF ECOSYSTEMS AND UTILIZATION OF INDUSTRIAL WASTES

**Babayev E. R., Farzaliyev V.M., Mamedova. P.Sh., Movsumzadeh E.M.** Biological utilization of heavy metals

49

### KINETICS AND CATALYSIS

**Muradova P.A., Zulfugarova S.M., Shakunova N.V., Litvishkov Yu.N., Tretyakov V.F. Talyshinskiy R.M.,** Acidic surface properties of alumina-reinforced aluminum carriers generated in the microwave

52

**Ilolov A.M., Budnyak A.D., Ezinkwo G.O.** Coupling and initiation of chemical reactions in heterogeneous catalysis

56

**Efremov V.N., Kashinskaya A.V., Polivanov B.I., Boevskaya E.A., Golosman E.Z.** About destruction of methanation catalyst under the action of potassium carbonate water solution of potash. *I. The nickel-aluminium catalyst NIAP- 07-01 (NKM-1)*

62

### Information FAST ENGINEERING

67

List of articles published in 2015

68

PATENT INFORMATION SURVE

70



Jubilee dates

6



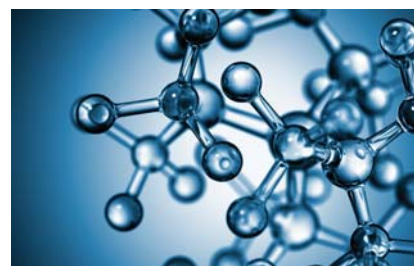
Development strategy

12



Environment

49



Kinetics and catalysis

52



### **Уважаемые читатели!**

Позвольте мне от имени коллектива журнала «НефтеГазоХимия» и от себя лично поздравить вас с Новым 2016 годом.

На страницах нашего журнала мы стремимся освещать все важные события, происходящие в области нефтехимической и газоперерабатывающей промышленности. Мы рассказываем о последних достижениях в этой отрасли народного хозяйства, вспоминаем об известных людях науки прошлых лет и сегодняшнего времени, а также о наиболее важных и интересных проектах и мероприятиях, проходивших в последнее время как в нашей стране, так и за рубежом.

Хочу напомнить вам, что прошедший год ознаменовался несколькими важными событиями в нефтегазохимической отрасли. В частности, СИБУР отметил в 2015 году свое 20-летие. За прошедшие годы СИБУР, пройдя большой путь в своем развитии, вырос в крупнейшую газоперерабатывающую и нефтехимическую компанию и отраслевого лидера по инвестиционной активности, чья деятельность имеет большое значение для энергетики нашей страны.

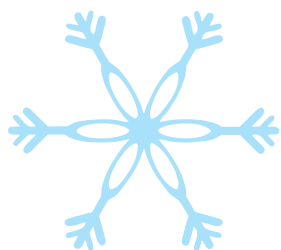
Еще одно важное событие уходящего года – начало строительства Амурского газоперерабатывающего завода, в котором по специальному телемосту принял участие президент России В.В. Путин. Ввод Амурского ГПЗ планируется в 2019–2021 годах. Предприятие будет производить этан, пентан, бутан и гелий как для внутреннего рынка, так и на экспорт.

В мае минувшего года в Уфе прошел V международный форум «Большая химия», о котором мы также писали на страницах нашего журнала. Этот форум стал ведущей отраслевой площадкой для конструктивного диалога власти, бизнеса и сообщества в сфере нефтегазохимии.

Также среди важнейших событий этого года нельзя не упомянуть международную выставку «Химия-2015», прошедшую в октябре в «Экспоцентре». В этом году, кстати, было отмечено сразу три юбилея: 50-летие самой выставки, 100-летие со дня рождения ее основателя Л.А. Костандова и 40-летие присуждения этому мероприятию Знака Всемирной ассоциации выставочной индустрии. Выставка «Химия-2015» играет важную роль в укреплении международной научно-технической кооперации в области химии и химических технологий.

От души желаю вам, дорогие читатели, чтобы новый 2016 год стал яркой вехой для вашей научной и производственной деятельности, чтобы он был связан с новыми общественными достижениями и личными успехами! Счастья, здоровья и благополучия вам и вашим семьям!

А.Л. Лapidус,  
заместитель главного редактора  
журнала «НефтеГазоХимия», член-корреспондент РАН,  
доктор химических наук, профессор



# УЧЕНЫЙ – ИССЛЕДОВАТЕЛЬ – ОРГАНИЗАТОР



В январе 2016 года замечательному ученому и исследователю, государственному деятелю, главному редактору журнала «НефтеГазоХимия», академику РАН, доктору химических наук, профессору Саламбеку Наибовичу Хаджиеву исполняется 75 лет!

Саламбек Наибович Хаджиев родился 7 января 1941 года в с. Шали Шалинского района РФ (в то время – Чечено-Ингушская АССР). В 1962 году окончил Грозненский нефтяной институт по специальности «Инженер-технолог по нефти и газу». С 1967 по 1990 год работал в Грозненском нефтяном научно-исследовательском институте (ГрозНИИ), где за это время прошел путь от старшего научного сотрудника до директора института. В 1991 году возглавлял Министерство химической и нефтехимической промышленности СССР. С 1992 по 1994 год был генеральным директором НПО «Грознефтехим». В 1995 году во время первой чеченской войны возглавлял Правительство национального возрождения Чеченской Республики. В 1996 году С.И. Хаджиев – председатель Государственного комитета РФ по промышленной политике. В настоящее время является директором Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН (ИНХС РАН).

С.Н. Хаджиев – крупный ученый в области катализа на цеолитах, нефтепереработки и нефтехимии, в первую очередь каталитического крекинга, конверсии высокомолекулярных соединений нефти, тяжелых нефтяных остатков, превращения природного

и попутного газа в моторные топлива и сырье для нефтехимии, синтеза изоалкановых и алкилароматических углеводородов, компонентов высокоплотных специальных топлив. Его исследования составили научную основу новых реализованных в РФ и за рубежом промышленных процессов термokatалитических превращений высокомолекулярных углеводородов, в том числе комплексов глубокой переработки нефти Г-43-107 и КТ-1 (Москва, Уфа, Омск, Грозный, Нижнекамск; Азербайджан, Болгария, Казахстан, Литва, Украина), производства высокоплотного топлива Т-6 (Орск), синтеза алкилбензина (Болгария) и этилбензола (Салават).

С.Н. Хаджиев – председатель Объединенного научного совета РАН по химии нефти, газа, угля и биомассы, главный редактор журналов РАН «Нефтехимия» и «Мембраны и мембранные технологии», председатель секции нефтепереработки и нефтехимии Российского национального комитета по международным нефтяным конгрессам, председатель диссертационного совета ИНХС РАН.

Награжден орденами Трудового Красного Знамени и «Знак Почета», премией Правительства РФ 2008 года в области науки и техники. Является почетным нефтехимиком СССР и Болгарии, почетным работником ТЭК РФ, заслуженным деятелем науки и техники Чеченской Республики.

Саламбек Наибович Хаджиев – автор свыше 400 научных работ, на его счету более 160 авторских свидетельств и патентов.



**1958 год. Второй курс Грозненского нефтяного института**



**1949 год. Саламбек, Наиб (отец), Хижан (мать), Султан, Дени, Тамара**



**1961 год. Сектор физико-химических исследований ГРОЗНИИ**



**1960–1961 годы. Студенты Грозненского нефтяного института**

## *Уважаемый Саламбек Наирович!*

Сердечно поздравляем Вас со знаменательным событием — 75-летием со дня рождения.

«Ученый — исследователь — организатор» — всю Вашу биографию можно было бы вместить в одну эту строку. Что же стоит за этими словами? Тяжелое военное детство и послевоенная юность не только не сломили, но, наоборот, закалили Ваш характер. Совсем еще в молодом возрасте проявились такие Ваши качества, как целеустремленность и твердость характера, трудолюбие и тяга к знаниям. На трудовом фронте Вы прошли замечательный путь от рядового сотрудника до генерального директора НПО Грознефтехим, директора одной из ведущих организаций РАН — Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева и действительного члена РАН. В самое тяжелое для страны время — время неурядиц и военных событий — Вы возглавили Правительство национального возрождения Чеченской Республики, не желая пускаться на самотек или доверять кому-то другому такую важную задачу, как возрождение своей родины.

Ваше имя как крупного ученого известно далеко за пределами России, многие Ваши разработки внедрены на промышленных предприятиях не только нашей страны, но и за рубежом благодаря Вашим научным работам и публикациям. Государство отметило Ваш незаурядный талант и большую организаторскую работу многими орденами и медалями.

В канун Вашего юбилея желаем Вам, уважаемый Саламбек Наирович, новых творческих успехов, а также крепкого здоровья и благополучия!

*Коллектив редакции  
журнала «НефтеГазоХимия»,  
авторы, члены редакционного совета  
и редакционной коллегии*

# Создатель управляющих и информационных систем

## К славному юбилею выдающегося ученого



В декабре 2015 г. замечательному ученому, крупному организатору высшего образования и государственному деятелю Исмаилу Али оглы Ибрагимову исполняется 100 лет!

Исмаил Али оглы Ибрагимов родился 31 декабря 1915 г. в Азербайджане, в городе Ордубаде. Ордубад – административный центр Ордубадского района и второй по величине город Нахичеванской Автономной Республики, он расположен в предгорьях Зангезурского хребта на реке Ордубадчай.

Ордубад является одним из немногих городов Азербайджана, хорошо сохранивших свои памятники старины, старую планировку и значительную часть старой застройки.

Отец, Али Ибрагимов, был пекарем, мать, Баджи-ханум работала портнихой. После окончания четвертого класса в национальной школе Ордубада Исмаил Ибрагимов переезжает в Баку. Жизнь на иждивении старшего брата-студента требовала срочного приобретения профессии. После шести лет учебы в общеобразовательной школе продолжил образование на механическом факультете Индустриального техникума им. Нариманова. После окончания техникума в 1935 г. И.А. Ибрагимов направляется на учебу в Азербайджанский индустриальный институт им. М. Азизбекова. Выбор на четвертом курсе специализации «Контрольно-измерительные приборы» на многие годы определил его дальнейший путь. В феврале 1941 г. И.А. Ибрагимов становится первым азербайджанским дипломированным инженером по контрольно-измерительным приборам и автоматике. Он направляется на работу в Центральную производственно-исследовательскую лабораторию Азербайджанской энергетической системы «Азэнерго».

После начала Великой Отечественной войны его направляют на учебу в Военно-электротехническую академию связи им. С.М. Буденного в Ленинграде.

После обучения в академии И.А. Ибрагимов получает назначение командиром взвода в 271-ю стрелковую дивизию. В дальнейшем он воевал на Северо-Кавказском фронте в качестве командира взвода связи в 77-й горнострелковой дивизии (1942–1943) и заместителя командира отдельной

роты связи (1943–1944). С 1944 г. и до конца войны являлся командиром отдельного батальона связи на 4-м Украинском и 1-м Прибалтийском фронтах.

С 1945 по 1946 г. проходил службу в Уральском военном округе. Награжден двумя орденами Отечественной войны I степени, орденами Отечественной войны II степени, Красной Звезды, медалью «За отвагу».

После демобилизации в 1946 г. И.А. Ибрагимов возвращается в Азербайджанский индустриальный институт старшим лаборантом кафедры контрольно-измерительных приборов, а через год становится ассистентом этой кафедры и первым преподавателем-азербайджанцем. В эти годы начинается его активная научно-исследовательская работа.

В сфере его интересов измерение, контроль, автоматизация в нефтедобывающей, нефтеперерабатывающей, нефтехимической и химической промышленности, энергетике. Годичная стажировка на Красноводском нефтеперерабатывающем заводе (1946–1947), построенном американцами во время войны по ленд-лизу и оснащенном самыми современными средствами, позволяет И.А. Ибрагимову сформироваться в качестве ведущего специалиста республики в этой области. В 1952 г. он успешно защищает кандидатскую диссертацию «Исследование электронных потенциометров». Преподает на кафедре контрольно-измерительных приборов, переименованной впоследствии в кафедру автоматизации производственных процессов, на которой он прошел путь от старшего лаборанта, ассистента, старшего преподавателя, доцента, профессора до заведующего кафедрой.



рой. В эти годы им подготовлен целый ряд учебных пособий на родном языке, известных студенчеству нескольких поколений вплоть до сегодняшних и широкому кругу специалистов. Наряду с педагогической деятельностью И.А. Ибрагимов активно участвует в общественно-политической жизни института. Вначале он был избран заместителем секретаря первичной партийной организации, заместителем секретаря, а затем секретарем парткома института. И.А. Ибрагимов формируется как крупный организатор высшего образования. С 1960 г. он – ректор Азербайджанского института нефти и химии им. М. Азизбекова. В этом качестве он много внимания уделяет расширению материальной базы института, увеличению его фондовооруженности, привлечению к педагогической деятельности крупных ученых республиканской

Академии наук и отраслевых НИИ и специалистов производства. Институт занимает прочную позицию одного из ведущих нефтяных вузов Советского Союза. В 1961 г. впервые в вузовской практике Советского Союза создается профильная методическая комиссия (впоследствии преобразованная в научно-методический совет) по высшему нефтяному, нефтехимическому и газовому образованию. Председателем этой комиссии (научно-методического совета) был назначен И.А. Ибрагимов. Эту функцию он выполнял в течение 27 лет (1961–1987), до момента упразднения профильных научно-методических советов в системе высшего образования страны. Он являлся также членом нефтяной секции научно-методического совета Министерства высшего и среднего специального образования СССР, редактором Научного вестника высшей школы СССР, всесоюзного журнала «Нефть и газ». В 1964 г. ему присваивают ученое звание профессора, в 1968 г. он защищает докторскую диссертацию и в этом же году избирается членом-корреспондентом АН Азербайджана по специальности «Автоматизация технологических процессов». Крупный специалист в области управления, энергичный организатор И.А. Ибрагимов в 1970 г. выдвигается на должность первого заместителя председателя Совета министров Азербайджана. За восемь лет работы в этом качестве он внес значительный вклад развитие экономики Азербайджанской Республики, в совершенствование методов и стиля управления. Он активно содействовал становлению в республике наукоемких отраслей, таких как электронная, радио- и приборостроение, созданию





новых индустриальных технологий. Принимал непосредственное участие в модернизации нефтеперерабатывающей и химической отраслей промышленности, энергетического комплекса, машиностроения Azerbaijan.

Являясь председателем республиканской комиссии по управлению народным хозяйством на основе применения экономико-математических методов и ЭВМ, И.А. Ибрагимов заложил фундамент широкой компьютеризации народного хозяйства. Проблемы компьютеризации и информатизации общества являются ключевыми в научной деятельности И.А. Ибрагимова и по сей день. С 1978 по 1988 г. И.А. Ибрагимов – вновь ректор Azerbaijanского института нефти и химии.

В этот период его научные интересы сосредоточены вокруг проблемы повышения эффективности непрерывных производств на основе их автоматизации. Результаты этой работы обобщены в монографии «Методы и модели планирования нефтеперерабатывающих производств в условиях неполной информации». Успешно проводятся работы по внедрению гибких автоматизированных производств в алюминиевой промышленности Azerbaijan. Всего за годы своей научно-практической деятельности И.А. Ибрагимов опубликовал свыше 140 научных работ, в том числе 17 монографий и учебников, посвященных проблемам автоматического контроля и управления. В 1980 г. И.А. Ибрагимов избирается действительным членом Академии наук республики. В 1983 г. в числе ряда ученых удостоивается



Государственной премии СССР в области науки и техники за работу «Разработка и внедрение управляющих и информационных систем для повышения эффективности производства», а в 1985-м – премии Минвуза СССР. В 1986 г. ему присвоено звание Героя Социалистического Труда. К военным наградам помимо «Золотой Звезды» в мирное время добавились два ордена Ленина, орден Октябрьской Революции, три ордена Трудового Красного Знамени, орден ГДР «За заслуги перед Отечеством», многие медали. Неоднократно награждался Почетными грамотами Президиума Верховного Совета республики. Он – заслуженный деятель науки Azerbaijan, почетный нефтяник, почетный работник газовой промышленности. В 1988 г. общественность республики избирает И.А. Ибрагимова председателем Azerbaijanского республиканского отделения Советского детского фонда. В настоящее время он возглавляет Республиканский детский фонд, отдавая немало сил благородной миссии – заботе о детях-сиротах. Является вице-президентом Международной ассоциации детских фондов. Бюро президиума Международной ассоциации детских фондов наградило Международной почетной золотой медалью им. Л. Толстого Исмаила Алиевича Ибрагимова, председателя Azerbaijanского детского фонда за личную самоотверженность и выдающиеся заслуги в деле защиты детства и благотворительном служении. В свободное время любит читать историческую, аналитическую и мемуарную литературу. Живет и работает в городе Баку.

УДК 332.012.33

# Перспективы развития нефтегазохимического комплекса Республики Татарстан

**Рафинат Саматович Яруллин**, д.х.н., проф., генеральный директор  
ОАО «Татнефтехиминвест-холдинг» (Россия, 420061, Республика Татарстан, Казань,  
ул. Н. Ершова д. 29а). E-mail: Jarullin@tnhi.mi.ru.

В Республике Татарстан приступили к реализации четвертой Программы развития нефтегазохимического комплекса на 2015–2019 гг. В статье раскрыты цели и задачи Программы, охарактеризованы основные проекты и ожидаемое состояние комплекса в 2019 г.

*Ключевые слова:* Республика Татарстан, нефтегазохимический комплекс, нефтедобыча, нефтехимия, нефтепереработка, кластер.

## Нефтегазохимический комплекс Татарстана сегодня

В июне 2015 года Советом безопасности Республики Татарстан утверждена очередная Программа развития нефтегазохимического комплекса на 2015–2019 гг. (далее – Программа). В ней продолжен курс на расширение в республике конкурентных преимуществ предприятий всех секторов комплекса и их модернизацию, совершенствование инновационной инфраструктуры, повышение ресурсо- и энергоэффективности деятельности.

В Татарстане программный подход развития нефтегазохимического комплекса применяется с 1999 г. За это время реализовано три программы, основополагающим принципом которых является увеличение глубины переработки углеводородного сырья в республике. К 2014 г. долю обрабатывающего сектора в продукции комплекса удалось довести до 62% против 39% в 1998 г. Более чем в четыре раза вырос выпуск пластиков (на 1,8 млн т), построены новые и модернизированы действующие мощности синтетических каучуков, что позволило нарастить их ежегодную выработку в 3,3 раза (на 430 тыс. т), сформирован собственный нефтеперерабатывающий комплекс, начато строительство установок глубокой переработки нефти. Значительные усилия были направлены на развитие сектора по переработке полимеров – в результате выпуск резиновых и пластмассовых изделий в республике вырос в 6,5 раза.

Несмотря на успешную реализацию трех программ, в нефтегазохимическом комплексе Татарстана сохраняется ряд нерешенных проблем, ограничивающих дальнейшее развитие.

Среди основных – узкий ассортимент производимой в Татарстане продукции, отсутствие целых направлений переработки углеводородного сырья. Однако в республике, равно как и в России, существует множество перспективных вариантов инвестирования, о чем свидетельствует высокая



доля импорта в российском потреблении продукции химии и нефтехимии. К примеру, значительную часть импорта в Россию составляет продукция тонкой и специальной средне- и малотоннажной химии. Только в 2014 г. было ввезено 86 тыс. т инсектицидов, фунгицидов и гербицидов; 21 тыс. т препаратов, используемых в качестве сердечников или покрытий для сварочных электродов или прутков; 66 тыс. т антидетонаторов и присадок к смазочным маслам; 41 тыс. т антиоксидантов и стабилизаторов для каучуков и пластмасс; 22 тыс. т катализаторов; 6,6 тыс. т диагностических и лабораторных реагентов.

Именно поэтому большая часть проектов, вошедших в Программу, носит импортозамещающий характер. Вопросы замещения импортной продукции и проекты в этой области прорабатывались в республике давно. Но политическая ситуация 2014 г. усилила интерес к этой проблеме и подчеркнула необходимость развития собственных технологий и производств. На большинстве крупных нефтегазохимических предприятий Татарстана были приняты программы импортозамещения катализаторов и реагентов, ведутся собственные разработки. На использование отечественных аналогов переходят АО «ТАНЕКО», ОАО «ТАИФ-НК», ПАО «Казаньоргсинтез» и шинный комплекс ПАО «Татнефть». Продолжена успешная совместная работа ПАО «Нижнекамскнефтехим» и Казанского федерального университета: на производствах компании внедрены катализаторы дегидрирования изоамиленов и изопарафинов, на стадии завершения – разработка катализаторов селективного гидрирования ацетиленовых углеводородов, содержащихся в этан-этиленовой фракции, в планах – работа над катализатором одностадийного вакуумного дегидрирования н-бутана, гидрирования ацетифенона. Среди научных учреждений Татарстана вопросами развития тонкой и малотоннажной химии также занимаются ОАО «ВНИИУС» и Казанский национальный исследовательский технологический университет.

Существенным ограничением развития нефтегазохимического комплекса Татарстана являются малые запасы легкого углеводородного сырья в республике и дефицит базовых мономеров (этилен, пропилен, бутадиен) в Поволжье.

Так, ПАО «Казаньоргсинтез» не может расширить производство полиэтилена и других производных этилена, так как ПАО «Газпром» не на-

мерен увеличивать выработку этана на Оренбургском газоперерабатывающем заводе и наращивает поставки сырья на ОАО «Газпром нефтехим Салават». ПАО «Нижнекамскнефтехим» также заинтересован в переработке этилена на собственных мощностях, что снижает сырьевое обеспечение ПАО «Казаньоргсинтез» в долгосрочной перспективе.

В Татарстане доступным сырьем для получения этилена является прямогонный бензин (сейчас такая схема производства действует на ПАО «Нижнекамскнефтехим»), однако это более затратная технология по сравнению с переработкой сжиженных углеводородных газов (проект ООО «ЗапСиб-Нефтехим» (ПАО «Сибур Холдинг»)).

ОАО «Казанский завод синтетического каучука» вынужден импортировать бутадиен, в результате загрузка производства натрий-бутадиенового каучука (СКБ) сохраняется на очень низком уровне.

Отсутствие необходимой сырьевой базы препятствует развитию многих импортозамещающих направлений. К примеру, создание производства малеинового ангидрида обеспечит возможности для развития в республике производства полиэфирных смол (полиалкиленгликольмалеинатов, полиалкиленгликольфумаратов), синтетических волокон, фармацевтических препаратов, фумаровой и яблочных кислот, сельскохозяйственных препаратов (гидразиды малеиновой кислоты, фунгицидов, инсектицидов).

Одним из наиболее привлекательных для Татарстана направлений переработки малеинового ангидрида является получение 1,4-бутандиола и его производных (тетрагидрофурана,  $\gamma$ -бутиролактона), который необходим в производстве термопластичных полиуретанов, эластановых волокон (спандекса), полибутилентерефталата и множества других продуктов.

Другим перспективным направлением является использование композиции малеид-Ф (получение путем ацилирования метафенилендиамина малеиновым ангидридом) для вулканизации каучуков общего назначения при температуре 183 °С, что позволяет практически без реверсии получить резины с хорошими физико-химическими свойствами. Также малеиновый ангидрид является одним из компонентов получения каучуков методом высокотемпературной эмульсионной (со)полимеризации.

Сегодня поиск инвесторов для реализации подобных проектов является одним из важнейших направлений го-



сударственной региональной политики в отношении нефтегазохимического комплекса.

Сохраняется слабая кооперация между научными организациями и производственными предприятиями нефтегазохимического комплекса Республики Татарстан, отсутствует эффективная система коммерциализации научных разработок, что характерно для российской экономики в целом. Имеются также проблемы во взаимодействии между крупными, средними и малыми предприятиями комплекса.

Наблюдается высокий уровень износа основных производственных мощностей, особенно инженерной инфраструктуры. В 2013 г. степень износа основных фондов в секторе добычи топливно-энергетических полезных ископаемых составила 60%, в химическом производстве – 49%, в производстве резиновых и пластмассовых изделий – 39%.

И последнее, но немаловажное: имеется дисбаланс в системе профессионального образования. На рынке труда присутствует избыточное количество специалистов с высшим образованием и зафиксирован дефицит выпускников рабочих специальностей с начальным и средним профессиональным образованием.

## Проекты Программы

В рамках новой Программы к 2019 г. поставлена задача сохранить объем добычи нефти в республике на уровне 33 млн т, при этом ожидается рост объемов первичной переработки нефти на треть (до 21,5 млн т).

Деятельность ПАО «Татнефть» в 2015–2019 гг. будет направлена на повышение эффективности технологий нефтедобычи, разработку месторождений сверхвязких нефтей и природных битумов, освоение добычи сланцевой нефти. Первую скважину по добыче сланцевой нефти ПАО «Татнефть» ввело в эксплуатацию уже в марте 2015 г. Компания также намерена повысить уровень использования попутного нефтяного газа (до 97,6%).

ПАО «Татнефть» активно развивает собственную переработку нефти в рамках комплекса нефтеперерабатывающих и нефтехимических заводов «ТАНЕКО», первая очередь которого была введена в эксплуатацию в 2011 г. В 2015 г. планируется завершить строительство и пусконаладку установки замедленного коксования. Принято решение об увеличении мощности первичной переработки нефти на 6 млн т. В рамках проекта запланировано строительство опытно-промышленной установки по переработке тяжелой нефти по технологии Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН. В случае положительных результатов будет построена промышленная установка мощностью 2 млн т в год.

Деятельность шинного комплекса ПАО «Татнефть» направлена на соз-

дание сильного корпоративного бренда путем оптимизации портфеля продуктовых брендов комплекса (в том числе за счет создания новых брендов и ценового репозиционирования существующих). Предполагается расширение модельного ряда и достижение полного географического покрытия продажами территории России, а также формирование дополнительных гарантий качества и повышение уровня лояльности потребителей на всех уровнях системы распределения. Цель – увеличить производство и продажи шин до 14 млн штук в год.

ОАО «ТАИФ-НК» реализует проект строительства комплекса по глубокой переработке тяжелых остатков нефтеперерабатывающего завода на основе процесса VebaCombiCracking, завершение которого запланировано на конец 2016 г. Благодаря проекту глубина переработки нефти составит не ниже 95%, из производства будут полностью исключены все виды мазута, гудрона и вакуумного газойля.

В результате реализации проектов АО «ТАНЕКО» и ОАО «ТАИФ-НК» будет обеспечена независимость Татарстана от внешних поставок автобензинов, выпуск которых к 2019 г. составит 1,8 млн т.

Кроме того, в республике развивается использование сжиженного и компримированного природного газа в качестве моторного топлива для автотранспорта. ООО «Газпром газомоторное топливо» определило Татарстан как пилотный регион в этом направлении.

В рамках сотрудничества ПАО «Газпром» и ПАО «КАМАЗ» в июле 2015 г. подписано соглашение, включающее реализацию совместных проектов по переводу существующих маршрутов магистральных и региональных перевозок ПАО «Газпром» и ПАО «КАМАЗ» на использование газомоторной техники. Ранее, в апреле 2015 г., ПАО «КАМАЗ» открыло производственную линию по выпуску газобаллонного транспорта ежегодной производительностью до 8 тыс. ед. 50 различных моделей автомобильной техники.

В 2014 г. в республике начата реализация проекта строительства первого в Татарстане завода по производству сжиженного природного газа, мощность которого составит 56 тыс. т в год (промышленный парк «Тюлячи»). Планируется строительство заводов по сжижению природного газа в г. Чистополе, в ОЭЗ «Алабуга», в управлении «Татнефтегазпереработка» ПАО «Татнефть».

Важнейшим стратегическим проектом Программы является строительство нового олефинового комплекса ПАО «Нижнекамскнефтехим», которое будет осуществляться в два этапа. В рамках каждого из них будет создано производство этилена мощностью 600 тыс. т в год. Первый этап планируется реализовать в 2015–2020 гг., он предполагает строительство новых производств полиолефинов, полистирола, простых полиэфиров, а также увеличение коэффициента использования существующих мощностей по производству производных полиэтилена и полипропилена. Второй этап строительства этиленового комплекса запланирован на 2020–2025 гг.

В 2015 г. ПАО «Нижнекамскнефтехим» завершит модернизацию производства альфа-олефинов мощностью 37,5 тыс. т. Это позволит обеспечить сырьем производство линейного полиэтилена на предприятии.

В рамках каучукового направления в 2016 г. будет завершена модернизация производства изопрена из изобутилена с наращиванием мощностей до 333 тыс. т и создано новое производство изобутилена и формальдегида. Идет активная работа по совершенствованию технологии получения маслонаполненного дивинилстирольного каучука третьего поколения (ДССК), создание производства которого запланировано на 2016–2017 гг.

На интегрированном комплексе по выпуску минеральных удобрений ОАО «Аммоний» начато производство аммиака и метанола, ожидается получение первых партий карбамида.

## Развитие НГХК на промышленных площадках Татарстана

|  |                                                                                                                                                                                                                                          |
|--|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|  | <ul style="list-style-type: none"> <li>▶ развитие производств резиновых и пластмассовых изделий</li> </ul>                                                                                                                               |
|  | <ul style="list-style-type: none"> <li>▶ увеличение объемов производства предприятий промозона</li> <li>▶ привлечение новых членов в ассоциацию</li> </ul>                                                                               |
|  | <ul style="list-style-type: none"> <li>▶ увеличение производства полимеркомпозитной арматуры</li> <li>▶ создание производства эпоксидных смол</li> <li>▶ создание кластера производителей полимеркомпозитной продукции</li> </ul>        |
|  | <ul style="list-style-type: none"> <li>▶ &gt;2 млрд руб. продукции компаний-резидентов</li> <li>▶ ввод в эксплуатацию завода по производству сжиженного природного газа</li> <li>▶ создание производства рельсовых скреплений</li> </ul> |
|  | <ul style="list-style-type: none"> <li>▶ создание модульного промышленного парка по утилизации грузовых автомобилей</li> </ul>                                                                                                           |
|  | <ul style="list-style-type: none"> <li>▶ создание новых производств при координации технополиса «Химград»</li> </ul>                                                                                                                     |
|  | <ul style="list-style-type: none"> <li>▶ создание производств резиновых и пластмассовых изделий</li> </ul>                                                                                                                               |

При этом уже сейчас прорабатываются направления дальнейшего развития комплекса, одним из вариантов является производство карбамидных и меламиновых смол. Тем более что в Республике Татарстан в 2012 г. было запущено производство плит МДФ (завод KASTAMONU в ОЭЗ «Алабуга»).

ОАО «Казанский завод синтетического каучука» планирует значительно увеличить мощности по производству силиконовых каучуков и герметиков. Сейчас развитие этого направления сдерживается отсутствием в России сырья для их получения. Поэтому инициировано строительство завода по производству метилхлорсиланов ОАО «КЗСК-Силикон», ввод которого в эксплуатацию ожидается в 2016 г. На предприятии будут производиться продукты для получения силиконовых каучуков, полиметилсилоксановые жидкости, гидрофобизаторы, модификаторы буровых растворов, пиро-генный диоксид кремния.

Отличительной чертой проекта является использование российской технологии, что нехарактерно для отечественной химической промышленности. Разработчиками проекта являются ученые ГНЦ РФ ФГУП «Государственный ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений».

Реализация проекта позволит создать в Татарстане сырьевую базу для производства широкого спектра кремнийорганической продукции, поэтому принято решение о создании Казанского кремнийорганического кластера в целях максимальной переработки сырья на территории республики.

Начала формироваться отрасль полимерных композиционных материалов Татарстана. Работает производство стекловолокна и продукции на его основе (ООО «П-Д Татнефть-Алабуга Стекловолокно»), созданы предприятия по выпуску стеклопластиковых изделий для автомобилестроения (ООО «Каматек»), строительных конструкций (ООО «Арматек-Идея»). В ОЭЗ «Алабуга» получили одобрение на реализацию проекты по производству изделий из стеклопластиков. В мае 2015 года состоялся пуск завода по выпуску углеволокна (ООО «Алабуга-Волокно»). Сейчас ведется работа по привлечению проектов по переработке углеволокна.

В целях дальнейшего углубления переработки углеводородного сырья в Программе поставлена задача увеличения объемов производства резиновых и пластмассовых изделий

### Общие задачи развития предприятий нефтегазохимического комплекса Татарстана



**Создание инженеринговой и пилотной инфраструктуры для НИОКР**



**Повышение уровня промышленной безопасности производственных процессов**



**Снижение экологической нагрузки производств НГХК**



**Повышение энерго- и ресурсо-эффективности производств**



**Увеличение производительности труда на существующих производствах**



**Развитие системы подготовки кадров**

в республике в 1,8 раза. Развитие данного направления предполагается осуществлять на базе существующих и новых промышленных площадок.

В особой экономической зоне «Алабуга» в ближайшие годы будут введены в эксплуатацию производства полимерной упаковки, полистиролбетонных стеновых сэндвич-панелей, клейких лент и стеклянных микросфер, пластиковых труб из полиэтиленового и полипропиленового сырья. Резиденты технополиса «Химград» к 2019 г. увеличат производство продукции в 1,9 раза (по отношению к 2014 г.). В том числе ООО «Данафлекс-Нано» расширит мощности по производству гибкой упаковки. Будет продолжено развитие компаний, входящих в ассоциацию «Нижнекамский промышленный округ», увеличение объемов производства планируют ООО «Ай-Пласт» и ООО «Агропласт». ООО «УК «Индустриальный парк «Камские Поляны» нарастит мощности по выпуску стретч-пленки.

В рамках реализации предыдущей Программы в республике были созданы новые промышленные парки, которые в следующие пять лет также станут точками роста переработки полимеров (промышленный парк «Тюлячи», «Кориб», «М-7», «Чистополь»).

Кроме того, в Татарстане принято решение о создании промышленных площадок в каждом муниципальном образовании. Среди них также запланированы и специализированные площадки в области химии и нефтехимии.

Развитие производства резиновых и пластмассовых изделий в регионе в первую очередь должно быть направлено на удовлетворение внутреннего спроса. В перспективе основными потребителями резиновых и пласт-

массовых изделий станут автомобилестроение, дорожное, жилищное и промышленное строительство.

Татарстан имеет высокий потенциал для развития производства автокомпонентов: на территории ОЭЗ «Алабуга» создан индустриальный парк «Синергия», успешно работает КИП «Мастер». Большой объем работ по локализации производства проделали СП FordSollers и ПАО «КАМАЗ» благодаря переходу на использование отечественных автокомпонентов. Однако потребность в комплектующих и сырье для их производства продолжает сохраняться. Со стороны ПАО «КАМАЗ» нелокализованными остаются производства силовых нагруженных деталей из пластика (емкости высокого давления, самосвальная платформа, боковая защита, заднее противоподкатное устройство и др.), полимерных автокомпонентов (топливный бак, трехсоставные крылья, изготовленные методом литья под давлением, детали экстерьера и интерьера, изготовленные по перспективным технологиям). Со стороны СП FordSollers имеется потребность в локализации таких видов полимерных автокомпонентов, как задний бампер, передний бампер, колпак заднего колеса, бачок омывателя, усилитель переднего бампера, детали экстерьера и интерьера, боковое зеркало, зеркало заднего вида, светотехника.

В целях развития кооперации предприятий и организаций республики в области автомобилестроения создан Камский инновационный территориально-производственный кластер «ИННОКАМ» (далее – «ИННОКАМ»). В 2012 г. «ИННОКАМ» вошел в Перечень инновационных территориальных кластеров, утвержденный

председателем правительства Российской Федерации Д.А. Медведевым. Ключевыми участниками кластера выступают нефтехимические и автомобилестроительные предприятия республики: ПАО «Нижнекамскнефтехим», нефтехимический комплекс Группы ПАО «Татнефть», АО «ТАНЕКО», ОАО «ТАИФ-НК», ПАО «КАМАЗ», резиденты ОЭЗ «Алабуга», инфраструктурные организации, а также казанские университеты (Казанский федеральный университет, Казанский национальный исследовательский технологический университет и Казанский национальный исследовательский технический университет).

Предприятиями и вузами – участниками кластера реализуются совместные проекты по созданию и выпуску продукции нового поколения. За счет средств федерального и республиканского бюджета поддерживается реализация проектов по выпуску транспортных средств для пассажирских перевозок на электрическом ходу «Электробус» (ПАО «КАМАЗ», ООО «НПО «РОСТАР»), новых товарных видов полимерной продукции (ПАО «Нижнекамскнефтехим», Казанский национальный исследовательский технологический университет), многоцелевого роботизированного комплекса третьего поколения для обработки металлов (Казанский национальный исследовательский технический университет, ПАО «КАМАЗ», ООО «Эйдос»), современной системы эстафетных междугородних грузоперевозок с применением сменных кузовов «Каматейнер» (ПАО «КАМАЗ», ООО «Интеллос», Казанский национальный исследовательский технический университет).

С развитием технологий в области строительства растет сфера применения в этой отрасли различных химических составов, резиновых и пластмассовых изделий, композиционных материалов. Развитие таких инвестиционных проектов, как «СМАРТ-Сити Казань», территориально-обособленный инновационный центр «Иннопо-

Таблица

**Прогноз индекса промышленного производства по секторам нефтегазохимического комплекса Республики Татарстан в результате реализации Программы, %**

|                                                    | 2019<br>2014 | Среднегодовой<br>в 2015–2019 гг. |
|----------------------------------------------------|--------------|----------------------------------|
| Итого НГХК                                         | 123          | 104,2                            |
| В том числе:                                       |              |                                  |
| добыча топливно-энергетических полезных ископаемых | 101          | 100,2                            |
| производство нефтепродуктов                        | 141          | 107,0                            |
| химическое производство                            | 118          | 103,3                            |
| производство резиновых и пластмассовых изделий     | 179          | 112,4                            |
| производство резиновых изделий                     | 123          | 104,3                            |
| производство пластмассовых изделий                 | 242          | 119,3                            |

лис» обеспечат рост спроса на строительную продукцию в ближайшие годы. Наиболее привлекательными для республики направлениями являются производство труб для отопления, водоснабжения и канализации, функциональных добавок для сухих строительных смесей, асфальтобетон и керамики, армирующих добавок в бетон, декоративно-отделочных, кровельных и изоляционных материалов.

Разработки новых решений в области промышленности строительных материалов активно ведутся в ведущих организациях высшего образования республики. На базе Казанского государственного архитектурно-строительного университета проводятся исследования по применению полимеркомпозитной арматуры в сборных и монолитных конструкциях из цементного бетона, усилению асфальтобетонных покрытий. С целью создания нормативной базы для их применения в строительстве Казанский государственный архитектурно-строительный университет выступил с инициативой создания Центра композиционных строительных материалов. Для научно-технического обеспечения проектов по производству продуктов малотоннажной строительной химии университет предлагает создать инжиниринговый центр «Строительная химия» (при участии кафедр Казанского национального исследователь-

ского технологического университета).

В последние годы нарастает необходимость модернизации транспортной инфраструктуры России, расширения сети автомобильных и железных дорог, повышения качества дорожного покрытия. В этом направлении предлагается реализация проектов в области производства дорожных битумов и модификаторов для них, изделий для строительства железных дорог из полимерных композиционных материалов и резин, неметаллической композитной арматуры, изделий и материалов для строительства и ремонта автомобильных дорог (материалов для дорожной разметки, щебня, временных дорожных покрытий, травмобезопасных ограждений и т.д.).

Согласно оценке, потребность в капитальных вложениях на реализацию проектов Программы составляет более 400 млрд руб. за пять лет. В результате совокупный рост объемов производства в нефтегазохимическом комплексе Республики Татарстан за 2015–2019 гг. ожидается на уровне 23% (таблица). Ввод в эксплуатацию новых производственных комплексов в Казани, Менделеевске и Елабуге создаст 6,8 тыс. новых рабочих мест. Также будут начаты проекты, которые обеспечат значительный рост выпуска уже за пределами горизонта Программы.

## PROSPECTS OF DEVELOPMENT OF GAS AND PETROCHEMICAL COMPLEX OF THE REPUBLIC OF TATARSTAN

Yarullin R.S., Dr. Sci. (Chem.), Prof., General Director

Tatneftekhiminvest-holding (29A, Yershov st., Kazan, 420061, Republic of Tatarstan, Russia). E-mail: Jarullin@tnhi.mi.ru.

### ABSTRACT

The realization of a fourth Program of development of gas and petrochemical complex has been started in the Republic of Tatarstan from 2015 to 2019. The article revealed the goals and objectives of the Program, described the main projects and expected status of the complex in 2019.

**Keywords:** Republic of Tatarstan, petrochemical complex, oil production, petroleum chemistry, petroleum refining, cluster.

УДК 620.98

# Вторая ступень переработки нефтяного промышленного газа

**С.А. ВЕРТЯГИН**, аспирант**А.В. БОРОДИН**, к.т.н.**Э.М. МОВСУМЗАДЕ**, д.х.н., проф., чл.-корр. Российской академии образования  
ФГБОУ ВПО Уфимский государственный нефтяной технический университет (Россия, 450062, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Космонавтов, д. 1).  
E-mail: eldamm@yahoo.com

В последние годы проблема утилизации попутного нефтяного газа в России остается актуальной и широко обсуждаемой. Ведется активная государственная компания по борьбе с нецелесообразным сжиганием попутного нефтяного газа, так как он, по сути, является побочным продуктом нефтедобычи. Изменяется система и размер оплаты за сверхнормативное сжигание ПНГ. Нефтяные компании стремятся повысить вплоть до 95% количество утилизации ПНГ. Все эти факторы должны благоприятно повлиять на увеличение поставки попутного нефтяного газа на газоперерабатывающие предприятия и дальнейшее использование его в качестве сырья для нефтехимической отрасли. Основной объем добычи приходится на Уральский федеральный округ. Большинство субъектов УрФО обладает крупными месторождениями минерального сырья. В Ханты-Мансийском и Ямало-Ненецком автономных округах разведаны и эксплуатируются нефтяные и газовые месторождения, относящиеся к Западно-Сибирской нефтегазоносной провинции, в которой сосредоточено 66,7% запасов нефти России (6% – мировых) и 77,8% газа России (26% мировых запасов).

**Ключевые слова:** нефтяной промышленный газ, природный газ, основные ступени переработки газа, превращение широкой фракции легких углеводородов (ШФЛУ), сжиженный углеводородный газ.

В литературе достаточно работ, посвященных превращению попутного нефтяного газа (ПНГ). Фундаментально рассмотрены все пути переработки и использования ПНГ и его вторичных продуктов. Однако в работах нет оценки физико-химических, термодинамических и прямых путей использования углеводородных мономеров, завершающихся основными нефтехимическими продуктами.

В связи с этим представляет интерес расчетное определение физико-химических и термодинамических параметров фракций с целью их энергетической оценки, и прогнозирования количественного выхода фракций и даже продуктов для дальнейшего управления технологическими процессами.

По составу ПНГ отличается от природного газа низким содержанием метана и значительной долей высокомолекулярных углеводородов. Компонентный состав ПНГ меняется в зависимости от давления в залежи, типа нефти и возраста скважины.

Основными направлениями использования попутного нефтяного газа,

помимо сжигания, на сегодняшний день являются:

- химическая переработка;
- криогенная переработка;
- закачка в пласт;
- использование ПНГ для выработки электроэнергии.

Наиболее технологичным методом использования ПНГ является химическая переработка на газоперерабатывающих заводах.

На газоперерабатывающих заводах (ГПЗ) с полным (законченным) технологическим циклом применяют пять основных технологических процессов:

- 1) прием, замер и подготовка (очистка, осушка и т.д.) газа к переработке;
- 2) компримирование газа до давления, необходимого для переработки;
- 3) отбензинивание газа, то есть извлечение из него нестабильного газового бензина;
- 4) разделение нестабильного бензина на газовый бензин и индивидуальные технически чистые углеводороды (пропан, бутаны, пентаны, н-гексаны);
- 5) хранение и отгрузка жидкой продукции завода.

Рассмотрим более подробно последовательность и технологическую

схему переработки ПНГ на одном из газоперерабатывающих предприятий компании «СИБУР» – крупнейшей нефтехимической компании России и Восточной Европы с полным охватом отраслевого цикла от газопереработки до производства мономеров, пластиков и синтетических каучуков и переработки пластмасс.

Одним из ключевых факторов стабильного развития компании является наличие собственной сырьевой базы. Предприятия СИБУРа перерабатывают более 50% попутного нефтяного газа страны, получаемого от крупнейших нефтегазовых компаний России. С компанией ТНК-ВР создано совместное предприятие по переработке ПНГ – ООО «Югразгазпереработка». Основная продукция газоперерабатывающих предприятий – это сухой отбензиненный газ (СОГ), широкая фракция легких углеводородов (ШФЛУ), бензин газовый стабильный (БГС) и сжиженные углеводородные газы (СУГ). Доля СИБУРа в российском производстве



сжиженных углеводородных газов (СУГ) составляет 35%.

На Южно-Балыкском ГПЗ осуществляется переработка попутного нефтяного газа (низконапорного и высоконапорного), поступающего с месторождений РН-Юганскнефтегаз.

Низконапорный попутный нефтяной газ от компрессорных станций нефтяных месторождений РН-Юганскнефтегаз и Мамонтовского цеха подготовки и перекачки нефти (ЦППН-2) поступает в отделение нефтеконденсатоотделителей (узел приема низконапорного ПНГ). Из входного коллектора газа низконапорный нефтяной газ поступает в сепараторы, после чего отсепарированный ПНГ поступает на прием сырьевых компрессорных станций: установку компримирования сырого газа и Мамонтовскую компрессорную станцию (КС-2 и МКС).

На установке компримирования сырого газа газ, проходя через сепаратор, поступает на прием компрессора. Сжатый газ последовательно (три ступени) охлаждается и сепарируется в аппаратах. Компримированный газ до давления 3,65 Мпа охлаждается в аппарате воздушного охлаждения, сепарируется в концевом сепараторе и поступает в общий коллектор нагнетания сырьевых компрессорных станций.

На установке МКС, газ пройдя через приемные сепараторы – пылеуловители, оперативные узлы учета и узел редуцирования, поступает на прием компрессоров КЦ-101/1-3. После сжатия в цилиндре низкого давления (ЦНД) газ направляется в аппарат воздушного охлаждения, затем в сепаратор и далее на вторую ступень компрессора в цилиндр высокого давления (ЦВД). Компримированный газ с ЦВД направляется в аппараты воздушного охлаждения и затем в сепаратор. Конденсат направляется на узел сбора конденсата, откуда конденсат отводится в линию ШФЛУ, а газовая фаза сбрасывается в сепаратор С-101.

Общий поток компримированного ПНГ от КС-2 и МКС подается на установку переработки газа (УПГ-1), где происходит переработка на блоках НТА (низкотемпературная абсорбция) и НТК (низкотемпературная конденсация). Перед захлаживанием в поток ПНГ подается моноэтиленгликоль для извлечения влаги. Процесс захлаживания происходит в пропановых холодильниках.

Поток газа и у/в конденсата подается в дегидратизатор (абсорбер) К-301. Нижний продукт К-301 направляется в дегидратизатор К-302, далее кубовый

остаток из К-302 подается в стабилизатор К-303. Стабилизатор К-303 представляет собой сложную колонну с выносной секцией (стриппинг-колонной) К-304, позволяющей выделить из дегидратизированного насыщенного абсорбента компоненты широкой фракции легких углеводородов. Кубовый продукт колонны К-303 используется в качестве теплоносителя для поддержания температурного режима для всех колонн. Пары с верха колонн К-301 и К-302 через сепаратор подаются на дожимные компрессорные станции (ДКС-1,2). Нижний продукт стриппинга К-304 (ШФЛУ) через испаритель направляется в ВХ-302, где охлаждается до температуры +40 °С, затем в воздушный холодильник и через замерное устройство отводится в товарный парк.

Высоконапорный попутный нефтяной газ от Приобской компрессорной станции поступает на узел сепарации газа и конденсата (УСГиК) в сепаратор С-101, где он конденсируется и под собственным давлением поступает в емкость, откуда откачивается насосом и поступает на входной коллектор системы измерения количества и показателей качества газового конденсата (СИК ГК). После учета конденсат поступает в переработку на установку переработки газа (УПГ-2 НТК-1300), в колонну К-402 (деметанизатор).

Высоконапорный газ из сепаратора С-101 поступает на блок адсорбционной осушки газа, после чего газ подается на блок НТК-1300 для переработки, где делится на два потока. Первый поток (80%) захлаживается в пластинчатых т/о Т-401 и рекуперативных т/о Т-404 обратным потоком холодного СОГ из дегидратизатора К-401, в пропановом холодильнике Т-403. После чего сепарируется в С-401 и поступает в турбодетандер ТДА-401. Из ТДА-401 газ с температурой, равной –65 °С, подается на верх колонны К-401.

Второй поток (20%) охлаждается в рекуперативных т/о Т-402, Т-405 и также поступает в С-401. У/в конденсат из сепаратора С-401 подается в качестве питания в колонну К-401.

Кубовый остаток колонны К-401 насосом подается в дегидратизатор К-402. Для поддержания температуры кубового остатка колонны К-402 используется ребойлер. ШФЛУ из Т-407 отводится в товарный парк.

СОГ с верха колонн К-401 и 402 подается на прием дожимных компрессорных станций (ДКС-1,2).

Сухой отбензиненный газ может подаваться в газопровод для бытового использования. Однако он также мо-

жет быть использован для получения синтез-газа, а далее – матанола и других полезных соединений.

Для более глубокого извлечения целевых компонентов из СОГ весь поток газа направляют на установку низкотемпературной конденсации и ректификации (НТКР). Процесс ректификации происходит в колонне С-1. Для захлаживания потоков газа используются спирально-навитые т/о НЕ-1,2 (обратным потоком из С-1) и турбодетандер ТДА-1. Для поддержания температуры кубового остатка колонны С-1 используется ребойлер НЕ-3, ШФЛУ из НЕ-3 насосами отводится в товарный парк. СОГ через компрессорную часть ТДА-1 направляется на ДКС и далее в магистральный газопровод Уренгой–Челябинск (рис. 1).

ШФЛУ по продуктопроводу с Южно-Балыкского ГПЗ поступает на ТСБ «Северная» в парк Б-3, общий объем которого составляет 23 600 м<sup>3</sup>. Из парков ШФЛУ насосами по двум параллельным трубопроводам подается на установки газодифракционирования ГФ-1 и ГФ-2 (рис. 2).

На установках газодифракционирования в аппаратах колонного типа за счет разницы температур кипения продуктов происходит разделение методом ректификации ШФЛУ на фракции индивидуальных углеводородов:

- на ГФ-1 получают фракции пропановую, бутановую, изобутановую, пентановую, изопентановую и гексановую;
- на ГФ-2 получают фракции пропановую, бутановую, изобутановую, БГС (бензин газовый стабильный) – это смесь фракций пентановой, изопентановой и гексановой.

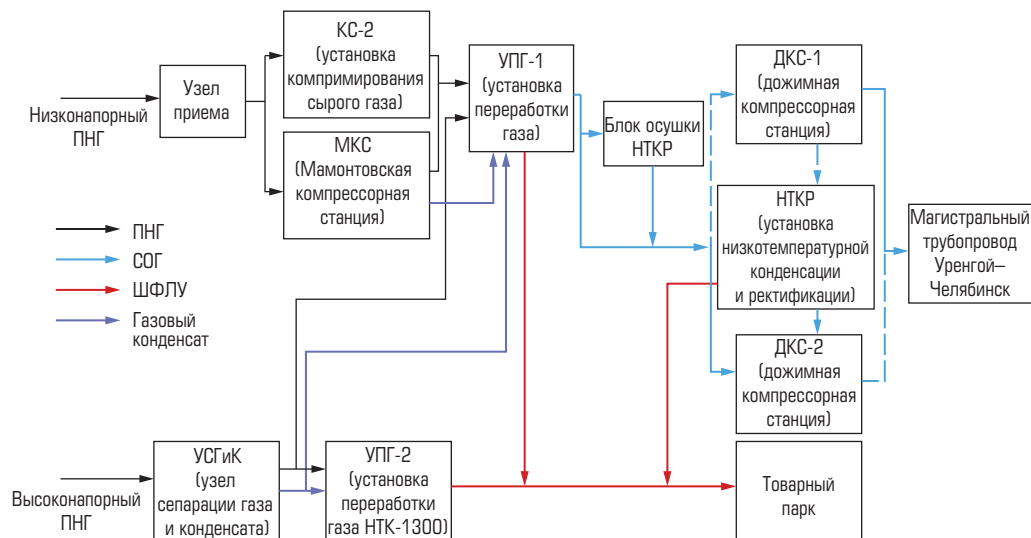
Проектная мощность отделения ГФ-1 после проведения модернизации по увеличению мощности по переработке ШФЛУ в 2010 г. составляет 3,8 млн т в год. После запуска ГФ-2 суммарная мощность увеличилась до 6,6 млн т в год.

Разделение исходного сырья на фракции индивидуальных углеводородов производится в следующей последовательности:

- выделение этан-пропановой фракции (К-1-1,2);
- выделение изобутан-бутановой фракции (К-2);
- разделение изобутан-бутановой фракции (К-3);
- выделение изопентан-пентановой фракции (К-4);
- разделение изопентан-пентановой фракции (К-5);
- разделение этан-пропановой фракции (К-6).

Рис. 1

### Блочно-поточная схема Южно-Балыкского ГПЗ



В колоннах К-1-1,2 происходит отделение этан-пропановой фракции которая выходит с верха колонн и направляется на разделение в колонну К-6. В колонне К-6 отгоняется этан с частью пропана и направляется в топливную сеть. Из куба колонны К-6 пропановая фракция направляется на склады ТСБ «Северная» напрямую или через установку азеотропной осушки пропана.

Смесь углеводородов из куба колонн К-1-1,2 направляется в колонну К-2 где сверху происходит выделение изобутан-бутановой фракции, которая направляется в колонну К-3 для разделения на бутан и изобутан.

В кубе колонны К-2 получается БГС. Для ГФ-2 БГС является товарным продуктом и откачивается на ТСБ «Южная». На ГФ-1 БГС направляется в колонну К-4 где верхом выделяется изопентан-пентановая фракция, которая поступает на разделение в колонну К-5.

В колонне К-5 происходит разделение на чистые фракции пентановую и изопентановую. Из куба К-4 гексановая фракция направляется на склады ТСБ «Южная». Полученные продукты разделения откачиваются на склады:

- пропан, бутан, изобутан – на ТСБ «Северная»;
- пентан, изопентан, гексан и БГС – на ТСБ «Южная».

На тобольской промышленной площадке имеется три разных процесса дегидрирования: дегидрирование бутана, дегидрирование изобутана, дегидрирование пропана (рис. 3).

Рис. 2

### Общая схема ГФ-1

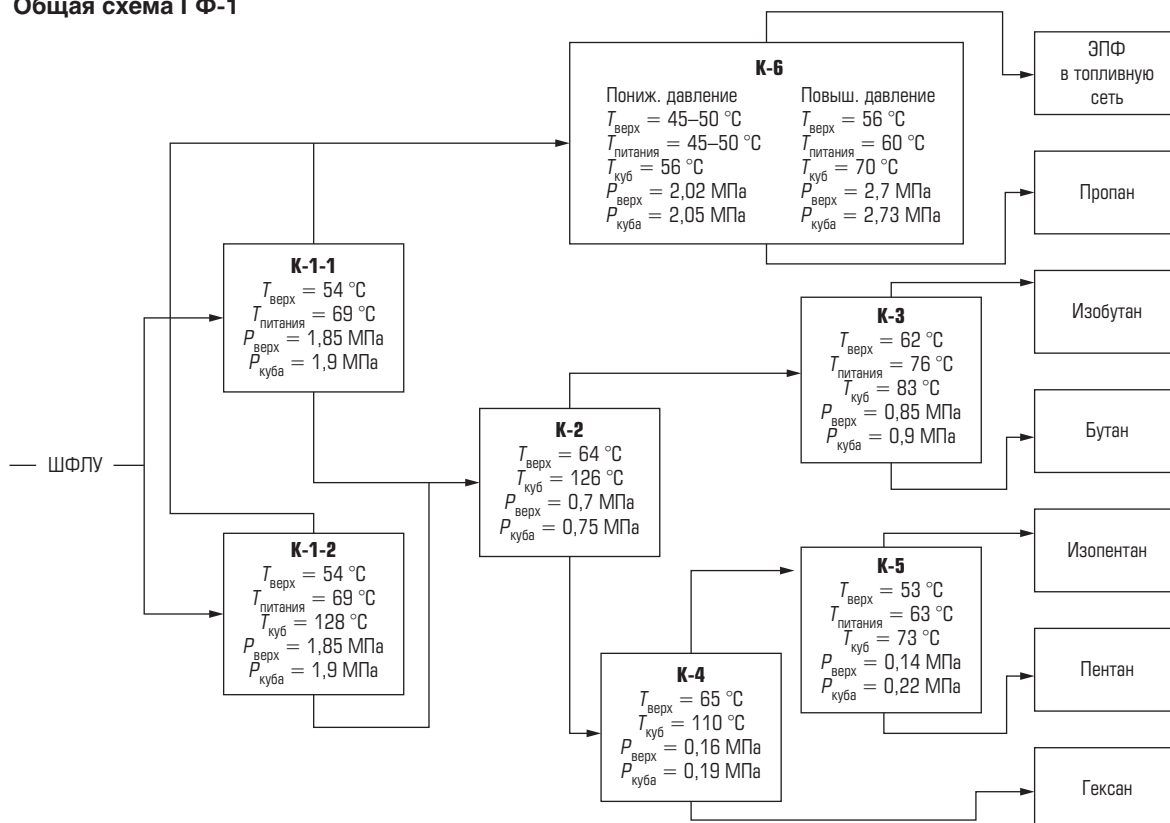
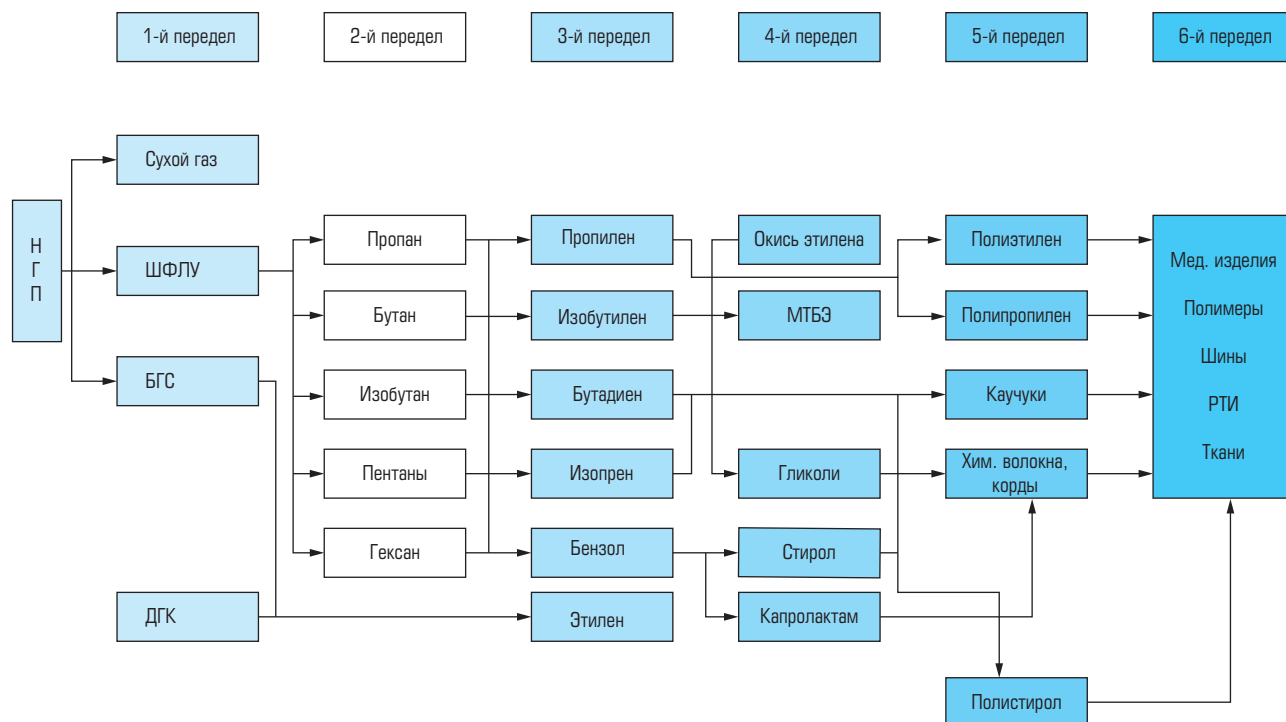
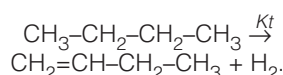


Рис. 3

Схема переработки нефтяного промышленного газа

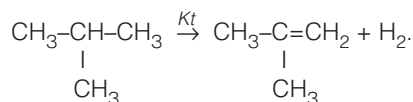


• Дегидрирование бутана с целью производства бутадиена. Процесс осуществляется по технологии фирмы «ГУДРИ» на стационарном слое алюмохромового катализатора под вакуумом. Температура дегидрирования 580–620 °С. Бутадиен используется в дальнейшем для производства каучуков.

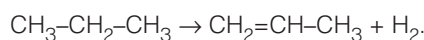


• Дегидрирование изобутана с целью производства изобутилена. Процесс осуществляется по технологии «Ярсинтез» в кипящем слое Алюмо-

хромового катализатора под давлением. Температура дегидрирования 560–600 °С. Изобутилен используется в дальнейшем для производства каучуков и МТБЭ (высокооктановая добавка в бензины):



• Дегидрирование пропана для производства пропилена и далее полипропилена на движущемся слое платинового катализатора.



Однако надо иметь в виду, что и сухой отбензиненный газ может быть подвергнут превращению до метилового спирта, а также, является сырьем для синтез-газа, а разделение воздуха на кислород и азот может быть использовано и явиться базой для получения химических продуктов, мочевины, аммиачной селитры, капролактама и других соединений.

Таким образом, нами было представлено превращение отдельных фракций переработки нефтяного промышленного газа в практически полезные продукты нефтехимии и химии.

## РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Мовсумзаде Э.М., Лапидус А.Л., Михайлов С.А. и др. Газопереработка месторождений Урало-Поволжья и Оренбургской области. – М.: ОАО «ЦНИИ-ТЭ Нефтехим», 2000. 227 с.
2. Андрейкина Л.В., Булкатов А.Н., Мовсумзаде М.Э. Становление газопереработки в Западной Сибири // Нефть, газ и бизнес. 2003. № 6. С. 58–61
3. Лапидус А.Л., Голубева И.А., Жагфаров Ф.Г. Газохимия. Ч. I. Первичная переработка углеводородных газов. – М. 2004. С. 183–189.
5. Мовсумзаде Н.Ч., Нагиев Т.М. Роль теории рециркуляции М.Ф. Нагиева в расчетах химико-технологических процессов // Нефть, газ и бизнес. 2003. № 6. С. 7–10.
6. Мовсумзаде Н.Ч. Некоторые аспекты развития теоретических принципов математического моделирования химических процессов // Нефтепереработка и нефтехимия. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 2003. № 11. С. 54–59.
7. Андрейкина Л.В., Булкатов А.Н., Мовсумзаде М.Э. Выделение углеводов C<sub>3</sub>–C<sub>6</sub> на установках ГПЗ Западной Сибири // Нефтепереработка и нефтехимия. 2004. № 9. С. 23–26.

## THE SECOND STEP OF REFINING OF PETROLEUM CRAFT GAS UP TO GET CHEMISTRY COMPOUNDS

Vertagin S.A., researcher

Borodin A.V., Cand. Sci. (Tech.)

Movsumzade E.M., Corresponding Member Russian Academy of education, Dr. Sci. (Chem.), Prof.

Ufa State Petroleum Technological University (USPTU) (1, Kosmonavtov St., 450062, Ufa, Russia). E-mail: eldarmm@yahoo.com

### ABSTRACT

In the last year the problem of utilization the fair petroleum gas in Russia was the essential and bread discussion. The state company are struggle for an expedient cremation the fair petroleum gas, so as this gas, was accessory product of extraction petroleum. Usually the change system and size payment of more than norm of cremation PCG (petroleum craft gas). Petroleum company to strive for increase up till 95% quantity utilization PCG. All this factors own favourable to influence on increase supply fair petroleum gas on gasrefining industry and further use as a raw material for petrochemistry industry.

In whole Russia in 2013 year production fair petroleum gas increase on 4% up to 73,229 billion m<sup>3</sup>, compared with analogous previous period, but supply PCG on refining on total 2 quarter 2013 year increase on 3% or 249 million m<sup>3</sup>.

The essential volume extraction to come on Ural Federal district. Majority subjects UFD to passes larger field mineral material. In Hanty-Mansiyskom and Yamalo-Neneckom antonomy district exploration and to exploit petroleum and gas field, consist West-Siberya petrogas province, where to concentrate 66,7% supply petroleum Russia (6% – of the world) and 77,8% of the gas Russia (26% of the world supply).

**Keywords:** petroleum craft gas; natural gas; main steps of refining gas; wide fraction of light hydrocarbons; liquefied petroleum gas.



УДК 678.5.067:53(075.8)

# Производство полимерных композитов и влияние производственных факторов на конечные свойства композитных частиц

**Э. СТРАНСКА**, инженер**Д. НЕДЕЛА**, инженер**Я. КРЖИВЧИК**, инженер**К. ВЕЙНЕРТОВА**, инженерMemBrain (Чешская Республика, г. Страж-под-Ралскем, 471 27, Под Виночи 87, [www.membrain.cz](http://www.membrain.cz)). Eliska.Stranska@membrain.cz, телефон: +420 725 358 422

Статья посвящена влиянию производственных факторов на свойства композитных частиц. В качестве наполнителя частиц используются гидрофильные частицы, которые имеют свою долю в электрохимических свойствах. В качестве еще одного элемента в композите используется армирующая ткань, которая определяет механические и физические свойства. Частицы на первом этапе измельчаются до желаемого гранулометрического состава и гомогенизируются вместе с полимерной матрицей. Композиционная смесь путем формовки вместе с армирующей тканью доводится до нужной формы. Отдельные компоненты характеризуются, определяется их влияние на конечные свойства композитных частиц.

**Ключевые слова:** получение полимерных композитов, измельчение наполнителя, лабораторный контроль.

**К**омпозиты представляют собой гетерогенные системы, образованные по меньшей мере двумя фазами чаще всего с различным химическим составом, которые различаются по своим физическим и механическим свойствам. Одна из фаз выполняет роль связующей матрицы, другая фаза, как правило, является наполнителем. Также известны многофазные композиты [1], которые помимо связующей матрицы содержат несколько других компонентов, выполняющих различные функции – от механических до электрохимических. Граница раздела фаз в композитах играет важную роль. Если матрица и наполнитель имеют различную физическую и химическую природу, то границей раздела фаз нужно считать не только контакт между фазами, но также тонкий слой вдоль отдельных фаз. Увеличение взаимного сцепления фаз может быть достигнуто с помощью обработки поверхности наполнителя или путем подходящего выбора матрицы.

Поскольку можно комбинировать различные типы матриц и наполните-

лей, деление композитов представляет определенную сложность. В общем композиты в зависимости от типа матрицы можно разделить на металлические, полимерные и неорганические, либо в зависимости от геометрической формы используемого наполнителя – на композиты с дисперсными или волокнистыми наполнителями. Все варианты можно комбинировать [1].

Гидрофильные частицы отвечают за изменение объема композита в воде и тем самым за электрохимические свойства композита, такие как поверхностное сопротивление, селективная проницаемость и ионообменная емкость. У полимерного композита с таким типом частиц помимо размера частиц важное значение имеют также другие его свойства, такие как деформационные качества, тепловое расширение, изменение объема при набухании в воде и температура деградации. Последняя также определяет максимальную температуру, которую можно использовать при обработке композита, чтобы предотвратить общее обесценивание композита с точки зрения его полезных свойств.

Данный тип полимерного композита в форме пленки может быть использован в электроразделительных процессах, таких как электродиализ, электродеионизация и электрофорез. К конкретным применениям могут относиться опреснение или концентрирование водных растворов, производство сверхчистой воды, опреснение молочной сыворотки, очистка сахаров, стабилизация и регулирование pH вина, а также очистка органических веществ. Данный тип композита можно также использовать в топливных элементах.

В следующих разделах будут описаны подготовка полимерного композита и лабораторный контроль качества отдельных промежуточных продуктов и конечного композита. Будет изучено влияние отдельных компонентов на конечные свойства композита.

## Подготовка и влияние входного материала на свойства полимерного композита

К наиболее важным этапам в подготовке полимерного композита относится гомогенизация полимерной матрицы с измельченными частицами наполнителя. Данной операции предшествует измельчение частиц наполнителя до требуемого распределения частиц по размерам. Готовый композитный материал в его окончательную форму приводится путем обработки под давлением или формовки. Отдельные части подготовки отличаются друг от друга выбором входного сырья, которое влияет на обрабатываемость, а также конечные свойства полимерного композита.

### Измельчение дисперсного наполнителя

В качестве дисперсного наполнителя в данном случае используется стиролдвинилбензолная или акриловая смола, содержащая четвертичные аммониевые или сульфоновые груп-



пы, которые приводят к гидрофильному поведению наполнителя. Размер частиц колеблется в диапазоне 300–1200 мкм. Такие крупные частицы перед самой гомогенизацией с полимерной матрицей необходимо измельчить до меньшего распределения частиц по размерам, которое составляет до 100 мкм. Частицы можно измельчить с помощью вибрационной или струйной мельницы до необходимой тонкости. В вибрационной мельнице могут использоваться различные типы мелющих тел – начиная со стальных или керамических роликов и заканчивая шариками из карбида вольфрама. При настройке условий измельчения в вибрационной мельнице необходимо учитывать объемное заполнение мельницы мелющими телами, частоту вибрации с возможностью реверсирования, а также время измельчения и выгрузки измельченного материала из мельницы. Если не произойдет уменьшения частоты, то при выгрузке измельченного материала из мельницы происходит дальнейшее измельчение материала. Поскольку часть материала уже была удалена из мельницы, происходит сдвиг в распределении частиц по размерам. Измельченный материал, выгружаемый из мельницы позже, содержит более мелкие частицы наполнителя. Кожух вибрационной мельницы в течение всего времени измельчения охлаждается водой в отличие от струйной мельницы, которая не нагревает измельчаемый материал. Это может играть большую роль при деградации материала. Преимущество вибрационной мельницы по сравнению со струйной мельницей заключается в том, что не происходит увлажнения измельчаемого материала, так как материал не имеет контакта с влажностью воздуха. Влажность дисперсного наполнителя при измельчении является важным параметром. Значение влажности также влияет на последующее распределение частиц измельченного материала по размерам, поскольку материал с высокой влажностью имеет тенденцию к образованию комков, которые препятствуют более тонкому измельчению при тех же условиях (рис. 1). Влажные частицы имеют более высокую твердость, при ударах роликов или скольжении между ними не происходит разбития частиц и измельчения до такого тонкого распределения. Поэтому перед операцией измельчения дисперсного наполнителя контролируется влажность с помощью сушильных весов. Влажность наполнителя перед измельчением не должна превышать

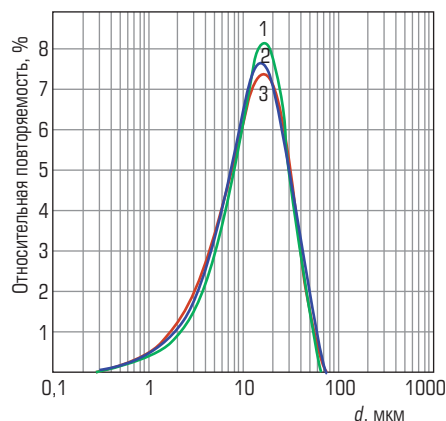
2%. В противном случае материал необходимо высушить, например с помощью сушилки с псевдоожиженным слоем, или при гомогенизации измельченного наполнителя с полимерной матрицей увеличить загрузку измельченного наполнителя на соответствующее значение в зависимости от измеренной влажности.

Струйные мельницы в отличие от вибрационных мельниц способны измельчить частицы наполнителя до распределения, не превышающего размер частиц в 1 мкм. Размер частиц, измельченных в вибрационной мельнице, составляет от десятков до сотен микрон. Распределение частиц по размерам можно анализировать с помощью анализатора размеров частиц, работающего по принципу лазерной дифракции, DLS (dynamic laser scattering), лазерное динамическое рассеяние), резонансной техники, путем измерения скорости потока или оптического анализа. Диапазон определения размеров частиц для отдельных методов изображен на рис. 2 [2].

Один из возможных анализаторов использует дифракцию лазерного луча на поверхности частиц. Лазерный луч проходит через диспергированные частицы, и на частицах происходит его дифракция. Затем анализируется полученная картина дифракции. В зависимости от типа прибора можно анализировать частицы размером от десятков до сотен микрон. Можно исследовать размер частиц в сухом или влажном виде. Не происходит осаждения частиц, так как во время измерения они находятся во взвешенном со-

Рис. 1

**Распределение частиц по размерам  $d$  измельченного наполнителя в зависимости от различной влажности входного материала; 1 – влажность 1,12%, 2 – 1,07%, 3 – 0,98%**



стоянии. В данном анализаторе было выявлено распределение частиц по размерам в нашем случае.

На размер частиц измельченного наполнителя можно влиять, меняя время измельчения в вибрационной мельнице (например,  $t = 5, 20, 40, 60$  и  $80$  мин). Увеличение времени приводит к более тонкому измельчению, и размеры частиц уменьшаются, однако кривые распределения сохраняют ту же форму. На рис. 3 изображены отдельные распределения частиц по размерам ( $d$ , мкм) в зависимости от времени измельчения и соответствующие квантили размеров частиц. С помощью распределения частиц напол-

Рис. 2

**Диапазон определения размера частиц для отдельных методов измерения [2]**

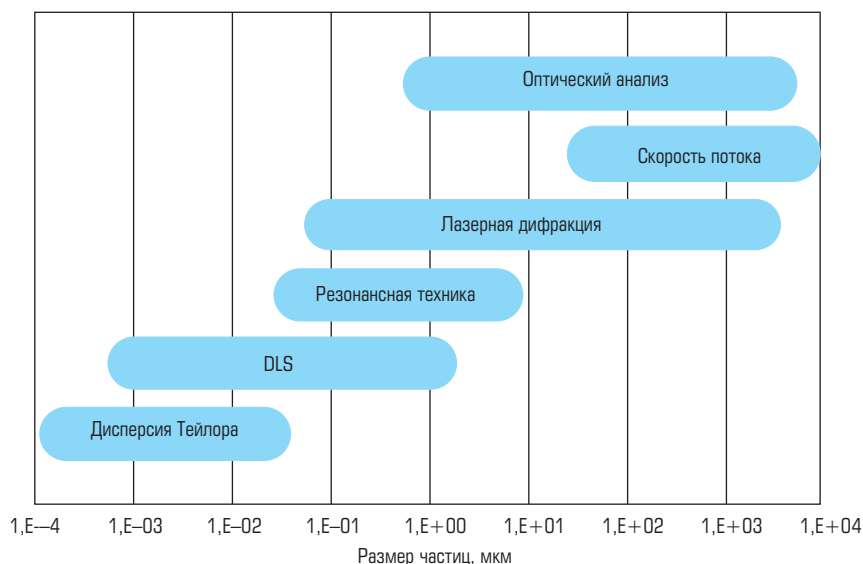


Рис. 3

**Процесс изменения квантилей  $d$  в зависимости от времени измельчения**

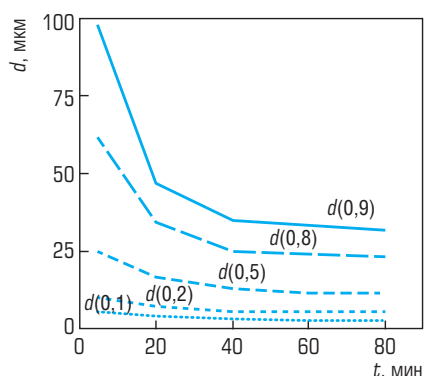
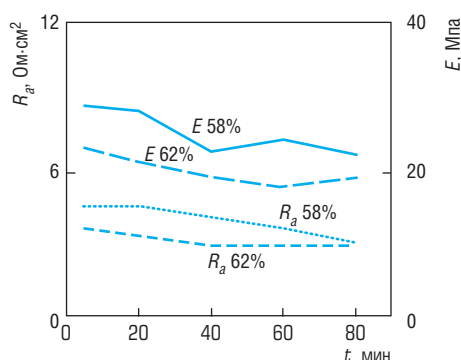


Рис. 4

**Зависимость поверхностного сопротивления  $R_a$  и модуля упругости  $E$  композитной пленки от времени измельчения и наполнения**



нителю по размерам можно влиять на свойства изготовленного композита, в нашем случае, например, на электрохимические свойства, такие как поверхностное сопротивление или селективная проницаемость, либо на механические свойства, такие как удлинение или прочность.

Влиянию и распределению по размерам частиц наполнителя с гидрофильными свойствами посвящены работы Р.К. Нагарала [3], М. И. Каридуганавара [4] и К.И. Ху и колл. [5, 6]. Во всех случаях было подготовлено несколько типов композитов с различным наполнением или различным распределением частиц по размерам и было исследовано влияние на конечные свойства композита. На рис. 4 приводится сравнение модуля упругости и поверхностного сопротивления в зависимости от наполнения композита гидрофильным наполнителем и времени измельчения дисперсного

наполнителя. Если композит содержит меньше наполнителя по сравнению с полимерным связующим, происходит увеличение поверхностного сопротивления и модуля упругости. С уменьшением размеров частиц наполнителя уменьшается также поверхностное сопротивление и модуль упругости. Полимерная матрица ведет себя как электрический изолятор, однако набухший наполнитель, форму частиц которого можно приблизить к сфере — это ионный проводник.

Этот полимерный композит обладает ионной проводимостью, если произойдет образование проводящего канала посредством взаимных контактов наполнителя по всей стенке композитной пленки. С увеличением наполнения в образцах происходит уменьшение поверхностного сопротивления ввиду большего числа частиц, которые способны образовывать больше проводящих каналов. Посредством аналитического решения можно определить количество контактов между частицами в полимерной матрице. Плотность контактов обратно пропорциональна квадрату диаметра частиц [7]. При уменьшении диаметра частиц наполнителя вдвое число контактов увеличивается в четыре раза.

#### Гомогенизация композитной смеси

Измельченный наполнитель впоследствии гомогенизируется с полимерной матрицей. Под смешиванием (гомогенизацией) мы имеем в виду равномерное распределение наполнителя в полимерной матрице. Если при этом применяются большие усилия сдвига, происходит наиболее эффективное перемешивание. Поэтому желательно перемешивать материал в небольшом объеме, где не образуются мертвые зоны в объеме перемешивания. Для этой цели можно использовать различные мешалки, двухвалковые каландры или чаще всего используемые в промышленности комбинированные смесители [8]. Эти одно- или двухшнековые смесители имеют преимущества при непрерывном режиме работы, управление ими осуществляется с главной панели без особого технологического вмешательства. При использовании бункеров с точными весами для дозирования отдельных компонентов гарантируется также контролируемое перемешивание смеси композита. Температура обработки зависит от типа используемой матрицы и наполнителя, при этом необходимо поддерживать термическую стабильность. Условия обработки (температура, скорость дозирования,

процентное наполнение матрицы) зависят от типа полимерной матрицы, наполнителя и его распределения частиц по размерам. Обычно сначала дозируется полимерная матрица. На следующем этапе к матрице добавляется одно- или двухступенчатый наполнитель. Можно автоматически выбрать весовые или объемные соотношения отдельных компонентов по своему усмотрению.

Гранулирование является заключительным этапом подготовки большинства полимерных композитов. Полученный гранулят пригоден к дальнейшей обработке для получения соответствующей формы изделия. Принцип большинства гранулирующих устройств состоит в выдавливании композита из головки в виде струны, ленты или полого волокна, которые режутся на одинаковые части. Гранулят предназначен для дальнейшей обработки с помощью экструзионных и инъекционных машин, так как обеспечивает регулярную подачу однородного материала для обработки. Не происходит прилипания к стенкам бункеров, и его можно в дальнейшем смешивать, например, с пигментами [8].

Для гомогенизации полимерного композита можно использовать различные типы полимерных матриц, полиэтилен низкой плотности ПЭНП, полиэтилен высокой плотности ПЭВП, металлоценовый этилен-гексен сополимер МПЭ, линейный полиэтилен низкой плотности ЛПЭНП, полипропилен ПП, поливинилхлорид ПВХ или некоторые другие сополимеры с акриловой кислотой ЭАК или этиленвинилацетатом ЭВА. Полимеры можно смешивать друг с другом в различных соотношениях или с добавлением других добавок. В зависимости от выбранного типа полимерной матрицы можно корректировать конечные свойства композита, в частности механические и физические.

Например, работа К. Боузека [9] посвящена влиянию использования двух типов гидрофильного наполнителя в четырех типах полимерной матрицы при подготовке многослойной пленки. Исследовалось влияние механической прочности и различного строения этих полимеров. В табл. 1 сравниваются некоторые электрохимические и механические свойства композитной пленки, изготовленной с использованием различных типов полимерных матриц. Конечные свойства характеризуются на образцах, не содержащих армирующую ткань, которая оказывает значительное влияние на механические свойства. Была



сделана попытка всего лишь сравнить друг с другом различные виды связующих. Сравнение показывает, что ПЭВП повышает прочность конечного композита, однако также демонстрирует низкие значения поверхностного сопротивления. Это связано именно с высокой прочностью, которая при набухании приводит к возникновению микропор, ухудшающих электрохимические свойства.

Однородность получаемого композитного гранулята можно контролировать с помощью оптического анализа. В зависимости от размера частиц наполнителя можно использовать классический световой микроскоп LM (light microscope) или сканирующий электронный микроскоп SEM (scanning electron microscope). Недостатком SEM является длительность подготовки образца и сложность анализа. Анализ с помощью LM – быстрый, однако мы не можем достичь такого увеличения, которое необходимо для определения однородности небольших частиц наполнителя в матрице. Пример изучения однородности измельченного наполнителя в полимерной матрице приводится на рис. 5. Образец перед помещением в камеру SEM был прикреплен проводящей лентой к держателю и покрыт 5 нм слоем хрома. С помощью анализа изображения на фотографиях можно определить распределение частиц по размерам, если будет сделано достаточное количество фотографий различных участков образца.

#### Переработка композитного гранулята до его конечного подобию

Переработку полимерного композита можно осуществлять под давлением в пластическом состоянии или путем формовки в каучукоподобном или твердом состоянии, так же как полимеров в целом.

Полимерные композиты можно формовать при температурах, превышающих их температуры течения, которые определяются природой полимерной матрицы. Например, для полиэтилена – это как правило температура около 120–200 °С, для каучуков 140–180 °С. К методам формовки полимерных композитов относятся прессовка при высоком и низком давлении, прокатка, экструзия, инъекция, выдувка или сварка. Рассмотрим более подробно некоторые из этих методов. Методы формовки можно разделить на обработку при повышенных и нормальных температурах.

Прессовка является старейшим методом обработки с использованием

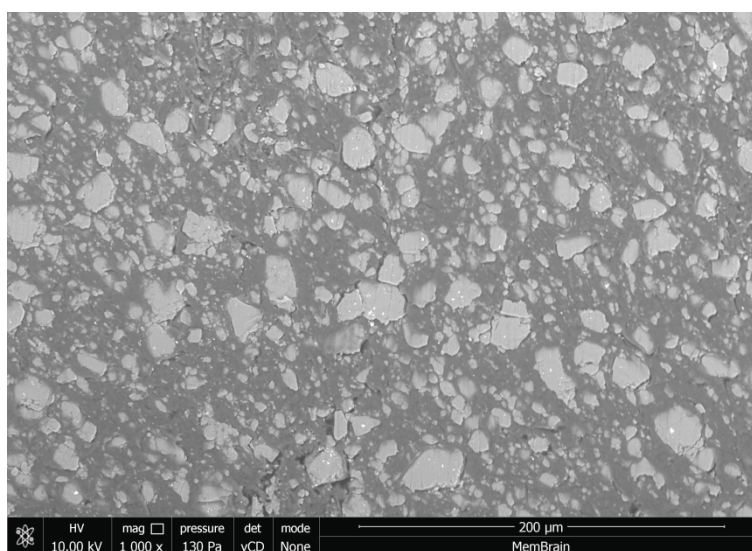
Таблица 1

**Оценка влияния используемой полимерной матрицы на механические и электрохимические свойства полученной композитной пленки** ( $R_A$  – поверхностное сопротивление,  $P$  – селективная проницаемость,  $E$  – модуль упругости,  $\varepsilon$  – относительное удлинение)

| Состав                  | $R_A$ , Ом·см <sup>2</sup> | $P$ , % | $E$ , МПа | $\varepsilon$ |
|-------------------------|----------------------------|---------|-----------|---------------|
| мПЭ + ПЭНП              | 3,62                       | 93,11   | 138,93    | 47,40         |
| ПП, ПЭ сополимер + ПЭНП | 3,31                       | 92,25   | 144,13    | 18,23         |
| 2 типа ПЭВП             | 2,72                       | 91,59   | 301,75    | 16,22         |
| мПЭ                     | 4,60                       | 94,18   | 196,17    | 99,29         |
| ПЭВП + мПЭ              | 3,49                       | 92,69   | 277,20    | 45,42         |
| ЭВА + мПЭ               | 4,47                       | 93,41   | 129,01    | 72,46         |

Рис. 5

Исследование однородности образца композита в SEM



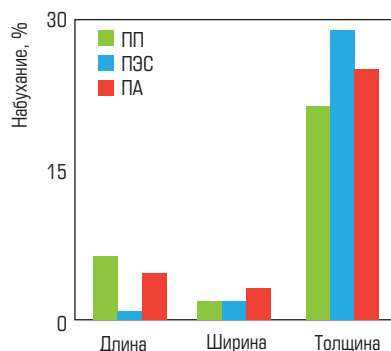
повышенной температуры и давления. Конечная форма композита определяется соответствующей формой [8]. Для прессовки можно использовать гидравлический пресс при строго определенных условиях, давлении, температуре, времени прессования, а также времени охлаждения. Последнее очень важно для обеспечения определенного охлаждения композита при определенном давлении.

На этом этапе композит можно дополнительно укрепить с помощью армирующей ткани, которая гарантирует полимерному композиту необходимую механическую прочность и устойчивость. Полимерный композит с обеих сторон укрепляется армирующей тканью. Если армирующая ткань используется только с одной стороны, будет происходить неравномерное набухание композита в воде, и он будет скручиваться. В зависимости от типа финального композита можно использовать ткани различной толщины (как

правило, 70–400 мкм). Текстильные материалы, такие как полиэфир, полипропилен или полиамид, выбираются в соответствии с технологией, в которой композит будет использоваться. Полиэфирная ткань не пригодна для сильнощелочной среды. В зависимости от типа материала армирующей ткани также необходимо выбрать температуру прессования. Полипропиленовая ткань фиксируется производителем при 120 °С, поэтому она не должна обрабатываться при более высоких температурах. Толщина, материал и тип, определяемый количеством волокон в структуре или свободной поверхностью армирующей ткани, влияет на свойства композита. Одним из авторов, занимающихся исследованием влияния используемой армирующей ткани в композите, является И. Кос и колл. [10], который в статье описывает влияние плотности основных нитей в ткани, главным образом на механические свойства композита, образован-

Рис. 6

**Зависимость набухания композитной пленки в воде для армирующих тканей, изготовленных из различных материалов** (полипропилен – ПП, полиэфир – ПЭС и полиамид – ПА)



ного нанесенным слоем полиуретана на ткань. Важными являются тип и характеристика используемого волокна, механические свойства волокна и самой ткани, размерные изменения, термостойкость и однородность ткани.

На рис. 6 представлено сравнение размерных изменений композитной пленки при набухании в воде. Используя различные варианты армирующей ткани, можно достичь требуемых размерных изменений.

Экструзия – это непрерывный метод формовки, при котором пластифицированный композит выдавливается из камеры давления с помощью профилирующего устройства (головки). Композит выдавливается из головки в свободное пространство, а не в форму. Форму ему придает профиль головки или другие дополнительные

устройства – например двухвалковый каландр. Для обработки используются шнековые экструзионные машины (экструдеры). Для экструзии могут использоваться одно- или двухшнековые экструдеры. Такие машины содержат несколько зон. Зона наполнения содержит бункер для полимерного гранулята, порошка или чистого полимера, который сдвигается по направлению к головке. В зоне пластификации осуществляется пластификация, а в дозировочной зоне композит в материально и температурно однородном состоянии под давлением подается в головку. С помощью такого метода можно изготавливать пленку, плиты, профили, трубы или гофрированные сетки [8]. С помощью такой технологии также можно производить многослойную композитную пленку или плиты.

### Заключение

Настоящая статья посвящена изучению полимерных композитов с гидрофильными частицами и армирующей тканью, обеспечивающей механическую прочность композита. Для производства полимерного композита с помощью гомогенизации используется полимерная матрица и измельченный наполнитель. Распределение частиц измельченного наполнителя по размерам играет важную роль для конечных свойств композита. Размер частиц от единиц нм до мм можно исследовать с помощью различных методов. Гидрофильные частицы наполнителя отвечают за изменение объема композита в воде и тем самым за электрохимические свойства композита, такие как поверхностное сопротивление, селективная проницаемость и ионообмен-

ная емкость. У полимерного композита с таким типом частиц, помимо размера частиц, важное значение имеют также другие его свойства, такие как деформационные качества, тепловое расширение, изменение объема при набухании в воде или температура деградации. Последняя также определяет максимальную температуру, которую можно использовать при обработке композита, чтобы предотвратить общее обесценивание композита с точки зрения его полезных свойств.

Используемый тип полимерной матрицы также играет важную роль в конечных свойствах композита. Матрица оказывает влияние на механические и физические свойства композита и определяет обрабатываемость смеси.

В настоящей статье также уделяется внимание влиянию входного материала на конечные свойства полимерного композита. Большую роль играет влажность наполнителя, размер частиц, загрузка в матрицу или однородность полученного композитного гранулята.

### Благодарность

Данная работа возникла при поддержке Министерства промышленности и торговли Чешской Республики в рамках проекта FR-TI4/507 «Специальные мембраны для развития и интенсификации электромембранных технологий» и в рамках проекта LO1418 «Прогрессивное развитие Мембранного инновационного центра», поддерживаемого Национальной программой устойчивого развития (NPU I) Министерства образования и физической культуры Чешской Республики, а также с использованием инфраструктуры Мембранного инновационного центра.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. MEISSNER, B., ZILVAR, V. *Fyzika polymeru: Struktura a vlastnosti polymernich materialu*. Praha : SNTL, 1987, 308 s. ISBN 04-634-87.
2. Malvern. <http://www.malvern.com/en> (accessed May 12, 2015).
3. NAGARALE, R.K., SHAHI, V.K., THAMPY, S.K., RANGARAJAN, R. Studies on electrochemical characterization of polycarbonate and polysulfone based heterogeneous cation-exchange membranes. *React. Funct. Polym.* 2004, 61, s. 131–138.
4. KARIDURAGANAVAR, M.Y., NAGARALE, R.K., KITTUR, A.A., KULKARNI, S.S. Ion-exchange membranes» preparative methods for electrodialysis and fuel cell applications. *Desalination* 2006, 197, s. 225–246.
5. HU, K.Y., XU, T.W., YANG, W.H., FU, Y.X. Preparation of Novel Heterogeneous Cation-Permeable Membranes from Blends of Sulfonated Poly(phenylene sulfide) and Poly(ether sulfone). *J. Appl. Polym. Sci.* 2004, 91, s. 167–174.
6. HU, K.Y., XU, T.W., YANG, W.H., FU, Y.X. Effects of Heat Treatment on the Properties of Heterogeneous Cation Permeable Membranes from Blends of Poly(ether sulfone)/Sulfonated Poly(phenylene sulfide) and Phenolphthalein Poly(ether ether ketone)/Sulfonated Poly(phenylene sulfide). *J. Appl. Polym. Sci.* 2005, 98, s. 494–499.
7. SCUJIN, E.D., PERCOV, A.V., AMELINOVA E.A. *Koloidni chemie*. Praha : Academia, 1990, 484 s. ISBN 80-200-0259-6.
8. DUCHACEK, V. *Polymery: Vyroba, vlastnosti, zpracovani, pouziti*. Praha : VSCHT, 2011, 278 s. ISBN 978-80-7080-788-0.
9. BOUZEK, K., MORAVCOVA, S., SCHAUER, J., BROZOVA, L., PIENKA, Z. Heterogeneous ion-selective membranes: the influence of the inert matrix polymer on the membrane properties. *J. Appl. Electrochem.* 2010, 40, s. 1005–1018.
10. KOS, I., GUDLIN SCHWARZ, I., SUTON, K. Influence of Warp Density on Physical-Mechanical Properties of Coated Fabric. *Procedia Eng.* 2014, 69, s. 881–889.



# THE PRODUCTION OF POLYMER COMPOSITES AND INFLUENCE OF PRODUCTION FACTORS ON THE RESULTING PROPERTIES OF COMPOSITE PARTICLES

E. Stranska, M.Sc.  
D. Nedela, M.Sc.  
J. Krivcik, M.Sc.  
K. Weinertova, M.Sc.

MemBrain (Czech Republic, Straz pod Ralskem 471 27, Pod Vinici 87, www.membrain.cz), Eliska.Stranska@membrain.cz,  
phone: +420 725 358 422

## ABSTRACT

The goal of this work is discussion of the effect of production on the properties of the particle composite. As the partizel filler are used hydrophilic particles than they are participated in electrochemical properties. The reinforcing fabric is used as the further element, which determines mechanical and physical properties. The particles is milled to the desired particle size distribution in the first step and compounded with the polymeric matrix. Composite mixture is moulded with the reinforcing fabric to the desired shape. Individual components are characterized and their effect on the final properties of particle composite is determined.

**Keywords:** preparation of polymer composite, grinding of filler, laboratory control.

## REFERENCES

1. MEISSNER, B., ZILVAR, V. *Fyzika polymeru: Struktura a vlastnosti polymernich materialu*. Praha : SNTL, 1987, 308 s. ISBN 04-634-87.
2. Malvern. <http://www.malvern.com/en> (accessed May 12, 2015).
3. NAGARALE, R. K., SHAHI, V. K., THAMPY, S. K., RANGARAJAN, R. Studies on electrochemical characterization of polycarbonate and polysulfone based heterogeneous cation-exchange membranes. *React. Funct. Polym.* 2004, 61, s. 131–138.
4. KARIDURAGANAVAR, M. Y., NAGARALE, R. K., KITTUR, A. A., KULKARNI, S. S. Ion-exchange membranes" preparative methods for electrodialysis and fuel cell applications. *Desalination* 2006, 197, s. 225–246.
5. HU, K. Y., XU, T. W., YANG, W. H., FU, Y. X. Preparation of Novel Heterogeneous Cation-Permeable Membranes from Blends of Sulfonated Poly(phenylene sulfide) and Poly(ether sulfone). *J. Appl. Polym. Sci.* 2004, 91, s. 167–174.
6. HU, K. Y., XU, T. W., YANG, W. H., FU, Y. X. Effects of Heat Treatment on the Properties of Heterogeneous Cation Permeable Membranes from Blends of Poly(ether sulfone)/Sulfonated Poly(phenylene sulfide) and Phenolphthalein Poly(ether ether ketone)/Sulfonated Poly(phenylene sulfide). *J. Appl. Polym. Sci.* 2005, 98, s. 494–499.
7. SCUJIN, E. D., PERCOV, A. V., AMELINOVA E. A. *Koloidni chemie*. Praha : Academia, 1990, 484 s. ISBN 80-200-0259-6.
8. DUCHACEK, V. *Polymery: Vyroba, vlastnosti, zpracovani, pouziti*. Praha : VSCHT, 2011, 278 s. ISBN 978-80-7080-788-0.
9. BOUZEK, K., MORAVCOVA, S., SCHAUER, J., BROZOVA, L., PIENKA, Z. Heterogeneous ion-selective membranes: the influence of the inert matrix polymer on the membrane properties. *J. Appl. Electrochem.* 2010, 40, s. 1005–1018.
10. KOS, I., GUDLIN SCHWARZ, I., SUTON, K. Influence of Warp Density on Physical-Mechanical Properties of Coated Fabric. *Procedia Eng.* 2014, 69, s. 881–889.



## КНИГИ ДЛЯ ПРОФЕССИОНАЛОВ

ИЗДАТЕЛЬСТВО  
**ПРОФЕССИЯ**

**ВНИМАНИЮ СПЕЦИАЛИСТОВ В ОБЛАСТИ НЕФТЕДОБЫЧИ, НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ И НЕФТЕХИМИИ!**



### Англо-русский словарь нефтегазовых и нефтехимических терминов.

**А. Бахадури, Ч. Нваоха, М. Кларк**

Пер. с англ. (2014, *Dictionary of Oil, Gas, and Petrochemical Processing*)  
под ред. Глаголевой О.Ф., Голубевой И.А., Шайморданова Р.Г.  
2015 г., ок. 600 стр.

**Бумажная + электронная версии - 6500 рублей**

Бумажная версия: цена - 3900 руб., выход - 25 октября 2015  
Электронная версия: цена - 3100 руб., выход - 1 октября 2015

Предварительные заказы принимаются по эл. почте [info@epcprof.ru](mailto:info@epcprof.ru)

Англо-русский терминологический словарь содержит более 5000 современных терминов в области газа, нефти и нефтехимии, и охватывают разведку, добычу, переработку нефти и газа, а также связанные с отраслью управление, экономику, финансы и безопасность. Приведены основные значения в единицах СИ и их метрические эквиваленты, даны толкования для большинства терминов, введены новые термины и определения за последние 5 лет.

Словарь станет незаменимым источником понятий и терминов для исследователей, технических специалистов, ученых, переводчиков, студентов.

Электронная версия (защищенный PDF-файл) позволит использовать его для быстрого поиска значений на мобильных устройствах и персональных компьютерах.

**[www.epcprof.ru](http://www.epcprof.ru) - заказ on-line и все книги издательства**

по электронной почте: [info@epcprof.ru](mailto:info@epcprof.ru); [shop@epcprof.ru](mailto:shop@epcprof.ru)  
по тел./факсу: +7 (812) 313-54-14  
почтой по адресу: 190020, Санкт-Петербург, а/я 140

Офис продаж в Москве  
тел.: +7 (963) 668-84-89  
электронная почта: [moscow@epcprof.ru](mailto:moscow@epcprof.ru)

# Мембранный инновационный центр (MIC) – ваш партнер для промышленных исследований и инноваций

**Я. МОРОЗОВА**, магистр

MemBrain (Чешская Республика, г. Страж-под-Ралскем, 471 27, Под Виноцны 87, [www.membrain.cz](http://www.membrain.cz)). [jana.morozova@membrain.cz](mailto:jana.morozova@membrain.cz), телефон: +420 601 556 293

ООО MemBrain является исследовательской инженерно-технологической компанией, которая направляет свою активность прежде всего на исследовательскую и инновационную деятельность в области мембранных процессов, в особенности на перенос результатов научных исследований в коммерческую практику. Компания ООО MemBrain – это дочерняя компания АО «МЕГА», она была основана в октябре 2008 г.

Компания ООО MemBrain, которая работает на развитии мембранных процессов и их применении в промышленности, завершила строительство уникального научно-исследовательского Мембранного инновационного центра (MIC), целью которого является создание условий для связи необходимых научных дисциплин, в том числе область мембранных материалов с последующей взаимосвязью с оборудованием и технологическим применением, а также для непрерывного сотрудничества с наиболее передовыми исследовательскими и промышленными партнерами.

MIC предоставляет клиентам разработки технологических решений для сепарации и очистки жидких смесей или растворов и газов на основе современных научных данных в области мембранной технологии. MIC поддерживает процесс, ведущий к развитию новых продуктов, технологий и их внедрению в практику.

Компания ООО MemBrain сотрудничает с клиентами и партнерами в инновационном процессе во всем спектре деятельности: от анализа и оценки основных инновационных инициатив через подготовку и конечное решение научно-исследовательских проектов до эффективного внедрения результатов научных исследований в промышленную практику, включая этап

оценки технологии и сотрудничество в начале коммерциализации конечных продуктов. Речь идет о коммерческой инновационной деятельности, включая исследование и внедрение новых материалов, разработку новых лабораторных методов, инновацию существующих или разработку новых технологий и продуктов с высокой добавленной стоимостью.

Технология и установки комплексной мембранной программы разработаны специалистами в результате длительной и систематической деятельности на основе прикладного промышленного исследования. Длительный успех на мировом рынке возможен, если постоянно заниматься инновационной деятельностью и совершенствованием предлагаемых товаров, поиском новых оригинальных решений. Эта деятельность, связанная с исследованиями и развитием, направлена, в частности,

на изучение и применение новых материалов, развитие новых лабораторных методов, совершенствование существующих или развитие новых технологий и изделий. Особое внимание уделяется внедрению полученных результатов в промышленную практику с одновременным содействием развитию мембранных технологий.

## Основные области исследований и развития

- Производство мембран и функциональных или высоконаполненных полимеров.
- Самые новые производственные тренды в области мембранных процессов и технологий.
- Электромембранные процессы.
- Гибридные мембранные процессы.
- Мембранные реакторы.
- Сепарация газов.
- Мембранные топливные элементы.

## Сегменты специализации

### Вода:

- опреснение водных растворов;
- концентрация неорганических растворов (NaCl);
- производство сверхчистой воды;



Мембранный инновационный центр

- решение проблем со сточной водой или другим носителем отходов;
- переработка ценных компонентов из отработанных растворов обратно в производство ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ).

*Пищевая промышленность:*

- опреснение сыворотки;
- стабилизация и регулирование pH вина или сидра;
- опреснение фруктовых соков;
- пурификация сахаров.

*Ценные вещества:*

- очистка и концентрирование органических растворов (L-карнитин);
- опреснение и сепарация ценных компонентов биомассы (ксилоза);
- фильтрация или нейтрализация растворов гликоля;
- очистка органических веществ, например аминокислот.

*Сепарация газов:*

- Обогащение метана из биогаза.

### **Ионообменные мембраны**

Гетерогенная мембрана является высоконаполненным полимерным композитом, состоящим из мелкомолотых полимерных частиц с ионообменными функциональными группами, закрепленными в инертной полимерной матрице и армирующей ткани, которая улучшает механические свойства мембраны.

Характерным признаком ионообменных мембран являются функциональные (ионообменные) группы, ковалентно связанные с полимерным каркасом. Заряд связанных ионов в мембране уравновешен эквивалентным зарядом, так называемым противоионом. Если полимер поместить в водный раствор, он набухает и становится пластичным. В набухшем полимере противоионы могут свободно двигаться в результате воздействия диффузионного механизма или электрического поля. При условии сохранения электронейтральности противоионы могут выходить из мембраны и входить в нее из внешнего раствора. В электрическом поле мембрана ведет себя как ионный проводник и пропускает ионы одностороннего заряда с высокой селективностью при высокой избирательной способности.

Катионитовые мембраны пропускают катионы, а анионитовые мембраны пропускают анионы, причем оба типа мембран препятствуют гидродинамическому движению растворителя.

Селективность и блокирование тока растворителя используются потом в отдельных процессах. Речь идет в основном о сепарации, об опреснении и о концентрационных процессах электродиализа (ED), электрофореза (EF), электродеионизации (EDI) и т.п. Селективная проницаемость определенных веществ приводит к тому, что передача некоторых веществ относительно замедляется, даже блокируется, но предпочтительные компоненты все-таки проходят очень легко.

Электродеионизация (EDI) является альтернативным процессом разделения, который заменяет обычную деминерализацию воды на смешанном слое ионообменной смолы (смесь сильнокислотного катионита и сильноосновного анионита). EDI комбинирует электродиализ (ED) с ионитами в одном устройстве и использует полезные электрохимические характеристики ионитов в среде очень разбавленных, соответственно слабопроводимых растворов. Разделение ионов и небольших диссоциированных составляющих воды достигается путем применения постоянного электрического тока.



*Установка ED II*



*Установка для разделения газа*



*Исследовательская линия для производства мембран*

**В Мембранном инновационном центре в области мембран занимаются следующими видами деятельности:**

*Оптимизация состава гетерогенных ионообменных мембран*

- Улучшение разделительных характеристик мембран и последующего процесса сепарации.
- Изменение ее состава и свойств, удовлетворяющих требованиям различных областей применения.
- Снижение цены и тем самым повышение конкурентоспособности.

*Разработка новых типов гетерогенных мембран для конкретных целей:*

- многослойные мембраны;
- биполярные мембраны;
- бесшовные трубчатые мембраны.

*Пищевая отрасль*

Один из самых перспективных методов переработки молочной сыворотки (побочной продукции при производстве сыра, казеина и творога) – это деминерализация с помощью электродиализа. В Мембранном инновационном центре вы найдете уникальное устройство для электродиализа, которое способно достичь глубокой деминерализации вплоть до 90%. Деминерализованную молочную сыворотку можно использовать для производства традиционной молочной и мясной продукции, печенья, детского питания, лактозы или концентрата сывороточных белков (КСБ).

*Использование:*

- деминерализация всех видов молочной сыворотки;
- деминерализация УФ пермеата молочной сыворотки;
- деминерализация УФ пермеата молока;
- деминерализация мелассы при производстве лактозы из молочной сыворотки;
- деминерализация лактозного сиропа;
- деминерализация обезжиренного молока;
- регулирование кислотности молочной сыворотки.

#### **Специальные применения**

Мембранные технологии компании находят свое применение в очистных процессах в технологически и гигиенически сложном производстве биотехнологических препаратов в фармацевтической промышленности, при производстве пищевых добавок, в процессах разделения растворов в химической промышленности или в гальванике, синтезе катализаторов для нефтехимических процессов.

Отдел специальных применений разработал инновационную технологию электродиализа для обработки растворов. Обработка растворов, содержащих ценные компоненты, способна принести высокую прибыль без отрицательного воздействия на окружающую среду.

К примеру, во время производства минеральных удобрений образовывается как побочный продукт конденсат, который заводы не могут использовать в полной мере. Фирма ООО MemBrain разработала уникальное решение, основанное на технологии электродиализа, которое сможет вернуть концентрированный конденсат обратно в производственный процесс удобрений, а деминерализованный поток использовать в водном хозяйстве предприятия как процессную или питательную воду. Инновационная технология Мембранного инновационного центра безотходная, со значительным экономическим и экологическим эффектом.



*Электродеионизация*



*Реометр*



*Компания ООО MemBrain*

УДК 665.612

# Определение энергии – важный фактор при реализации природного газа

**А.М. КОЗЛОВ**, к.т.н., ассистент кафедры газохимии

**А.Б. КАРПОВ**, аспирант кафедры газохимии

**Е.Б. ФЕДОРОВА**, к.т.н., доцент, зам. завкафедрой нефтегазопереработки

**Ф.Г. ЖАГФАРОВ**, д.т.н., проф., чл.-корр. РАЕН, зам. завкафедрой газохимии

Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина

(Россия, 119991, Москва, Ленинский просп., 65, корп.1). E-mail: firdaus\_jak@mail.ru

Повышение стоимости энергии и появление газов различного качества привело к тому, что расчеты в газовой отрасли начали производить путем измерения тепловой энергии. В свою очередь, потребность определения теплоты сгорания с помощью измерений или вычислений привела к появлению ряда соответствующих методов определения. Однако процедуры, с помощью которых значения теплоты сгорания приводились в соответствии с данными об объемном расходе для определения содержания энергии в заданном объеме природного газа, недостаточно стандартизованы.

Определение энергии, как правило, является необходимым условием безотносительно ко времени и месту проведения измерений параметров природного газа, начиная от операций добычи и переработки, вплоть до потребления газа конечным потребителем. Для разрешения проблем, связанных с добычей, транспортировкой и распределением газа вплоть до конечного потребителя, актуальным остается вопрос разработки стандартизированной методики измерения энергии природного газа.

**Ключевые слова:** энергия, природный газ, методы измерения, теплота сгорания, качество.

Исторически в мировой нефтегазовой промышленности используются две системы измерений: система единиц СИ (или метрическая система) и так называемая система единиц «нефтяного месторождения», которая была разработана при развитии нефтегазовой промышленности США и основана на Британской системе единиц [1].

Необходимо отметить особенности единиц измерения количества природного газа. Проще всего для этой цели было бы использовать единицы массы (кг или т). Однако исторические и технические причины привели к тому, что количество природного газа измеряется в единицах объема ( $\text{м}^3$ ) [2].

С начала IX века продажи и покупки светильного, а затем и природного газа на практике осуществлялись путем измерений объема. Поэтому было затрачено много времени и усилий на разработку методов измерений объемных расходов.

Однако в равных объемах при разных давлениях содержится разная масса природного газа, содержащая различную тепловую энергию. Поэтому количество природного газа начали измерять в так называемых

нормальных кубометрах, то есть приведенных к нормальным условиям (отсутствию влаги, температуре  $0^\circ\text{C}$  и давлению 1 атм – см. ниже). В большинстве случаев слово «нормальный» перед кубометром опускают, но при проведении расчетов всегда следует помнить, что речь идет именно о них [2].

Поскольку природный газ различных месторождений и даже различных скважин всегда отличается по составу, а оборудование которое используется для сжигания газа, произведено под определенные стандарты теплоты сгорания и чистоты, очень важным фактором становится «уравнивание» различного природного газа до одного стандарта [3]. В табл. 1 приведены

энергетические характеристики различных газов.

British Petroleum (BP) в своих статистических обзорах приводит объемы газа к теплотворной способности  $37,97 \text{ МДж/м}^3$ . В Голландии используют газ с теплотворной способностью  $35,17 \text{ МДж/м}^3$ , так называемый Гронингенский эквивалент. В Германии, например, газ учитывается в киловаттах, в Великобритании – в термах. Потребитель оплачивает не кубометры, а то количество энергии, которое он получает [1].

Свойства существующих топливных или сжигаемых газов в значительной степени различаются. Большинство топливных газов являются смесью горючих и негорючих газов с преобладанием горючих компонентов: углеводородов, водорода и в меньшей степени монооксида углерода.

В качестве газообразного топлива обычно используются природный газ, нефтяной (попутный) газ и остаточные газы технических процессов, например коксовый газ, доменный газ и др.

Неуглеводородные примеси (в основном азот и углекислый газ) снижают удельную теплоту сгорания газа, поэтому в газовой индустрии есть такое понятие, как взаимозаменяемость газа, отслеживаемое по нескольким параметрам. Важнейшим из них является число Воббе. Физический смысл этого индекса заключается в том, что при одинаковом давлении газы с одинаковым числом Воббе дадут одинаковый приток энергии.

В Великобритании для визуализации взаимозаменяемости газа принято использовать следующую диаграмму

**Таблица 1**

**Эквивалентные характеристики объемов природного газа**

| Источник |           | 1000 $\text{м}^3$ газа эквивалентны: |       |       |       |        |
|----------|-----------|--------------------------------------|-------|-------|-------|--------|
|          |           | МВт·ч                                | ГДж   | Мкалл | mmBtu | Терм   |
| BP       | –         | 10,55                                | 37,97 | 9069  | 35,99 | 359,86 |
| Gasunie  | Голландия | 9,77                                 | 35,17 | 8400  | 33,33 | 333,33 |
| Statoil  | Норвегия  | 11,11                                | 40,00 | 9554  | 37,91 | 379,11 |
| Газпром  | Россия    | 10,29                                | 37,04 | 8848  | 35,11 | 351,09 |

Рис. 1

### Диаграмма взаимозаменяемости газа

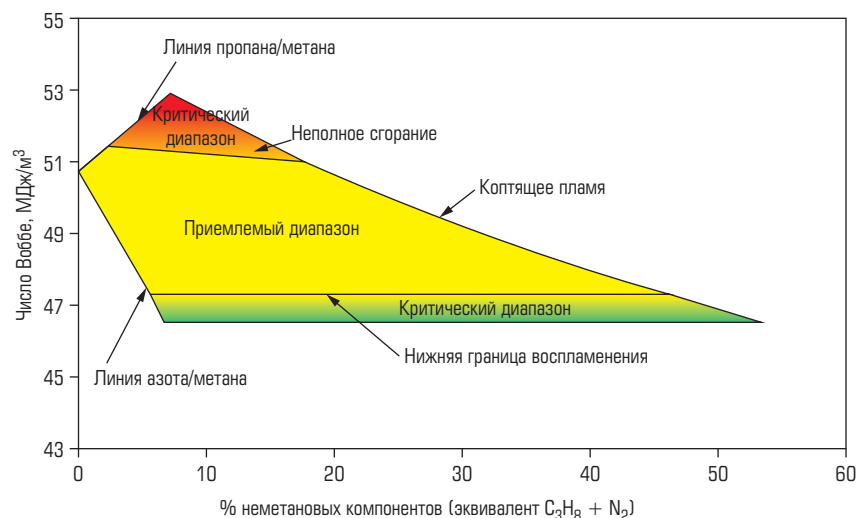
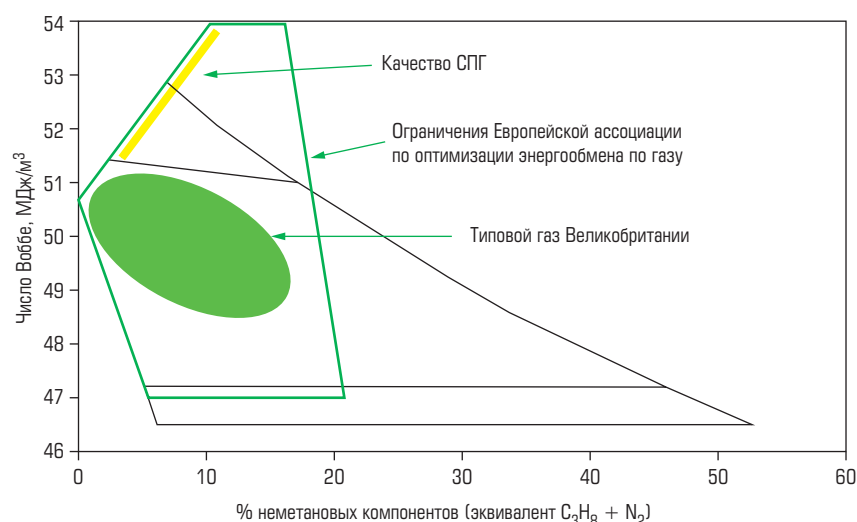


Рис. 2

### Типовое качество газа



(рис. 1). По оси ординат расположено число Воббе, а по оси абсцисс – доля суммы пропанового и азотного эквивалента [3].

Как видно, вариация параметров разрешенного газа достаточно большая (площадь «Приемлемый диапазон»). Энергетическая емкость от 46,5 до 51 МДж/м³, а сумма пропанового и азотного эквивалента от 0% до 45%. Оставить газ в нужных рамках при высокой доле азота получается за счет тяжелых углеводородов, которые имеют большую теплоту сгорания. Газ, не соответствующий этим параметрам, обрабатывается и очищается до необходимого уровня. Очистка газа происходит географически на месторождениях, и в магистральные газопроводы подается газ требуемого качества.

В реальности качество газа варьируется в более скромных пределах. На диаграмме ниже зеленым пятном помечено типичное качество газа в Великобритании. Из графика видно, что рамки широкие – может быть и 15% суммарно пропанового эквивалента и азота, из которых азота будет около 4%. Желтой линией помечен сжиженный природный газ (СПГ), как видно, содержание энергии гораздо выше допустимого в Великобритании, поэтому его, как правило, разбавляют азотом в количестве 2–5% сразу на терминале регазификации, чтобы он находился в технологическом диапазоне.

В России поставки газа измеряются в кубических метрах, поэтому очень часто газовым компаниям необходи-

мо использовать коэффициент пересчета объема в теплотворную способность.

Вопрос различного качества природного газа схож с вопросом создания банков качества нефти. Российская нефть на разных месторождениях, разбросанных по огромной территории страны, совершенно разного качества. В недрах Западной Сибири добывается наиболее дорогая, так называемая легкая нефть – с минимальным содержанием серы, а на Урале и в Поволжье залегают главным образом «тяжелые» сорта с избыточным содержанием серы, которые на рынке ценятся куда меньше. В нефтепроводах (в том числе прокачивающих сырье на экспорт) все сорта нефти смешиваются, и на выходе получается «общероссийская» смесь Urals. Таким образом, российские компании за баррель нефти любого качества получают одну и ту же цену – цену барреля смеси Urals.

Концепция создания в России банка качества нефти – это, по сути, механизм штрафных и компенсационных выплат для нефтедобывающих компаний в зависимости от качества нефти, которую они поставляют в систему нефтепроводов. Очевидно, что любой товар стоит столько, сколько он стоит. Поэтому те компании, которые закачивают в трубопровод низкокачественную нефть, должны платить за «порчу имущества» другим компаниям. Банк качества таким образом призван устранить существующую несправедливость – поставщики низкокачественного (вязкого, с высоким содержанием посторонних примесей, прежде всего серы) сырья должны будут платить своего рода дополнительный «налог» своим соседям по трубе [4].

С природным газом все аналогично – сейчас прорабатываются возможные варианты доступа всех российских производителей газа к экспортным направлениям трубопроводной системы, управляемой Газпромом. Газ на первом этапе конкуренты Газпрома планируют поставлять с новых месторождений Восточной Сибири и Дальнего Востока. Также они просят допустить их к строительству новых газопроводов, которые будут подсоединены к газотранспортной системе Газпрома.

Баланс газодобычи в России формируется пока в пользу Газпрома. Согласно данным Минэнерго, в 2014 г. добычу природного и попутного нефтяного газа (ПНГ при добыче нефти) осуществляли 258 добывающих

предприятий, в том числе 97 входят в структуру ВИНК, 16 предприятий Газпрома, 2 предприятия НОВАТЭКа, 140 являются независимыми добывающими компаниями и 3 предприятия – операторы СРП [5].

Газпрому невыгодно также расширять допуск к трубе из-за диспетчеризации: чем больше других компаний желают прокачивать газ, тем сложнее технологически учитывать интересы всех конкурентов. Также качество газа необходимо контролировать, иначе общее качество газа в трубе может ухудшаться из-за недобросовестных поставщиков.

Таким образом, более перспективным и универсальным можно считать метод измерения расхода газа в виде энергии.

Для достижения точного определения энергии необходимо, чтобы и объем газа, и его теплота сгорания были определены при тех же стандартных условиях. Энергию определяют либо путем накопления в течение конкретного времени результатов вычислений из последовательного набора теплот сгорания и объемов проходящего газа, либо путем умножения полного прошедшего объема газа на представительную (приписанную) теплоту сгорания за этот период.

Методы, используемые для определения потока и теплоты сгорания, должны соответствовать стандартам, условиям контрактов и национальному законодательству.

Необходимо принимать меры по обнаружению систематических расхождений и их учету. Например, использование разных национальных стандартов, норм и/или рабочих процедур может обуславливать систематические расхождения; стороны должны определить подходящие средства для преодоления этих расхождений.

Передача природного газа обычно происходит от газодобывающей компании или хранилища газа к конечному потребителю через промежуточные стадии, включающие все или некоторые из нижеприведенных:

- газотранспортная организация;
- региональная газораспределительная компания;

- местная газораспределительная компания.

Определение энергии в цепи поставки между сторонами контракта производится в пунктах приемки-передачи, которые часто называются также точкой передачи. Метод определения энергии зависит от ряда важных факторов, которые должны быть приняты во внимание при выборе метода определения энергии и правильного его применения.

При прямых измерениях энергии индивидуальные физические параметры (например, теплота сгорания и объем газа) не измеряются. Расход энергии и ее количество калибруются и показываются в точке измерения. В настоящее время приборы прямого измерения энергии начали входить на рынок, однако их применение не является проверенной технологией для целей передачи газа.

При косвенном определении энергии на газоизмерительной станции отдельно измеряют такие величины, как объем или масса газа, теплота сгорания и дополнительные физические величины, такие как содержание диоксида углерода, плотность и т.д. Объемный расход и количество энергии обычно регистрируют в точке измерения.

Определение энергии прошедшего газа основано на величинах, изменяющихся во времени:

- текущий расход –  $q(t)$ ;
- текущая теплота сгорания –  $H(t)$ .

Поток энергии  $e(t)$  рассчитывают по дифференциальному уравнению

$$e(t) = H(t) \cdot q(t). \quad (1)$$

Количество энергии  $E(t_j)$ , протекающее за период времени от  $t_0$  до  $t_j$  (например, в пределах периода определения энергии) вычисляют интегрированием уравнения (1) по времени от  $t_0$  до  $t_j$  и дает  $E(t_j)$ , как в уравнении:

$$E(t_j) = \int_{(t_0)}^{(t_j)} e(t) dt = \int_{(t_0)}^{(t_j)} H(t) \cdot q(t) dt. \quad (2)$$

В отношении периодичности определения энергии необходимо, чтобы оптимальная методология определения энергии учитывала временные тенденции изменения теплоты сго-

рания в зависимости от ситуации со снабжением, и точность измеренных данных (то есть необработанных данных) в определенном пункте приемки-передачи.

Учет изменений качества газа в пункте приемки-передачи – ключевой фактор в обосновании метода определения энергии и его точности, то есть прослеживаемости определения теплоты сгорания для определенного пункта приемки-передачи.

Применения несоответствующей методологии определения энергии следует избегать, так как это может нанести ущерб сторонам (или одной из сторон) контракта. Это может произойти, например, при использовании непредставительной теплоты сгорания или другой физической величины (например, плотности, содержания диоксида углерода) в таком пункте приемки-передачи, где измеряется лишь объем газа, или при использовании необработанных данных.

Таким образом, повышение стоимости энергии и появление газов различного качества привели к тому, что оплату во всем мире начали производить путем измерения тепловой энергии. В свою очередь, потребность определения теплоты сгорания с помощью измерений или вычислений привела к появлению ряда соответствующих методов определения. Однако процедуры, с помощью которых значения теплоты сгорания приводились в соответствие с данными об объемном расходе для определения содержания энергии в заданном объеме природного газа, недостаточно стандартизованы.

Определение энергии, как правило, является необходимым условием безотносительно ко времени и месту проведения измерений параметров природного газа, начиная от операций добычи и переработки, вплоть до потребления газа конечным потребителем. Для разрешения проблем, связанных с добычей, транспортировкой и распределением газа вплоть до конечного потребителя, актуальным остается вопрос разработки стандартизированной методики измерения энергии природного газа.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Физико-химические свойства топливных газов URL: <http://dolgikh.com/index/0-33> (дата обращения 08.07.2015)
2. Трухний А.Д., Макаров А.А., Клименко В.В. Основы современной энергетики: Ч. 1. Современная теплоэнергетика. – М.: Изд-во МЭИ, 2002. 368 с.
3. О хорошем и плохом газе URL: <http://mirvn.livejournal.com/10459.html> (дата обращения 08.07.2015)
4. Разработана концепция создания банков качества нефти Дата обновления: 14.06.2005. URL: <http://www.rg.ru/2005/06/14/neft.html> (дата обращения 08.07.2015)
5. Добыча природного и попутного нефтяного газа URL: <http://minenergo.gov.ru/activity/gas/> (дата обращения 08.07.2015)

## THE DEFINITION OF ENERGY IS AN IMPORTANT FACTOR IN THE IMPLEMENTATION OF NATURAL GAS

Kozlov A.M., Cand. Sci. (Tech.), Assistant chair of the Gaschemistry Department

Karpov A.B., Postgraduate student of the Gaschemistry Department

Fedorova E.B., Cand. Sci. (Tech.), Associate Prof., Deputy Head of Processing Equipment Chair

Zhagfarov F.G., Dr. Sci. (Tech.), Prof. of the Gaschemistry Department

Gubkin Russian State University of Oil and Gas (Leninskiy prosp., 65, korp.1, 119991, Moscow, Russia). E-mail: firdaus\_jak@mail.ru

### ABSTRACT

The increased cost of energy and the appearance of different gas qualities led to the fact that the calculations in the gas industry started to produce thermal energy by measuring, in turn, need to determine the heat of combustion from measurements or calculations led to a number of methods of determining appropriate. However, the procedure by which the calorific value brought into correspondence with the data on the volumetric flow rate to determine the energy content in a given volume of natural gas is not sufficiently standardized.

Determination of energy, usually a prerequisite, whatever the time and location of the measurement parameters of the natural gas from mining operations and processing until the gas consumption by the end user. To solve the problems associated with the production, transport and distribution of gas to the end consumer remains urgent issue of developing a standardized methodology for measuring energy of natural gas.

**Keywords:** energy, natural gas, measurement methods, heat of combustion, quality

### REFERENCES

1. Physico-chemical properties of fuel gases URL: <http://dolgikh.com/index/0-33> (date accessed 08/07/2015)
2. Truhny AD, Makarov AA, Klimenko VV Fundamentals of Modern Energy, Part 1: A modern power system – M.: MEI Publishing, 2002. – 368 p.
3. The good and bad gas URL: <http://mirvn.livejournal.com/10459.html> (date accessed 07/08/2015)
4. The concept of creating a bank of oil Updating date: 14.06.2005. URL: <http://www.rg.ru/2005/06/14/neft.html> (date accessed 08/07/2015)
5. The production of natural and associated gas URL: <http://minenergo.gov.ru/activity/gas/> (date accessed 08/07/2015)

## R&D-СТРУКТУРА СИБУРа

В СИБУРе сформирована единая R&D-структура, объединяющая научные подразделения компании - Объединенный блок развития (ОБР).



ЦЕНТР «СИБУР ТЕХНОЛОГИИ», г. МОСКВА



R&D-ЦЕНТР НИОСТ, г. ТОМСК



R&D-ЦЕНТР, г. ВОРОНЕЖ



МОСКВА  
ВОРОНЕЖ  
ТОМСК

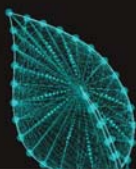
Направления деятельности ОБР:

- консолидация и защита интеллектуальной собственности;
- масштабирование и оптимизация технологий;
- анализ инвестиционного портфеля компании, поиск идей и перспективных разработок;
- координация и контроль инновационной деятельности в научных центрах;
- start-up, партнерство, приобретение технологий, коммерциализация интеллектуальной собственности.



[www.sibur.ru](http://www.sibur.ru)

В структуру R&D-блока входит Центр «СИБУР Технологии», управляющий проектной деятельностью двух научных центров компании в Томске (НИОСТ) и Воронеже («СИБУР Инновации»).



УДК 543.544; 543.51; 543.544.32; 543.544.5.068.7

# Определение неорганических примесей методом масс-спектрометрии высокого разрешения с индуктивно связанной плазмой в образцах триэтиленгликоля после осушки природного газа

**М.Н. УСАЧЁВ**, к.х.н., аспирант кафедры аналитической химии  
**Ю.А. ЕФИМОВА**, д.х.н., доцент кафедры аналитической химии  
**Н.К. ЗАЙЦЕВ**, д.х.н., профессор кафедры аналитической химии  
Московский государственный университет тонких химических технологий (МИТХТ)  
им. М.В. Ломоносова (Россия, 119571, Москва, просп., Вернадского, д. 86).  
E-mail: maximus021989@mail.ru

В процессе абсорбционной осушки природного газа в используемых гликолевых абсорбентах накапливаются неорганические примеси, которые снижают абсорбционную способность гликоля, увеличивают скорость коррозии материалов установки осушки и способствуют сокращению сроков эксплуатации перерабатывающего комплекса. Из-за отсутствия современных методов анализа до сих пор не изучен полный перечень накапливающихся неорганических загрязнителей и не оценен характер их влияния на рабочий процесс. В данном исследовании была разработана методика определения неорганических элементов в триэтиленгликоле методом ИСП-МС. С помощью данной методики были установлены возможные источники накапливающихся примесей. Разработанный в данном исследовании метод можно использовать для определения пороговых концентраций элементов, при которых необходимо производить очистку абсорбента, а также для анализа ее эффективности.

**Ключевые слова:** абсорбционная осушка природного газа, определение примесей в триэтиленгликоле, масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой.

## Введение

Осушка газового сырья является обязательным этапом его переработки перед подачей в магистральные трубопроводы. На большинстве месторождений в районах Крайнего Севера используется технология абсорбционной осушки газа [1–3]. В качестве абсорбентов наиболее эффективными к использованию считаются растворы триэтиленгликоля (ТЭГ) [4–6]. В процессе эксплуатации в абсорбенте накапливаются различные примеси [7–9], к числу которых относятся неорганические элементы [1–3, 10]. До сих пор однозначно не установлены источники появления данных примесей в системе и не оценено их влияние на процесс абсорбции влаги

[11–12], поэтому разработка методик, позволяющих проводить оценку накопления неорганических элементов в образцах триэтиленгликоля является актуальной задачей.

В данном исследовании была разработана методика анализа 68 неорганических элементов в триэтиленгликоле методом масс-спектрометрии высокого разрешения с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС). С помощью разработанной методики было количественно оценено содержание элементов в рабочих образцах ТЭГ, предоставленных ООО «Газпром добыча Ямбург». Образцы абсорбента были изъяты из блока огневой регенерации установки осушки природного газа через полчаса, 1 час, 6 часов,

12 часов и 24 часа после запуска системы. Были исследованы зависимости накопления обнаруженных в образцах абсорбента неорганических элементов от времени работы установки и от их физических показателей (рН, вязкость). На основании полученных результатов был проведен анализ причин накопления обнаруженных примесей в системе.

## Материалы и реактивы

В работе использовали аргон газообразный, высокой чистоты по ТУ 6-21-12-94; кислоту азотную 65%, производство компании Merck, Германия; стандартные растворы 68 элементов производства компаний HighPurityStandards и SPEXCertiPrep, США; образец триэтиленгликоля 98% чистоты, производство компании Roth, Германия; деионизированную воду, полученную с помощью установки NANOPure фирмы ThermoScientific, США.

## Оборудование

Измерения содержания элементов проводили на масс-спектрометре высокого разрешения с индуктивно связанной плазмой Element 2, оснащенный программным обеспечением Element 3.1, производство компании ThermoScientific, США. Концентрирование примесей образцов абсорбента проводили на роторном испарителе Heidolph, Германия. Минерализацию образцов проводили в системе микроволнового разложения с комплектом автоклавов DAK-100, Berghofspeedwave MWS – 4, Германия. Измерение вязкости растворов про-

водили на вибровизкозиметре SV-100 фирмы A&D, Япония. Изменение показателя pH проводили на ионометре Accumetxl 60 фирмы FisherScientific, США.

### Подготовка образцов

Для достижения приемлемой чувствительности анализа подбирались условия концентрирования образцов абсорбента на роторном испарителе, а также условия их минерализации (объем окислителя, температура и время разложения в микроволновой печи).

Окончательный вариант подготовки проб включал следующие этапы: 10 мл образца триэтиленгликоля упаривали на роторном испарителе при температуре 200 °С, оставшуюся после отгонки фракцию (около 2 мл) количественно переносили в тefлоновый автоклав, добавляли 10 мл концентрированной (65%) азотной кислоты, и минерализовали в микроволновой печи при температуре 200 °С в течение 30 минут. После минерализации раствор количественно переносили в полипропиленовую вialу объемом 50 мл и доводили объем до 50 мл деионизированной водой.

### Условия проведения измерений

Для обеспечения высокой селективности анализа и снижения матричного эффекта в исследовании проводили оптимизацию следующих параметров работы масс-спектрометра: потоки распылительного, плазмообразующего и охлаждающего газов; напряжение на линзах ионной оптики; напряжение на конусе скиммера и скорость потока образца. Подобранные параметры работы масс-спектрометра представлены в табл. 1.

Правильность подобранных условий пробоподготовки и параметров работы масс-спектрометра проверяли методом «введено – найдено» на образце триэтиленгликоля с внесенными в него стандартными образцами элементов.

### Выполнение измерений

Перед проведением измерений содержания элементов в каждом из образцов были определены показатели pH и динамической вязкости при температуре 22 °С (табл. 2).

Затем проводили подготовку образцов по описанной выше схеме. Из каждого предоставленного образца абсорбента приготавливали по три параллельные пробы, каждую из которых анализировали дважды методом ИСП – МС в условиях, представленных в табл. 1.

**Таблица 1**

#### Параметры работы масс-спектрометра при анализе образцов абсорбентов

| Параметр                                   | Значение                |
|--------------------------------------------|-------------------------|
| Скорость потока распылительного газа       | 1,02 мл/мин             |
| Скорость потока плазмообразующего газа     | 0,95 мл/мин             |
| Скорость потока охлаждающего газа          | 15,95 мл/мин            |
| Температура аргонной плазмы                | 8000 °С                 |
| Режим регистрации                          | По полному ионному току |
| Диапазон регистрируемых масс               | 6–250 а.е.м.            |
| Напряжение на скиммере                     | – 2000 V                |
| Напряжение на ионной оптике                | – 1044 V                |
| Скорость потока анализируемого образца     | 1 мл/мин                |
| Число определяемых элементов               | 68                      |
| Диапазон концентраций стандартных образцов | 1 нг/мл – 100 мг/мл     |

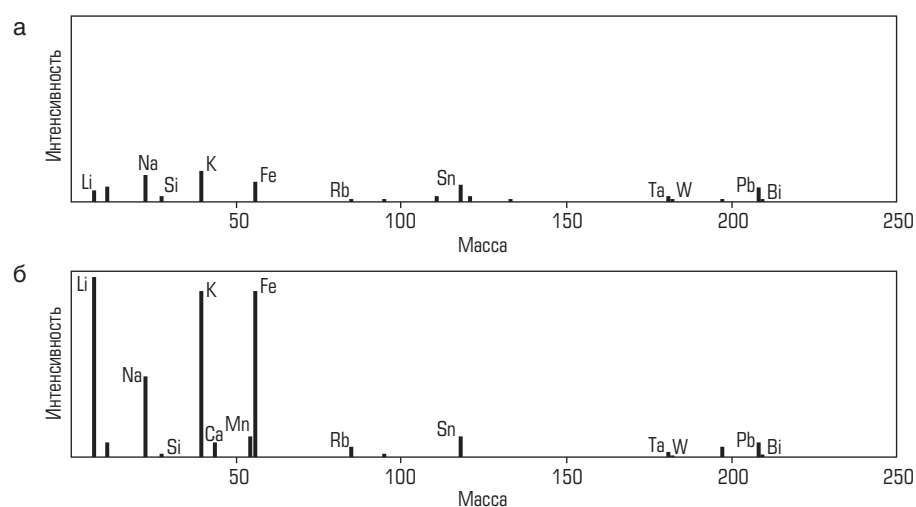
**Таблица 2**

#### Показатели динамической вязкости и pH для образцов с различным временем изъятия из установки осушки природного газа

| Номер образца | Время отбора образца из установки | Вязкость образца, мПа·с | pH  |
|---------------|-----------------------------------|-------------------------|-----|
| 1             | Через полчаса после запуска       | 38,01                   | 7,2 |
| 2             | Через час после запуска           | 38,06                   | 7,0 |
| 3             | Через 6 часов после запуска       | 38,75                   | 6,8 |
| 4             | Через 12 часов после запуска      | 40,67                   | 5,5 |
| 5             | Через 24 часа после запуска       | 42,82                   | 5,3 |

**Рис. 1**

#### Масс-спектры образцов абсорбентов: а – образец, изъятый из установки через полчаса; б – образец, изъятый из установки через 24 часа



### Результаты и обсуждения

Из 68 определяемых элементов в имеющихся образцах абсорбента обнаружили 13. На рис. 1 представлены масс-спектры образцов абсорбента, изъятых из установки через полчаса и через 24 часа.

Из данного рисунка видно, что содержание 13 элементов в образце, изъятый из установки через 24 часа, значительно превышает содержание этих же элементов в образце, изъятый через полчаса, это явно указывает на их накопление в течение про-

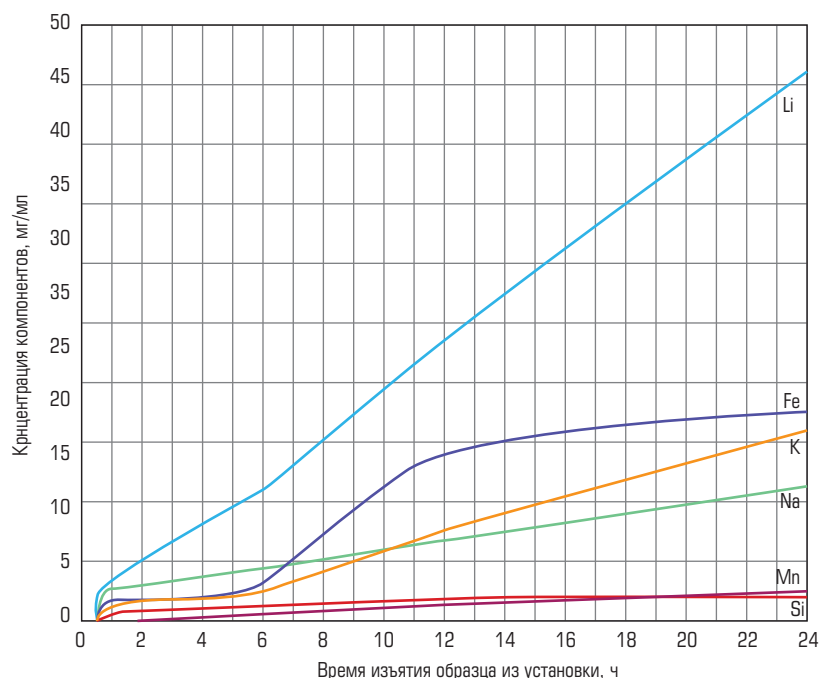
Таблица 3

**Содержание элементов, обнаруженных в исследуемых образцах абсорбента**

| Элемент       | Содержание в образце, абсорбента через 0,5 ч., мг/мл | Содержание в образце, абсорбента через 1 ч., мг/мл | Содержание в образце, абсорбента через 6 ч., мг/мл | Содержание в образце, абсорбента через 12 ч., мг/мл | Содержание в образце, абсорбента через 24 ч., мг/мл |
|---------------|------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|----------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|
| Литий (Li)    | 1,2455                                               | 3,7364                                             | 11,2091                                            | 23,5390                                             | 46,1548                                             |
| Железо (Fe)   | 1,6544                                               | 1,7469                                             | 3,4938                                             | 13,9753                                             | 17,5790                                             |
| Натрий (Na)   | 1,8510                                               | 2,7760                                             | 4,7010                                             | 6,8240                                              | 11,3594                                             |
| Калий (K)     | 0,5354                                               | 1,5530                                             | 2,5625                                             | 7,6874                                              | 16,1245                                             |
| Марганец (Mn) | 0,0350                                               | 0,0868                                             | 0,6044                                             | 1,2812                                              | 2,4854                                              |
| Кремний (Si)  | 0,1911                                               | 0,7087                                             | 1,2263                                             | 1,9083                                              | 2,1879                                              |
| Кальций (Ca)  | 0,6611                                               | 0,7424                                             | 0,7526                                             | 0,7806                                              | 0,8227                                              |
| Свинец (Pb)   | 0,0940                                               | 0,0951                                             | 0,1064                                             | 0,2234                                              | 0,5125                                              |
| Олово (Sn)    | 0,0544                                               | 0,0657                                             | 0,1269                                             | 0,1882                                              | 0,2538                                              |
| Рубидий (Rb)  | 0,0017                                               | 0,0130                                             | 0,0742                                             | 0,1039                                              | 0,1659                                              |
| Висмут (Bi)   | 0,0077                                               | 0,0190                                             | 0,0402                                             | 0,0804                                              | 0,1326                                              |
| Тантал (Ta)   | 0,0034                                               | 0,0147                                             | 0,0259                                             | 0,0359                                              | 0,0443                                              |
| Вольфрам (W)  | 0,0031                                               | 0,0144                                             | 0,0256                                             | 0,0381                                              | 0,0410                                              |

Рис. 2

**Увеличение содержания элементов Li, Fe, Na, K, Mn, Si в образцах абсорбента в зависимости от времени изъятия из установки осушки газа**



изводственного процесса. В табл. 3 представлено содержание обнаруженных элементов в проанализированных образцах рабочих растворов абсорбента.

На рис. 2 представлена динамика увеличения содержания элементов Li, Fe,

Na, K, Mn, Si в зависимости от времени изъятия рабочих растворов абсорбента из установки осушки природного газа. Изменение содержания элементов Rb, Pb, Sn, Ca, Bi, Ta, W не рассматривали, поскольку их максимальная концентрация не превысила 1 мг/мл.

Из рис. 2 видно, что увеличение содержания элементов Li, Na, K, Mn Si в образцах абсорбента происходит равномерно, без резких скачков в течение 24 часов работы установки, что говорит о постоянном их поступлении в систему вместе с добываемым сырьем. Источниками этих элементов являются скорее всего природные соли и минералы [1, 2].

Динамика же изменения содержания Fe происходит ступенчатым образом: до 6 часов работы установки наблюдается незначительное плавное возрастание концентрации Fe, после 12 часов эксплуатации установки наблюдается резкое повышение содержания Fe. Подобное изменение содержания железа в рабочем растворе указывает на то, что его источником в системе являются продукты коррозии материалов установки [13, 14].

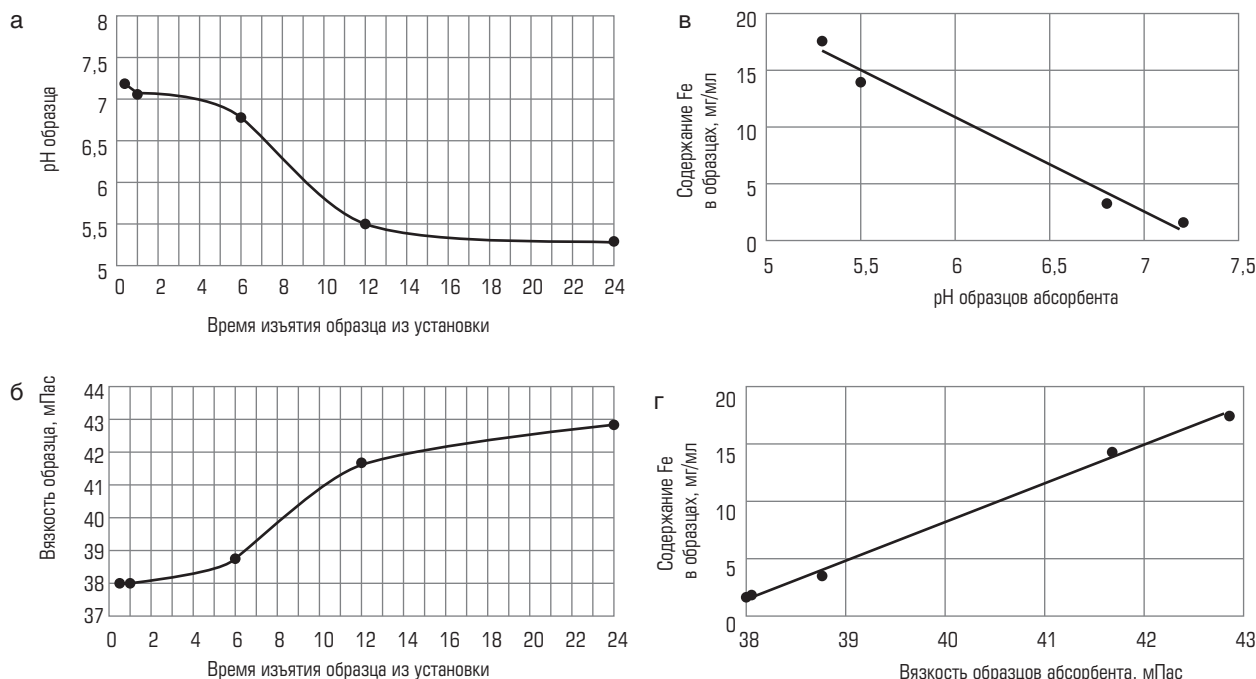
Для показателей pH и вязкости рабочих растворов абсорбента также наблюдается похожая динамика изменения в течение 12 часов работы установки (рис. 3).

Из рис. 3 видно, что изменение содержания Fe в образцах абсорбента имеет обратную зависимость от показателей pH и прямую зависимость от показателей вязкости растворов ТЭГ, что подтверждается рассчитанными коэффициентами корреляции  $R^2 = 0,9869$  и  $R^2 = 0,9987$  соответственно. Близость коэффициентов корреляции к единице указывает на то, что между изменением показателей pH, динамической вязкостью и содержанием Fe имеется линейная зависимость.

Причину возникновения подобной картины можно объяснить следующим образом. В период от 0,5 до 6 часов раствор абсорбента в установке имеет низкую коррозионную активность, на что указывает показатель pH, равный 7,2. В этот промежуток времени наряду с примесями Li, Na, K, Mn, Si происходит постепенное накопление Fe, поступающего вместе с потоком сырья. В промежутке времени между 6 и 12 часами в растворе накапливается достаточное количество загрязнителей [15], которые изменяют pH абсорбента и его вязкость, что видно из рис. 3. Вследствие изменения агрессивности рабочего раствора (pH абсорбента снизился до 5,5) увеличилась скорость образования продуктов коррозии материалов установки, о чем свидетельствует резкое увеличение содержания Fe в ТЭГ. После 12 часов работы установки раствор абсорбента насытился продуктами коррозии и скорость их накопления снизилась, что также можно наблюдать на рис. 2.

Рис. 3

**Динамика изменения физических показателей образцов абсорбента в зависимости от времени изъятия из установки осушки газа:** а – изменение pH абсорбента; б – изменение вязкости абсорбента; в – корреляция изменения содержания Fe с уменьшением pH абсорбента; г – корреляция изменения содержания Fe с увеличением вязкости абсорбента



Остальные же элементы (Li, Na, K, Mn, Si) во время функционирования установки поступали в систему постоянно без изменения скорости накопления.

### Закключение

В результате исследования были подобраны условия пробоподготовки и анализа образцов триэтиленгликоля методом масс-спектрометрии высокого разрешения с индуктивно связанной плазмой после изъятия из установки осушки природного газа.

В образцах абсорбента, изъятых из установки осушки природного газа через полчаса, 1 час, 6 часов, 12 и 24 часа после запуска установки, было

обнаружено 13 элементов, содержание которых возрастало в зависимости от времени изъятия из установки.

Из обнаруженных зависимостей накопления примесей в растворе абсорбента установлено, что причиной накопления элементов Li, Na, K, Mn, Si является их постоянное поступление в систему с потоком газа; причиной появления Fe в рабочих растворах является коррозия материалов установки; причиной изменения вязкости и pH абсорбента являются органические примеси, которые также попадают в систему с потоком газа и в процессе деструкции абсорбента [1, 2, 3, 15].

Проведенное исследование также указывает на то, что применяемый на

установке комплексной переработки газа способ регенерации абсорбента не позволяет удалять накапливающиеся примеси. В процессе их накопления происходит изменение вязкости, pH и, следовательно, коррозионной активности абсорбента. Для удаления накапливающихся загрязнителей и для снижения коррозионной активности рабочих растворов абсорбента необходимо вводить стадии дополнительной очистки ТЭГ. Разработанный в данном исследовании метод можно использовать для определения пороговых концентраций элементов, при которых необходимо производить дополнительную очистку абсорбента, а также для анализа ее эффективности.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Вяхирев Р.И., Гриценко А.И., Тер-Саркисов Р.М. Разработка и эксплуатация газовых месторождений. – М.: ООО «Недра-Бизнесцентр», 2002. 800 с.
- Бекиров Т.М., Ланчаков Г.А. Технология обработки газа и конденсата. – М.: ООО «Недра-Бизнесцентр», 1999. 596 с.
- Жданова Н.В., Халиф А.Л. Осушка углеводородных газов. – М.: Химия, 1984. 200 с.
- Елистратов А.В. Современное состояние и пути интенсификации абсорбционной осушки газа // Подготовка, переработка и использование газа, 1997. № 2. С. 26–35.
- Елистратов А.В., Тимашев А.П., Туревский Е.Н., Борисов А.В. Термическая стабильность гликолей // Подготовка и переработка газа и газового конденсата. – М.: ООО «ИРЦ Газпром», 1998. 31 с.
- Лисовский В.Ф., Виленский Л.М., Гибкин В.И. и др. Перевод на триэтиленгликоль установки осушки газа // Газовая промышленность. 1997. № 11. С. 48–49.
- Федорец А.А., Иванов А.В., Бакин П.Ю., Даутов Т.Р. // Известия вузов. Нефть и газ. 2012. Т. 96. № 6. С. 81–84.
- Бекиров Т.М., Брагин В.В., Тюрина В.В. и др. Современное состояние проблемы очистки гликолей от примесей: Обз. информ. Сер. Подготовка и переработка газа и газового конденсата. – М.: ООО «ИРЦ Газпром», 1997. 57 с.
- Барков И.И., Шаронов К.Г., Рожнов А.М. и др. Влияние примесей на смолообразование и термическую стабильность диэтиленгликоля // Химия и технология топлив и масел. 1976. № 9. С. 35–36.
- Толстов В.А. Очистка абсорбента от механических примесей на установках регенерации // Химическое и нефтегазовое машиностроение. 2000. № 11. С. 5–6.
- Проблемы повышения качества осушки газа: Матер. НТС ОАО «Газпром» (Ямбург, 2000). – М.: ООО «ИРЦ Газпром», 2000. 192 с.

12. Ключев В.А., Касперович А.Г. Анализ эффективности работы систем абсорбционной осушки газа: Обз. информ. Сер. Подготовка и переработка газа и газового конденсата. – М.: ВНИИГазпром, 1984. № 9. 53 с.
13. Киченко Б.В., Пинчук И.Н., Минигулов Р.М. и др. К вопросу о коррозии и способах ее ослабления в линиях регенерации диэтиленгликоля на установках осушки газа // НТИС. Защита от коррозии и охрана окружающей среды. – М.: ВНИИОЭНГ, 1993. № 3.
14. Сутохин А.М., Арчаков Ю.И. Коррозионная стойкость оборудования химических производств // Нефтеперерабатывающая промышленность. 1990. 402 с.
15. Усачев М.Н., Ефимова Ю.А., Мануйлова Т.В. Применение методов ГХ – МС и ВЭЖХ – МС/МС для анализа примесей в триэтиленгликоле, накапливающихся в процессе осушки природного газа // Тонкие химические технологии. 2015. № 4. С. 64–69.

## DETERMINATION OF INORGANIC IMPURITIES BY ISP – MS IN TRIETHYLENE GLYCOL AFTER DRYING OF NATURAL GAS

Usachev M.N., Cand. Sci. (Chem.), graduate student of the Department of Analytical Chemistry  
 Efimova Yu.A., Dr. Sci. (Chem.), Assoc. Prof. of the Department of Analytical Chemistry  
 Zaitsev N.K., Dr. Sci. (Chem.), Assoc. Prof. of the Department of Analytical Chemistry  
 Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies (86, pr. Vernadsky, 119571, Moscow, Russia).  
 E-mail: maximus021989@mail.ru

### ABSTRACT

Inorganic impurities accumulate in the process of drying of natural gas in the glycol adsorbents. This inorganic impurities reduces the absorption ability of glycol, increase the rate of corrosion of materials drying unit and reduce the service life of the processing complex. Recently, the complete list of accumulating inorganic pollutants has not studied and assessed their influence on the workflow. Modern methods of analysis accumulating inorganic pollutants needed to create. This study resulted in a method for their determination in triethylene glycol by ICP-MS. With this method the possible sources were set accumulating impurities. The method can be used to determine threshold concentrations of elements that indicate the need for purification absorbent.

**Keywords:** absorption drying of natural gas; mass spectrometry with inductively coupled plasma; determination of impurities in triethylene glycol

### REFERENCES

1. Vyakhirev R.I., Gritsenko A.I., Ter-Sarkisov R.M. *Razrabotka i ekspluatatsiya gazovykh mestorozhdeniy* [Development and Exploitation of Gas Fields]. Moscow, OOO Nedra-Biznestsentr Publ., 2002. 800 p.
2. Bekirov T.M., Lanchakov G.A. *Tekhnologiya obrabotki gaza i kondensata* [The Methods for Gas and Condensate Processing]. Moscow, OOO Nedra-Biznestsentr Publ., 1999. 596 p.
3. Zhdanova N.V., Khalif A.L. *Osushka uglevodorodnykh gazov* [Drying of hydrocarbon gases]. Moscow, Khimiya Publ., 1984. 200 p.
4. Elistratov A.V. Current status and the intensification of the absorption gas drying. *Podgotovka, pererabotka i ispol'zovanie gaza* [Preparation and processing of gas used]. 1997. No 2, pp. 26–35. (In Russian).
5. Elistratov A.V., Timashev A.P., Turevskiy E.N., Borisov A.V. Thermal stability glycols. *Podgotovka i pererabotka gaza i gazovogo kondensata* [Preparation and processing of gas and gas condensate]. Moscow, IRTs Gazprom Publ., 1998. 31 p.
6. Lisovsky V.F., Vilenskiy L.M., Gibkin V.I. Transfer to TEG drying units. *Gazovaya promyshlennost'* [Gas industry]. 1997. No 11, pp. 48–49.
7. Fedorets A.A., Ivanov A.V., Bakin P.Yu., Dautov T.R. *Izvestiya vuzov. Neft' i gaz*. [Proceedings of the universities. Oil and gas]. 2012. vol. 96. i6. pp. 81–84. (In Russian).
8. Bekirov T.M., Bragin V.V., Tyurina V.V. Current state of purification from impurities glycols. *Podgotovka i pererabotka gaza i gazovogo kondensata* [Preparation and processing of gas and gas condensate]. Moscow, IRTs Gazprom Publ., 1997. 57 p.
9. Barkov I.I., Sharonov K.G., Rozhnov A.M. The influence of impurities on the gum formation and thermal stability of diethylene glycol. *Khimiya i tekhnologiya topliv i masei* [Chemistry and Technology of Fuels and Oils]. 1976. No 9. pp. 35–36. (In Russian).
10. Tolstov V.A. Cleaning absorbent mechanical impurities on the regeneration of plants. *Khimicheskoe i neftegazovoe mashinostroenie* [Chemical and Petroleum Engineering]. 2000. no 11. pp. 5–6. (In Russian).
11. *Problemy povysheniya kachestva osushki gaza. Materialy NTS OAO Gazprom (Yamburg, 2000)*. [Problems of improving the quality of gas drying. Materials NTS OAO Gazprom]. Moscow, IRTs Gazprom Publ., 2000. 192 p.
12. Klyusov V.A., Kasperovich A.G. An analysis of the effectiveness of the systems of absorption gas drying actual situation review. *Podgotovka i pererabotka gaza i gazovogo kondensata* [Preparation and processing of gas and gas condensate]. Moscow, VNIIEgazprom Publ., 1984. No 9. 53 p. (In Russian).
13. Kichenko B.V., Pinchuk I.N., Minigulov P.M. On the issue of corrosion and methods of its weakening in the lines on the regeneration of diethylene glycol drying units. *NTIS. Zashchita ot korrozii i okhrana okruzhayushchey sredy* [Corrosion protection and environmental protection]. Moscow, VNIIOEG Publ., 1993. No 3. (In Russian).
14. Sukhotin A.M., Archakov Yu.I. The corrosion resistance of the equipment of chemical plants. *Neftepererabatyvayushchaya promyshlennost'* [The oil refining industry]. Moscow, Khimiya Publ., 1990. 402 p.
15. Usachev M.N., Efimova Yu.A., Manuylova T.V., Comprehensive analytical examination of regeneration efficiency for triglycol used in natural gas drying. *Tonkie khimicheskie tekhnologii* [Fine chemicals technologies]. 2015. No pp. 64–69. (In Russian).



**СЕДЬМАЯ МЕЖОТРАСЛЕВАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ**

**«АНТИКОРРОЗИОННАЯ ЗАЩИТА-2016»**

**30 марта 2016 г., Москва, ГК ИЗМАЙЛОВО**

Защита от коррозии

Огнезащита и изоляция

Новейшие ЛКМ

В работе предыдущих конференций «АНТИКОРРОЗИОННАЯ ЗАЩИТА - 2010, 2011, 2012, 2013, 2014, 2015» приняли участие сотни делегатов от компаний различных отраслей: руководители предприятий энергетики, металлургии, цементной, нефтегазовой и химической отраслей промышленности, главные инженеры, главные механики, главные энергетики, начальники подразделений, ответственных за промышленную безопасность, защиту от коррозии, реконструкцию и капитальное строительство; ведущие специалисты инженеринговых и проектных организаций, занимающихся противокоррозионной защитой; руководители, технологи и эксперты компаний-производителей красок и лакокрасочных материалов, различных типов покрытий для защиты от коррозии, огнезащиты, изоляции, усиления и восстановления зданий, сооружений и оборудования.

**Сборники предыдущих конференций и подробную информацию см. на сайте [www.intecheco.ru](http://www.intecheco.ru)**  
**[www.intecheco.ru](http://www.intecheco.ru), тел.: (905) 567-8767, факс: (495) 737-7079, [admin@intecheco.ru](mailto:admin@intecheco.ru)**

УДК 552.578.2: 544(470.56)

# Геохимическая характеристика нефтей Оренбургской области по углеводородам-биомаркерам

**М.В. ЗАХАРЧЕНКО**, инженер I категории кафедры теоретических основ поисков и разведки нефти и газа

**М.М. ЛЮШИН**, д.х.н., зав. лаб. кафедры теоретических основ поисков и разведки нефти и газа

**А.В. ОСИПОВ**, к. г.-м.н., доцент кафедры теоретических основ поисков и разведки нефти и газа

Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина (Россия, 119991, Москва, Ленинский пр.-т, д. 65). E-mail: m.zaxarchenko@inbox.ru

Произведена геохимическая оценка по углеводородам-биомаркерам образцов нефтей месторождений Оренбургской области Оренбургское, Копанское и Царичанское с использованием техники капиллярной газожидкостной хроматографии и хромато-масс-спектрометрии. Приведены результаты распределения в нефтях n-алканов, изопренов, стеранов и терпанов, а также их интерпретация.

**Ключевые слова:** нефти Оренбургской области, газожидкостная хроматография, хромато-масс-спектрометрия, n-алканы, изопренаны, стераны, терпаны.

## Введение

Нефть содержит многочисленные устойчивые к деградации биомаркерные молекулы, формирование которых происходит в процессе трансформации керогена в нефтяные углеводороды. Наиболее известными и распространенными биомаркерами нефти являются пристан и фитан, относящиеся по своей структуре к изопреноидам и образующиеся в результате деградации хлорофилла, а также имеющие бактериальное происхождение [1, 2]. Менее распространены в качестве биомаркеров стераны и тритерпаны. Стераны являются производными стероидов, входящих в состав высших растений и водорослей. Тритерпеновые биомаркеры происходят от тритерпеноидов, обнаруженных в бактериях. Наиболее важными в геохимическом плане являются пентациклические гопаны [3]. Из других известных биомаркеров нефти отметим алкилированные нафталин, фенантрен и хризен, а также дибензотиофен и бензонафтотиофен [4].

В нефтегазопроисковой геохимии используется также метод термолиз органического вещества [5].

В настоящее время в нефтях определено более 600 биомаркеров, широко используемых для решения различных геохимических проблем, таких как выявление состава органического вещества и степень его трансформа-

ции, биodeградация и миграция нефти [6,7].

Внедряются способы диагностики, основанные на изучении геохимии микроэлементного состава нафтидов [8]. Показана возможность использования данных по микроэлементному составу для стратиграфической корреляции нефтенасыщенных пластов [9].

Интерес к геохимическим параметрам нефтей Волго-Уральского региона проявляли ряд исследователей [10].

В статье приведены результаты геохимических исследований трех оренбургских нефтей с помощью углеводородных биомаркеров (n-алканы, изопренаны, стераны, терпаны).

## Методы исследования

### Газожидкостная хроматография

Анализ n-алканов и изопренов в парафино-циклопарафиновых (ПЦП) фракциях нефтей проводили методом капиллярной газожидкостной хроматографии (ГЖХ) с использованием кварцевой капиллярной колонки длиной 25 м, диаметром 0,25 мм с привитой фазой HP-1. Газ-носитель – водород, детектор – пламенно-ионизационный. Хроматографический анализ осуществляли в режиме линейного программирования температуры от 80 до 320 °C со скоростью подъема температуры 4 °/мин.

### Хромато-масс-спектрометрия

Исследование высокомолекулярных углеводородов-биомаркеров (стеранов и терпанов) проводили методом хромато-масс-спектрометрии (ХМС) на приборе Agilent 6890N/5975C.

Хромато-масс-спектрометрическое исследование осуществлялось с использованием компьютерной обработки данных в режиме SIM с записью ионов  $m/z$  217, 218 для стеранов и диастеранов,  $m/z$  191, 177 для терпанов. Разделение углеводородов проводили на капиллярной колонке с силиконовой фазой HP-1 ms. Хроматографирование осуществляли в режиме линейного программирования температуры от 70 до 290 °C со скоростью подъема температуры 4 °/мин. Газ-носитель – гелий. Все спектры были сняты при энергии ионизации 70 эВ, температура в камере ионизации 250 °C. Запись спектров проводилась в режиме компьютерной реконструкции хроматограмм по характерным для различных групп УВ осколочным ионам.

## Обсуждение результатов

В табл. 1 и на рис. 1–4 представлены данные по распределению n-алканов и изопренов в нефтях, а в табл. 2 и на рис. 4 дана геохимическая характеристика нефтей по n-алканам и изопренанам. В табл. 3, 4 и на рис. 5, 6 представлена геохимическая характеристика нефтей по стеранам и терпанам.

Рассмотрим закономерности распределения углеводородов разного класса в нефтях.

### n-Алканы и изопренаны

Во всех изученных нефтях наблюдается мономодальное распределение n-алканов (табл. 1, рис. 1–3). Величина отношения генетического показателя пристан/фитан колеблется в пределах 0,67–0,83, что свидетельствует о том, что осадконакопление проходило в восстановительных условиях (табл. 2, рис. 4). Вместе с тем необходимо отметить, что распределение n-алканов и изопренов в нефти Царичанского месторождения отличается от тако-

вого в нефтях Оренбургского и Копанского месторождений (табл. 1, 2, рис. 1–4).

#### Стераны

По распределению стеранов  $C_{27}$ – $C_{29}$  можно сделать следующие выводы (табл. 3, рис. 5):

- Изученные нефти морского генезиса.

- Коэффициенты зрелости  $K^1$  и  $K^2$  достигли равновесия.

- Нефти генерированы преимущественно в карбонатных отложениях. Величина отношения диа/регстеранов колеблется в пределах 0,12–0,25. Это отношение выше в нефти месторождения Копанское: 0,25 против 0,18 и 0,12 в нефтях Оренбургского и Царичанского месторождений, соответственно. Скорее всего при образовании нефти Копанского месторождения участвовали наряду с карбонатными и глинистые толщи.

- Нефти Копанского и Царичанского месторождений, залегающие соответственно в каменноугольных и девонских отложениях, по величине отношения регулярных стеранов  $C_{28}/C_{29}$  по Грандхаму соответствуют девонскому возрасту. В свою очередь, по этому показателю нефть Оренбургского месторождения соответствует не пермскому возрасту, а более древнему – ордовикскому.

Для дополнительного подтверждения вышеуказанных выводов необходимо изучить закономерности распределения углеводородов-биомаркеров в рассеянном органическом веществе пород пермских, каменноугольных и ордовикских отложений.

#### Терпаны

По распределению терпанов можно сделать следующие выводы (табл. 4, рис. 6):

- Величина отношения адиантан/гопан колеблется в пределах 0,95–1,06, что соответствует нефтям, генерированным в карбонатных толщах.

**Таблица 1**

### Распределение н-алканов и изопренанов ПЦП фракции нефтей Оренбургской области (по данным ГЖХ)

| Число атомов «С»<br>в н-алканах | Оренбургское,<br>скв. 1028-2, 1928–<br>1950 м, нижняя<br>пермь, артинский<br>ярус (нефтяная ото-<br>рочка) | Копанское, скв. 312,<br>3215–3237 м, средний<br>каменноугольный,<br>башкирский ярус,<br>известняк | Царичанское, скв. 189,<br>3650–3730 м, девон,<br>верхнефранский ярус |
|---------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|
| 10                              | 10,2                                                                                                       | 12,9                                                                                              | 7,3                                                                  |
| 11                              | 8,9                                                                                                        | 11,0                                                                                              | 6,7                                                                  |
| 12                              | 7,5                                                                                                        | 8,2                                                                                               | 5,8                                                                  |
| 13                              | 7,2                                                                                                        | 8,3                                                                                               | 5,7                                                                  |
| 14                              | 6,6                                                                                                        | 6,7                                                                                               | 5,5                                                                  |
| 15                              | 6,1                                                                                                        | 5,9                                                                                               | 5,2                                                                  |
| 16                              | 5,8                                                                                                        | 5,3                                                                                               | 5,2                                                                  |
| 17                              | 5,3                                                                                                        | 5,1                                                                                               | 4,9                                                                  |
| 18                              | 4,9                                                                                                        | 3,9                                                                                               | 4,8                                                                  |
| 19                              | 4,6                                                                                                        | 3,7                                                                                               | 4,6                                                                  |
| 20                              | 4,3                                                                                                        | 3,3                                                                                               | 4,9                                                                  |
| 21                              | 3,9                                                                                                        | 3,0                                                                                               | 4,6                                                                  |
| 22                              | 3,4                                                                                                        | 2,7                                                                                               | 4,0                                                                  |
| 23                              | 2,9                                                                                                        | 2,4                                                                                               | 3,3                                                                  |
| 24                              | 2,5                                                                                                        | 2,2                                                                                               | 3,3                                                                  |
| 25                              | 2,1                                                                                                        | 2,0                                                                                               | 2,7                                                                  |
| 26                              | 2,0                                                                                                        | 1,8                                                                                               | 2,8                                                                  |
| 27                              | 1,6                                                                                                        | 1,6                                                                                               | 2,1                                                                  |
| 28                              | 1,3                                                                                                        | 1,5                                                                                               | 2,1                                                                  |
| 29                              | 1,1                                                                                                        | 1,3                                                                                               | 1,7                                                                  |
| 30                              | 1,0                                                                                                        | 1,1                                                                                               | 1,3                                                                  |
| 31                              | 1,0                                                                                                        | 1,0                                                                                               | 1,4                                                                  |
| 32                              | 0,7                                                                                                        | 0,8                                                                                               | 1,0                                                                  |
| 33                              | 0,6                                                                                                        | 0,7                                                                                               | 0,8                                                                  |
| 34                              | 0,4                                                                                                        | 0,5                                                                                               | 0,8                                                                  |
| 35                              | 0,2                                                                                                        | 0,4                                                                                               | 0,4                                                                  |
| 36                              | 0,2                                                                                                        | 0,3                                                                                               | 0,3                                                                  |
| 37                              | 0,2                                                                                                        | 0,2                                                                                               | 0,3                                                                  |
| 38                              | 0,1                                                                                                        | 0,1                                                                                               | 0,2                                                                  |
| 39                              | 0,1                                                                                                        | 0,1                                                                                               | 0,2                                                                  |
| 40                              | 0,0                                                                                                        | 0,1                                                                                               | 0,1                                                                  |
| 41                              | 0,0                                                                                                        | 0,0                                                                                               | 0,1                                                                  |
| 42                              | 0,0                                                                                                        | 0,0                                                                                               | 0,0                                                                  |
| 43                              | 0,0                                                                                                        | 0,0                                                                                               | 0,0                                                                  |
| 44                              | 0,0                                                                                                        | 0,0                                                                                               | 0,0                                                                  |
| Пристан                         | 1,5                                                                                                        | 0,9                                                                                               | 2,4                                                                  |
| Фитан                           | 1,8                                                                                                        | 1,1                                                                                               | 3,6                                                                  |

**Таблица 2**

### Геохимическая характеристика нефтей Оренбургской области по н-алканам и изопренанам (по данным ГЖХ)

| Объект исследования                                                                               | Пристан/<br>фитан | Пристан/<br>н-С <sub>17</sub> | Фитан/<br>н-С <sub>18</sub> | (Пристан + фитан)/<br>(н-С <sub>17</sub> + н-С <sub>18</sub> ) | $\Sigma(\text{н-С}_{13}\text{-н-С}_{20})/\Sigma(\text{н-С}_{21}\text{-н-С}_{30})$ | $\Sigma(\text{н-С}_{15}\text{-н-С}_{17})/\Sigma(\text{н-С}_{25}\text{-н-С}_{27})$ | $\Sigma(\text{н-С}_{27}\text{-н-С}_{29})/\Sigma(\text{н-С}_{15}\text{-н-С}_{17})$ | $\Sigma(\text{н-С}_{25}\text{-н-С}_{27})/\Sigma(\text{н-С}_{13}\text{-н-С}_{15})$ |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|-------------------------------|-----------------------------|----------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|
| Оренбургское, скв. 1028-2,<br>1928–1950 м, нижняя<br>пермь, артинский ярус<br>(нефтяная оторочка) | 0,83              | 0,28                          | 0,36                        | 0,32                                                           | 2,08                                                                              | 3,07                                                                              | 0,23                                                                              | 0,28                                                                              |
| Копанское, скв. 312,<br>3215–3237 м, средний<br>каменноугольный,<br>башкирский ярус,<br>известняк | 0,82              | 0,17                          | 0,09                        | 0,22                                                           | 2,15                                                                              | 3,04                                                                              | 0,26                                                                              | 0,26                                                                              |
| Царичанское, скв. 189,<br>3650–3730 м, девон,<br>верхнефранский ярус                              | 0,67              | 0,50                          | 0,76                        | 0,63                                                           | 1,46                                                                              | 1,99                                                                              | 0,38                                                                              | 0,47                                                                              |

• Величина отношения  $Ts/Tm$  низкая, но эта величина в нефти Копанского месторождения (1,0) больше по сравнению с нефтями Оренбургского и Царичанского месторождений (0,50 и 0,19 соответственно). Аналогично относительное содержание трициклических терпанов (хейлантанов) (величина отношения три/пента) в нефти Копанского месторождения больше, чем в нефтях Оренбургского и Царичанского месторождений (1,09 против 0,57 и 0,60 соответственно). По-видимому, в образовании нефти Копанского месторождения определенную роль сыграла глинистая составляющая. Как уже указывалось выше, величина отношения диа/рег-стеранов в этой нефти также выше остальных.

### Выводы

В результате исследования нефтей Оренбургской области с целью выявления геохимических характеристик с помощью углеводородов-биомаркеров (алканов, изопренов, стеранов и терпанов) было выявлено, что в изученных нефтях наблюдается мономодальное распределение *n*-алканов. Величина отношения генетического показателя пристан/фитан колеблет-

**Таблица 3**

### Геохимическая характеристика нефтей Оренбургской области по стеранам (по данным ХМС)

| Объект исследования                                                                      | Регулярные стераны |                 |                        | $K^{13}pr$ | $K^{23}pr$ | диа/рег |
|------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|-----------------|------------------------|------------|------------|---------|
|                                                                                          | $C_{27}/C_{29}$    | $C_{28}/C_{29}$ | $C_{27}:C_{28}:C_{29}$ |            |            |         |
| Оренбургское, скв. 1028-2, 1928–1950 м, нижняя пермь, артинский ярус (нефтяная оторочка) | 0,69               | 0,35            | 34:17:49               | 0,53       | 0,81       | 0,18    |
| Копанское, скв. 312, 3215–3237 м, средний каменноугольный, башкирский ярус, известняк    | 0,80               | 0,42            | 36:19:45               | 0,51       | 0,80       | 0,25    |
| Царичанское, скв. 189, 3650–3730 м, девон, верхнефранский ярус                           | 0,80               | 0,42            | 36:19:45               | 0,51       | 0,81       | 0,12    |

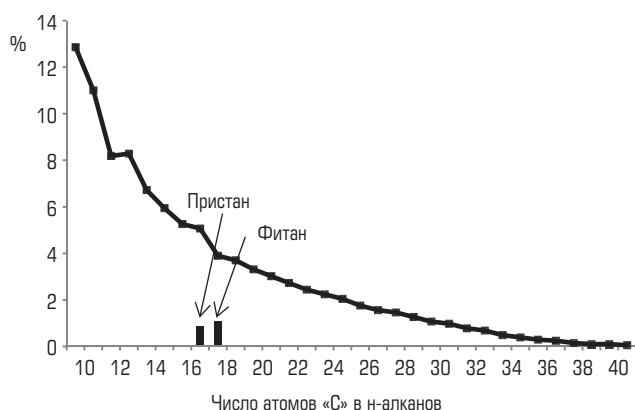
**Таблица 4**

### Геохимическая характеристика нефтей Оренбургской области по терпанам (по данным ХМС)

| Объект исследования                                                                      | $Ts/Tm$ | $Ts/Ts + Tm$ | $\Gamma_{29}/\Gamma_{30}$ | $M_{30}/\Gamma_{30}$ | нео $\Gamma_{29}/\Gamma_{29}$ | 27:29:30:31 | Три/пента |
|------------------------------------------------------------------------------------------|---------|--------------|---------------------------|----------------------|-------------------------------|-------------|-----------|
| Оренбургское, скв. 1028-2, 1928–1950 м, нижняя пермь, артинский ярус (нефтяная оторочка) | 0,50    | 0,33         | 1,04                      | 0,10                 | 0,19                          | 15:30:29:26 | 0,57      |
| Копанское, скв. 312, 3215–3237 м, средний каменноугольный, башкирский ярус, известняк    | 1,04    | 0,51         | 0,95                      | 0,14                 | 0,45                          | 22:26:27:25 | 1,09      |
| Царичанское, скв. 189, 3650–3730 м, девон, верхнефранский ярус                           | 0,19    | 0,16         | 1,06                      | 0,11                 | 0,15                          | 14:30:29:27 | 0,60      |

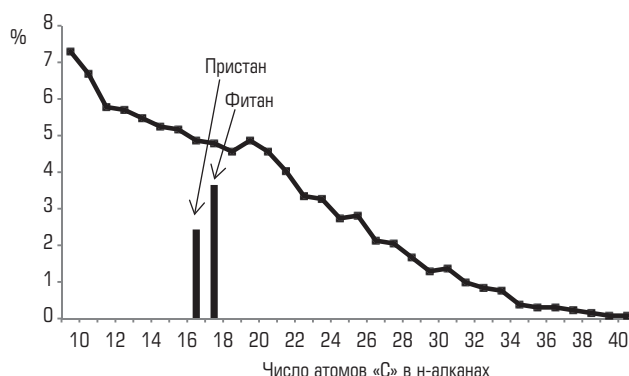
**Рис. 1**

### Распределение *n*-алканов и изопренов в нефти Копанского месторождения



**Рис. 2**

### Распределение *n*-алканов и изопренов в нефти Царичанского месторождения



ся в пределах 0,67–0,83, что свидетельствует о том, что осадконакопление проходило в восстановительных условиях. Нефти Копанского и Царичанского месторождений, залегающие в каменноугольных и девонских отложениях, по величине отношения регулярных стеранов  $C_{28}/C_{29}$  по

Грандхаму соответствуют девонскому возрасту, а нефть Оренбургского месторождения соответствует не пермскому возрасту, а более древнему – ордовикскому.

Биомаркерные исследования проведены в лаборатории химии углеводородов нефти кафедры органи-

ческой химии и химии нефти РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина под руководством доктора геолого-минералогических и кандидата химических наук, профессора Г.Н. Гордадзе, которому авторы выражают искреннюю благодарность за проделанную работу.

Рис. 3

Распределение н-алканов и изопренанов в нефти Оренбургского месторождения

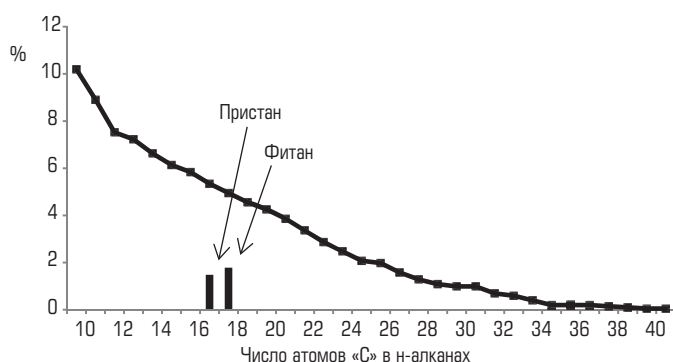


Рис. 4

Геохимическая характеристика нефтей месторождений Оренбургской области по н-алканам и изопренанам

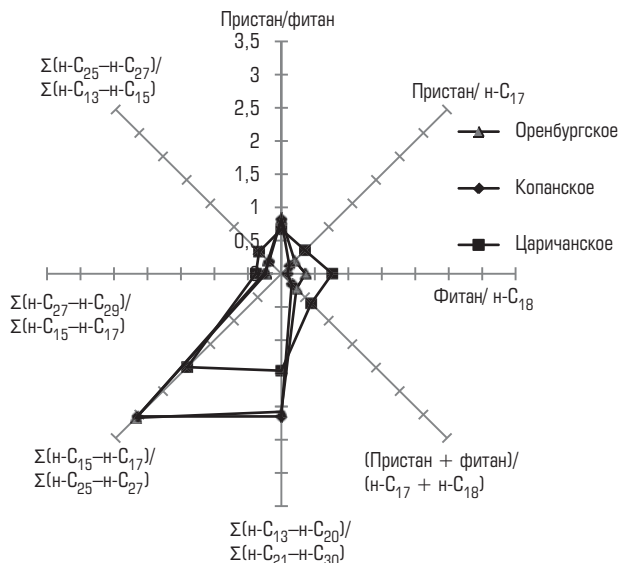


Рис. 5

Геохимическая характеристика нефтей месторождений Оренбургской области по стеранам

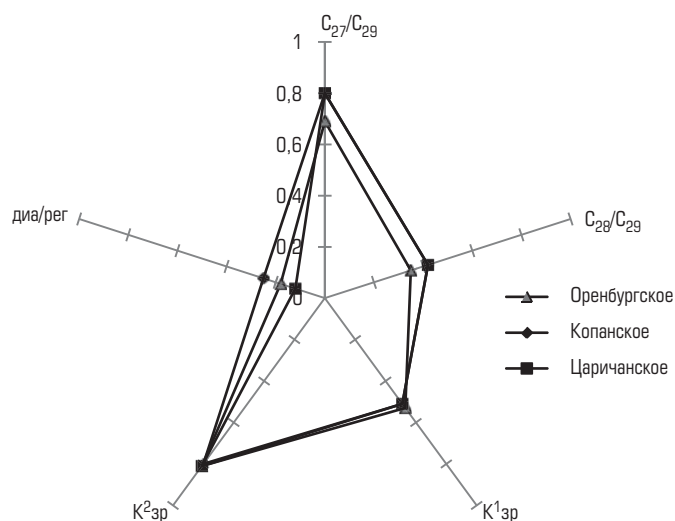
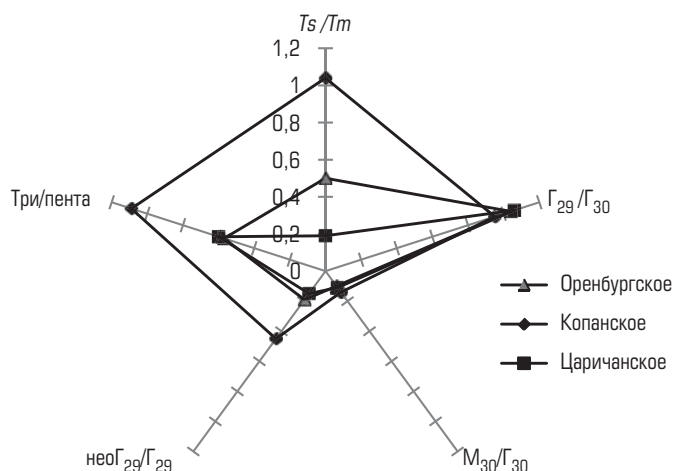


Рис. 6

Геохимическая характеристика нефтей месторождений Оренбургской области по терпанам



## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. G. Eglinton, M. Calvin, Scientific American, 1967, 216, 32.
2. J.K. Volkman, A.T. Revill, A.P. Murray, in: R.P. Eganhouse (ed), ACS Symposium Series 671, Molecular Markers in Environmental Geochemistry, American Chemical Society, Washington, DC 1997, chapter 8.
3. D.W. Waples, T. Machihara, Biomarkers for Geologists – A Practical Guide to the Application of Steranes and Triterpanes in Petroleum Geology, AAPG Methods in Exploration, No. 9, The American Association of Petroleum Geologists, Tulsa, OK 1991.
4. Glenn S. Frysiner, Richard B. Separation and identification of petroleum biomarkers by comprehensive two-dimensional gas chromatography. J. Sep. Sci. 200, v. 24, p.87–96.
5. Гордадзе, Г.Н. Термолиз органического вещества в нефтегазопроисходной геохимии / Г.Н. Гордадзе. М.: ВИНТИ, 2002. 334 с.
6. Петров Ал. А. Геохимическая типизация нефтей // Геохимия. 1994. № 5. С. 23–25.
7. Peters K., Moldowan M. The Biomarker Guide // Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey 07632, 1993.
8. Волкова Т.П. Особенности нефтегазообразования в условиях аномалий катагенетической зональности // Моделирование нефтегазообразования. – М.: Наука, 1992. С. 191–196.
9. Пономарева Г.А., Панкратьев П.В., Хальзов А.А. Микроэлементный состав нефти Оренбургских месторождений. Вестник № 1(137)/2012. (Оренбург).
10. Гордадзе, Г.Н. Геохимическая характеристика нефтей и РОВ пород центральных районов Волго-Урала (по УВ-биомаркерам) / Г.Н. Гордадзе, В.И. Тихомиров // Геохимия. 2005. № 11. С. 1208–1223.
11. Ермолин В.И., Керимов В.Ю. Геология и геохимия нефти и газа. – М.: Недра, 2012.
12. Керимов В.Ю., Карнаухов С.М., Горбунов А.А. и др. Прогноз нефтегазоносности южной части Предуралья по результатам моделирования генерационно-аккумуляционных углеводородных систем // Геология нефти и газа. 2013. № 6. С. 21–28.

## GEOCHEMICAL CHARACTERISTICS OF OILS ORENBURG REGION OF HYDROCARBON BIOMARKERS

Zakharchenko M.V., engineer of the Theoretical Basics of Prospecting and Exploration of Oil and Gas Department

Lyushin M.M., Dr. Sc. (Chem.), Head of the Laboratory geochemical of the Theoretical Basics of Prospecting and Exploration of Oil and Gas Department

Osipov A.V., Cand. Sci. (ph.d.) assoc. prof. of the Theoretical Basics of Prospecting and Exploration of Oil and Gas Department

Gubkin Russian State University of Oil and Gas (65, korp.1, Leninskiy prosp., 119991, Moscow, Russia). E-mail: m.zakharchenko@inbox.ru

### ABSTRACT

Using the technique of capillary gas-liquid chromatography and hromato-mass-spectrometry the geochemical estimation of hydrocarbon biomarkers samples of three oil fields of the Orenburg region Orenburgskoe, KopanskoeTsarichanskoye is produced. The results of the distribution in oils n-alkanes, isoprenanes, steranes and terpanes, as well as their interpretation are presented.

**Keywords:** oil Orenburg region, gas-liquid chromatography, hromatomass- spectrometry, n-alkanes, izoprenany, steranes.



**X Международный  
биотехнологический форум-  
выставка «Зеленая экономика.  
Экологическая безопасность,  
РосБиоТех-2016»**

**01-03 ноября  
2016**



**РОССИЙСКИЕ НАЦИОНАЛЬНЫЕ ПРИОРИТЕТЫ РАЗВИТИЯ:  
ОБРАЗОВАНИЕ, НАУКА, ИННОВАЦИИ**

X Международный биотехнологический форум-выставка – это специализированная площадка - в рамках которой проходят научно-технологические мероприятия изобретателей, разработчиков и производителей высокотехнологичной продукции, инвестиционных проектов в области науки, технологии и промышленности.

Салон-выставка проводится при поддержке государственных структур и ведомств, профессиональных союзов, общественных организаций.

Целями и задачами Форума-выставки является установление научного, научно-технического и делового партнерства, оказание содействия в сфере производства и продвижения на рынок наукоемкой продукции, коммерциализация разработок, выполненных государственными научными, образовательными организациями и реализуемых на предприятиях, вовлечения молодых ученых и специалистов в инновационную деятельность, интеграция отечественной науки в глобальные процессы научно-технологического развития, содействие реализации российских инновационных программ.

**Целевая аудитория:** представители федеральных и региональных государственных органов законодательной и исполнительной власти, учёные и практики, представители зарубежных организаций и компаний, научно-исследовательских институтов, общественных организаций, профильных предприятий, представители крупного, среднего, малого инновационного бизнеса, преподаватели и студенты высших и средних профессиональных учебных заведений. **Контакты:** mail: [bvg00@mail.ru](mailto:bvg00@mail.ru); [lymaram@mail.ru](mailto:lymaram@mail.ru)

Internet: [www.salonexpo.ru](http://www.salonexpo.ru)

УДК 547.41

# Дегидрирование с промежуточным окислением образующегося водорода

**Э.Х. КАРИМОВ**, к.т.н., руководитель группы каталитических процессов  
ОАО «Стерлитамакский нефтехимический завод» (Россия, 453100 г. Стерлитамак,  
ул. Техническая, д. 14)

**О.Х. КАРИМОВ**, к.т.н., доцент кафедры общей химической технологии  
Филиал ФГБОУ ВПО «Уфимский государственный нефтяной технический универси-  
тет» в г. Стерлитамаке (Россия, 453118, г. Стерлитамак, пр. Октября, 2).  
E-mail: khasanich@mail.ru

В работе показана возможность совмещения эндотермического дегидрирования с окислительными процессами с целью компенсации тепловых потерь. На примере дегидрирования изоамиленов в изопрен проведены лабораторные испытания межслойного каталитического окисления образующегося водорода. При обсуждении результатов рассмотрена гипотеза о наличии в зоне окисления кратковременной реакции окислительного дегидрирования изоамиленов.

**Ключевые слова:** дегидрирование, оксид железа, изопрен, изоамилен, окисление водорода.

## Введение

Высокий выход продуктов – одно из основных требований, предъявляемых к промышленным методам синтеза. Синтез изопрена в промышленных условиях методом дегидрирования введен во второй половине прошлого века с выходом целевого продукта (за одно контактирование с катализатором) около 25% масс. Развитие катализаторов дегидрирования олефинов и алкилароматических углеводородов позволило увеличить выход изопрена в промышленных условиях до 30–35 % масс. Дальнейшее развитие катализаторов дегидрирования не позволяет значительно увеличить выход изопрена из-за термодинамических ограничений реакции. В условиях крупнотоннажной промышленности значительные реконструкции технологии требуют больших капитальных вложений и несут риски, связанные с отсутствием опыта эксплуатации.

Для решения вышеуказанных трудностей в работе предложен вариант дегидрирования изоамиленов с межслойным окислением образующегося водорода. Такой вариант дегидрирования позволяет без изменения технологии промышленного дегидрирования снизить отрицательные эффекты процесса: компенсировать тепловые потери реакции и сместить равновесие целевой реакции за счет удаления одного из продуктов (водорода).

## Методы испытаний

Из многочисленных каталитических систем, способных ускорять химическую реакцию между  $H_2$  и  $O_2$  были рассмотрены каталитические характеристики соединений, которые не изменяют своих свойств (в том числе не отравляются компонентами реакционного потока) в условиях процесса дегидрирования изоамиленов (при температуре 580–650 °С в среде водяного пара).

Выбор катализатора межслойного окисления водорода остановили на железоокисных катализаторах (ферритных), известных в реакциях окислительного дегидрирования олефинов. Такие катализаторы способны проявлять каталитические свойства в реакции дегидрирования при высоких температурах в парогидроуглеродной среде.

Синтезированные образцы ферритных катализаторов (состав приведен в табл. 1) прокачивали в токе воздуха.

Схема лабораторной установки и методика испытания катализаторов аналогична [1]. Испытания проводились в изотермических условиях, поэтому эффективность совмещения дегидрирования с промежуточным окислением образующегося водорода оценивали только за счет смещения равновесия реакции дегидрирования.

## Результаты и их обсуждения

По результатам испытаний рассматриваемых ферритных образцов катализатора (табл. 2–4) заметно существование оптимального расхода кислорода на поверхность исследуемых образцов для достижения максимального выхода изопрена. Причем удельный оптимальный расход кислорода для каждого образца различен и изменяется от 0,08 до 0,18 моль кислорода на 1 моль изоамиленов.

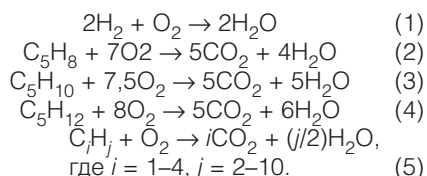
При оптимальном расходе кислорода выход изопрена на пропущенное сырье при использовании разных образцов увеличивается на 1,4–6,1% абс. Селективность процесса дегидрирования при этом снижается на 1,1–5,1% абс. Как известно, процесс дегидрирования с участием акцептора водорода (в рассматриваемом варианте – кислород) может протекать двумя путями: акцептор либо непосредственно взаимодействует с дегидрируемым углеводородом, либо связывает водород, выделяющийся в результате обычного дегидрирования [2]. В условиях эксперимента начальные концентрации изоамиленов, изопрена и водорода в промежуточ-

**Таблица 1**

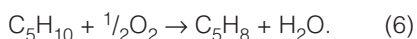
**Характеристики исследуемых образцов катализаторов межслойного окисления водорода**

| Номер образца | Компонентный состав                          | Содержание, % масс.  | Температура прокалки, °С | Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /гр |
|---------------|----------------------------------------------|----------------------|--------------------------|------------------------------------------|
| 1             | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>MgO        | 35,0<br>65,0         | 650                      | 4,6                                      |
| 2             | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>MgO        | 20,0<br>80,0         | 650                      | 4,8                                      |
| 3             | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>MgO<br>MnO | 70,0<br>15,0<br>15,0 | 650                      | 5,3                                      |

ном слое составляют 49,2% масс., 32,3% масс. и 1,1% масс. соответственно (экспериментальные значения состава контактного газа при дегидрировании на железокалиевом катализаторе с объемной скоростью 1,5 ч<sup>-1</sup>). Термодинамические характеристики межслойной зоны окисления отличаются лишь концентрацией кислорода. Из компонентов реакционного потока кислород может вступать в следующие реакции:



Все перечисленные уравнения являются реакциями полного окисления. С учетом того, что у исследуемых ферритов (образцы 1–3) известны свойства высокой энергии поверхностной связи  $\text{Me}-\text{O}$ , представляет интерес рассмотрение полученных результатов с учетом следующего уравнения:



Для анализа протекания реакции (6) – реакции окислительного дегидрирования олефинов – рассмотрим каталитические свойства исследуемых образцов (образцы 1–3) в реакции окислительного дегидрирования изоамиленов.

Температура окислительного дегидрирования на железоксидных катализаторах составляет 350–400 °С. Для обоснования полученных результатов изучили поведение исследуемых ферритных образцов в реакции окислительного дегидрирования изоамиленов в изопрен при более высоких температурах – 500 °С с различной долей кислорода в реакционном потоке. Объемная скорость составила 1 ч<sup>-1</sup>, мольное соотношение углеводородов к пару – 1:20. Результаты показаны на рисунке.

Выход изопрена на пропущенное сырье (ВП) в реакции окислительного дегидрирования изоамиленов на исследуемых образцах с увеличением доли кислорода в реакционной зоне имеет параболическую зависимость.

Сопоставляя результаты, полученные при межслойном окислении водорода с результатами рисунка, отметим, что избирательность межслойного окисления водорода снижается в ряду:

$$1 (66,7\%) > 2 (65,3\%) > 3 (60,0\%).$$

Процесс межслойного окисления водорода вели в условиях малого

**Таблица 2**

**Результаты лабораторного испытания процесса чередующегося дегидрирования и межслойного окисления с применением образца № 1**

| Номер опыта                                           |                       | 1–3                                          | 4–6       | 7–9       | 10–12     |
|-------------------------------------------------------|-----------------------|----------------------------------------------|-----------|-----------|-----------|
| у/в: $\text{O}_2\text{:H}_2\text{O}$ , моль:моль:моль |                       | 1:0,0:20                                     | 1:0,08:20 | 1:0,18:20 | 1:0,24:20 |
| Компоненты                                            | Состав сырья, % масс. | Усредненный состав контактного газа, % масс. |           |           |           |
| $\text{H}_2$                                          |                       | 0,82                                         | 0,53      | 0,67      | 0,71      |
| $\text{CO}_2$                                         |                       | 5,38                                         | 14,97     | 15,78     | 19,12     |
| $\text{CH}_4$                                         |                       | 0,47                                         | 0,68      | 0,42      | 0,52      |
| $\Sigma\text{C}_2$                                    |                       | 0,32                                         | 0,56      | 0,49      | 0,51      |
| $\Sigma\text{C}_3$                                    |                       | 0,67                                         | 0,93      | 1,08      | 1,25      |
| $\Sigma\text{C}_4$                                    | 0,08                  | 1,06                                         | 1,72      | 1,12      | 1,76      |
| i- $\text{C}_5\text{H}_{12}$                          | 3,09                  | 3,05                                         | 2,57      | 2,74      | 2,11      |
| i- $\text{C}_5\text{H}_{10}$                          | 77,61                 | 43,78                                        | 35,48     | 34,06     | 32,42     |
| i- $\text{C}_5\text{H}_8$                             | 1,57                  | 30,17                                        | 30,38     | 32,04     | 30,95     |
| n- $\text{C}_5\text{H}_{12}$                          | 8,80                  | 8,88                                         | 7,06      | 6,77      | 6,11      |
| n- $\text{C}_5\text{H}_{10}$                          | 8,83                  | 4,18                                         | 3,99      | 3,58      | 3,23      |
| n- $\text{C}_5\text{H}_8$                             |                       | 1,21                                         | 1,13      | 1,25      | 1,31      |
| $A^*$ , %                                             |                       | 39,76                                        | 43,14     | 45,83     | 45,53     |
| $C^*$ , %                                             |                       | 94,00                                        | 86,96     | 89,36     | 87,04     |
| $I^{**}$ , %                                          |                       |                                              | 58,61     | 66,70     | 61,03     |

\*  $A$ ,  $C$  – активность, селективность процесса дегидрирования изоамиленов.

\*\*  $I$  – избирательность процесса окисления  $\text{H}_2$ . Показатель подразумевает долю кислорода, вступившего в реакцию с водородом, из общей массы подаваемого кислорода.

**Таблица 3**

**Результаты лабораторного испытания процесса чередующегося дегидрирования и межслойного окисления с применением образца № 2**

| Номер опыта                                           |                       | 1–3                                          | 4–6       | 7–9       | 10–12     |
|-------------------------------------------------------|-----------------------|----------------------------------------------|-----------|-----------|-----------|
| у/в: $\text{O}_2\text{:H}_2\text{O}$ , моль:моль:моль |                       | 1:0,0:20                                     | 1:0,03:20 | 1:0,13:20 | 1:0,19:20 |
| Компоненты                                            | Состав сырья, % масс. | Усредненный состав контактного газа, % масс. |           |           |           |
| $\text{H}_2$                                          |                       | 0,91                                         | 0,74      | 0,83      | 0,51      |
| $\text{CO}_2$                                         |                       | 4,15                                         | 12,56     | 13,94     | 18,01     |
| $\text{CH}_4$                                         |                       | 0,32                                         | 0,35      | 0,37      | 0,68      |
| $\Sigma\text{C}_2$                                    |                       | 0,20                                         | 0,45      | 0,36      | 0,44      |
| $\Sigma\text{C}_3$                                    |                       | 0,73                                         | 0,94      | 0,83      | 1,08      |
| $\Sigma\text{C}_4$                                    | 0,08                  | 1,96                                         | 1,23      | 1,33      | 1,73      |
| i- $\text{C}_5\text{H}_{12}$                          | 3,09                  | 3,26                                         | 2,69      | 2,57      | 2,53      |
| i- $\text{C}_5\text{H}_{10}$                          | 77,61                 | 44,46                                        | 39,85     | 38,87     | 36,00     |
| i- $\text{C}_5\text{H}_8$                             | 1,57                  | 29,47                                        | 28,88     | 29,09     | 27,63     |
| n- $\text{C}_5\text{H}_{12}$                          | 8,80                  | 8,58                                         | 7,75      | 7,34      | 7,40      |
| n- $\text{C}_5\text{H}_{10}$                          | 8,83                  | 4,88                                         | 3,35      | 3,08      | 2,97      |
| n- $\text{C}_5\text{H}_8$                             |                       | 1,08                                         | 1,21      | 1,39      | 1,02      |
| $A$ , %                                               |                       | 38,49                                        | 40,25     | 41,01     | 40,24     |
| $C$ , %                                               |                       | 91,81                                        | 90,53     | 90,72     | 84,57     |
| $I$ , %                                               |                       |                                              | 60,24     | 65,29     | 57,00     |

парциального давления кислорода (0,08–0,18 моль кислорода на 1 моль изоамиленов). На входе кислорода в реактор (в межслойную зону) создаваемые условия, возможно, являются достаточными для протекания реакции окислительного дегидрирования. Поэтому на указанных образцах скорее всего первоначально протекает реакция окислительного дегидрирования. При понижении концентрации кислорода в потоке исследуемые образцы начинают катализировать реакцию окисления водорода.

Для доказательства протекания окислительного дегидрирования по реакции (6) в межслойной зоне окисления рассмотрели уравнение кинетической модели процесса дегидрирования изоамиленов на железокалиевом катализаторе [3, 4]. Согласно кинетической модели, скорость образования диенов (изопрена и пиперилена) соответствует следующей формуле:

$$\begin{aligned} W_{\text{C}_5\text{H}_8} &= \\ &= \frac{k_2 \cdot C_2 - k_{-2} \cdot C_3 C_4}{(1 + b_{21} \cdot C_1 + b_{22} \cdot C_2 + b_{23} \cdot C_3)^2} \cdot 0,5, \quad (7) \end{aligned}$$



**Таблица 4**

**Результаты лабораторного испытания процесса чередующегося дегидрирования и межслойного окисления с применением образца № 3**

| Номер опыта                                           | 1–3                   | 4–6                                          | 7–9       | 10–12     |
|-------------------------------------------------------|-----------------------|----------------------------------------------|-----------|-----------|
| у/в: O <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> O, моль:моль:моль | 1:0,0:20              | 1:0,02:20                                    | 1:0,08:20 | 1:0,14:20 |
| Компоненты                                            | Состав сырья, % масс. | Усредненный состав контактного газа, % масс. |           |           |
| H <sub>2</sub>                                        | 1,00                  | 0,93                                         | 0,87      | 0,71      |
| CO <sub>2</sub>                                       | 4,66                  | 12,73                                        | 14,73     | 16,21     |
| CH <sub>4</sub>                                       | 0,28                  | 0,21                                         | 0,21      | 0,44      |
| ΣC <sub>2</sub>                                       | 0,38                  | 0,58                                         | 0,46      | 0,68      |
| ΣC <sub>3</sub>                                       | 0,61                  | 0,88                                         | 0,54      | 0,95      |
| ΣC <sub>4</sub>                                       | 0,08                  | 1,73                                         | 1,82      | 2,01      |
| i-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>                      | 3,09                  | 3,29                                         | 3,12      | 2,99      |
| i-C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>                      | 77,61                 | 44,30                                        | 38,50     | 37,83     |
| i-C <sub>5</sub> H <sub>8</sub>                       | 1,57                  | 29,88                                        | 28,88     | 27,32     |
| n-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>                      | 8,80                  | 8,43                                         | 7,15      | 7,09      |
| n-C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>                      | 8,83                  | 4,25                                         | 3,03      | 2,87      |
| n-C <sub>5</sub> H <sub>8</sub>                       | 1,19                  | 1,09                                         | 1,21      | 1,02      |
| A, %                                                  | 39,19                 | 40,33                                        | 40,54     | 39,22     |
| C, %                                                  | 93,55                 | 87,23                                        | 88,43     | 85,84     |
| H, %                                                  |                       | 57,84                                        | 60,01     | 57,53     |

**Таблица 5**

**Составы контактного газа бескислородного дегидрирования и при использовании межслойного окисления водорода с оптимальным расходом кислорода**

| Компоненты                                                | 1     | 2     | 3     |
|-----------------------------------------------------------|-------|-------|-------|
| C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> без O <sub>2</sub> дегидр. | 12,45 | 12,25 | 12,17 |
| межслойн. окисл.                                          | 10,77 | 11,06 | 11,39 |
| Δ                                                         | -1,68 | -1,18 | -0,78 |
| C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> без O <sub>2</sub> дегидр. | 50,05 | 51,03 | 50,42 |
| межслойн. окисл.                                          | 42,63 | 46,83 | 46,28 |
| Δ                                                         | -7,42 | -4,20 | -4,14 |
| C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> без O <sub>2</sub> дегидр.  | 32,75 | 31,60 | 32,27 |
| межслойн. окисл.                                          | 37,70 | 34,02 | 33,46 |
| Δ                                                         | +4,95 | +2,43 | +1,19 |
| H <sub>2</sub> без O <sub>2</sub> дегидр.                 | 0,86  | 0,94  | 1,04  |
| межслойн. окисл.                                          | 0,76  | 0,93  | 0,98  |
| Δ                                                         | -0,10 | -0,01 | -0,06 |
| C в CO <sub>2</sub> без O <sub>2</sub> дегидр.            | 1,47  | 1,13  | 1,27  |
| межслойн. окисл.                                          | 4,30  | 3,80  | 4,02  |
| Δ                                                         | +2,84 | +2,67 | +2,75 |

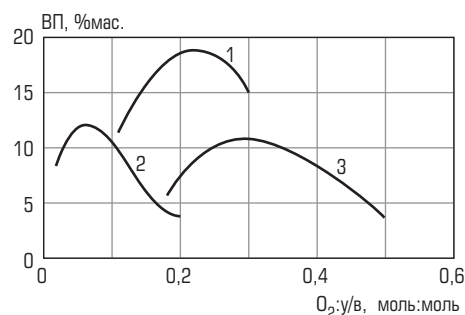
где  $C_i$  – концентрации компонентов (кмоль/м<sup>3</sup>), индексы  $i$  соответствуют компонентам: 1 – пентан ( $i + n$ ); 2 – амилены ( $i + n$ ); 3 – изопрен + пипериллен; 4 – водород;  $k$  и  $b$  – кинетические константы, соответствующие значениям:  $k_2 = 0,000386 \text{ ч}^{-1}$ ;  $k_{-2} = 390,0 \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$ ;  $b_{21} = 2,06 \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ ;  $b_{22} = 0,0142 \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ ;  $b_{23} = 21,5 \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ .

По формуле (7) рассмотрели работу нижнего слоя катализатора дегидрирования. Для этого произвели пересчет состава контактного газа таблиц 2–4 с вычетом кислорода (из CO<sub>2</sub>). Образование CO<sub>2</sub> в составе контак-

ного газа происходит из кокса на поверхности катализатора благодаря саморегенирующим свойствам железокатализатора (окислительно-восстановительным свойствам переходных металлов катализатора). Поддержание равновесного содержания оксидной формы катализатора дегидрирования происходит за счет распада молекулы воды. В условиях совмещения дегидрирования с промежуточным окислением водорода концентрация CO<sub>2</sub> увеличивается за счет полного окисления углеводородов по реакциям 1–5. Так как кислород

**Рис. 1**

**Выход изопрена на пропущенные изоамилены (ВП, % масс.) в реакции окислительного дегидрирования на исследуемых образцах ферритных катализаторов при температуре 500 °C**



в составе CO<sub>2</sub> не входит в состав сырья и попадает в состав контактного газа дополнительно, то в проведенных ниже расчетах учитывали массовую долю только углерода в составе CO<sub>2</sub>.

Пересчитанный состав контактного газа позволяет сопоставить концентрации компонентов контактного газа при бескислородном дегидрировании изоамиленов и при использовании межслойного окисления водорода (в табл. 5 указаны составы опытов с максимальной избирательностью по водороду).

Согласно табл. 5, дегидрирование олефинов в нижнем слое катализатора компенсирует потери диенов в межслойном окислении и ведет к частичному увеличению выхода диена.

Условно примем, что при бескислородном дегидрировании целевая реакция в нижнем слое катализатора слабо протекает. Тогда при межслойном окислении начальные концентрации нижнего слоя  $i + n$ -пентана и  $i + n$ -амиленов соответствуют концентрации бескислородного дегидрирования, а концентрации C<sub>5</sub>H<sub>8</sub> и H<sub>2</sub> – с вычетом полного окисления данных компонентов. Значение  $W_{C_5H_8}$  из уравнения (7) показывает, насколько изменяется концентрация компонентов целевой реакции. Фактическое значение образованных диенов определяли по конверсии олефинов в нижнем слое. Наиболее наглядно наличие реакции окислительного дегидрирования в межслойной зоне окисления показывает произведение  $C_{C_5H_8} \cdot C_{H_2}$  в числителе уравнения (7). Фактическое значение данного произведения рассчитывали из доли разложения олефинов в нижнем слое катализатора (из значения  $W_{C_5H_8}$ , определяемого как доля образования изопрена), предполагаемое значение (значение при отсутствии реакции окислитель-

ного дегидрирования) рассчитывали из концентраций  $C_5H_8$  и  $H_2$  после прохождения первого слоя дегидрирования с учетом полного окисления данных компонентов с заданной избирательностью окисления (табл. 6).

Предполагаемое дегидрирование олефинов только отщеплением водорода катализатором на образцах № 1 и 2 имеет меньшую скорость, чем фактически было получено путем экспериментально. Таким образом, диеновые углеводороды частично образуются в межслойной зоне окисления. Логично заявить о наиболее явно выраженном частичном окислительном дегидрировании в процессе межслойной загрузки образца № 2. Именно этому образцу требуется меньшая концентрация кислорода для ускорения реакции окислительного дегидрирования (рис. 1). Как отмечалось выше, избирательность межслойного окисления водорода преобладает у образца № 1. Таким образом, несмотря на сопутствующее протекание окислительного дегидрирования, значительный вклад в избирательность межслойного процесса вносит механизм окисления водорода. Важную роль в реакциях окисления водорода с малым парциальным давлением окислителя играет скорость окислительно-восстановительных процессов на поверхности катализатора. Данный факт, обо-

Таблица 6

Сопоставление  $C_{C_5H_8} \cdot C_{H_2}$  фактического и предполагаемого,  $10^6$  (кмоль/м<sup>3</sup>)<sup>2</sup>

| $[C_{C_5H_8} \cdot C_{H_2}]$ из уравнения (7) | 1     | 2     | 3     |
|-----------------------------------------------|-------|-------|-------|
| Фактическое                                   | 0,192 | 0,221 | 0,210 |
| Предполагаемое*                               | 0,177 | 0,188 | 0,212 |

\* При отсутствии реакции окислительного дегидрирования.

снованный влиянием концентрации поверхностного кислорода на энергию его связи с катализатором, прослеживается в процессе межслойного окисления водорода.

Доказательством наличия окислительного дегидрирования может служить известная взаимосвязь активности катализатора и энергии связи  $Me-O$ . Однако такие исследования имеют погрешность при анализе, связанную с тем, что реакционная способность поверхностного кислорода в условиях катализа может существенно отличаться от величины, найденной при измерении скорости изотопного обмена, за счет уменьшения концентрации кислорода в поверхностном слое в ходе окисления. В случаях окислительного дегидрирования существенное значение могут иметь не только энергии связи поверхности ка-

тализатора с кислородом, но и энергии разрыва связей других молекул – участников реакции.

При промышленной реализации межслойного окисления водорода, образующегося при дегидрировании, может возникнуть изменение начальных условий в межслойной зоне окисления за счет дезактивации верхнего слоя при продолжительной эксплуатации. Поэтому при рассмотрении вопросов межслойного окисления водорода возникает актуальность в изучении процессов дезактивации катализаторов дегидрирования в условиях промышленной эксплуатации. Проведенные ранее подобные исследования позволяют оптимистично относиться к изучению послойной загрузки железокалиевых катализаторов дегидрирования с катализаторами окисления [5, 6].

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каримов Э.Х., Касьянова Л.З., Даминев Р.Р. и др. Катализаторы окисления в условиях дегидрирования метилбутенов // Нефтепереработка и нефтехимия, 2014. Вып. 2. С. 22–24.
2. Алхазов Т.Г., Лисовский А.Е. Окислительное дегидрирование углеводородов. – М.: Химия, 1980. 240 с.
3. Бокин А.И. Разработка кинетической модели дегидрирования изоамиленов на железосодержащих катализаторах // Химическая промышленность. 2003. № 4. С. 52–55.
4. Бокин А.И. Моделирование процесса дегидрирования метилбутенов в адиябатическом ректоре с неподвижным слоем железосодержащего катализатора // Катализ в промышленности. 2004. № 6. С. 25–29.
5. Каримов Э.Х., Касьянова Л.З., Мовсумзаде Э.М. и др. Закономерность дезактивации железоокисного катализатора дегидрирования метилбутенов в изопрен в промышленных адиабатических реакторах // Нефтехимия. 2014. Т. 54. Вып. 3. С. 214–218.
6. E. Karimov, L. Kasyanova, E. Movsumzade, O. Karimov Effect of flow rate on loss the catalytic properties of the iron-potassium systems // Middle East Journal of Scientific Research. – 2014. – 21 (1). – p.197–200.

## DEHYDROGENATION WITH INTERMEDIATE OXIDATION FORMED HYDROGEN

Karimov E.Kh., Cand. Sci. (Tech.), Head Group of Catalytic Processes  
JSC «Sterlitamak petrochemical plant» (14, Technical str., 453100, Sterlitamak, Russia).

Karimov O.Kh., Cand. Sci. (Tech.), Assoc. Prof. of General Chemical Technology  
Branch Ufa State Petroleum Technological University (USPTU) (2, Pr. Oktyabrya, 453118, Sterlitamak, Russia). E-mail: khasanich@mail.ru

## ABSTRACT

The paper shows the possibility of combining the endothermic dehydrogenation oxidation processes in order to compensate heat losses. On the example of the dehydrogenation isoamylenes in isoprene conducted laboratory tests interlayer catalytic oxidation of hydrogen produced. In discussing the results, we consider the hypothesis of the presence of the oxidation zone of short-term oxidative dehydrogenation of isoamylenes.

Keywords: dehydrogenation, iron oxide, isoprene, isoamylenes, the oxidation of hydrogen



УДК 631.41

# Биологическая утилизация тяжелых металлов

**Э.Р. БАБАЕВ**, к.х.н., научный сотрудник**В.М. ФАРЗАЛИЕВ**, д.х.н., проф., академик Национальной академии наук Азербайджана**П.Ш. МАМЕДОВА**, д.х.н., проф.

Институт химии присадок им. акад. А.М. Кулиева НАН Азербайджана (Азербайджанская Республика, AZ 1029, г.Баку, Бейюшорское шоссе, квартал 2062 ).

E-mail: elbeibabaev@yahoo.de

**Э.М. МОВСУМЗАДЕ**, д.х.н., проф., чл.-корр. Российской академии образования  
ФГБОУ ВПО Уфимский государственный нефтяной технический университет (Россия, 450062, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Космонавтов, д. 1).

E-mail: EldarMM@yahoo.com

Описана схема фитоэкстракции тяжелых металлов из нефтезагрязненных почв Апшеронского полуострова. Был осуществлен подбор дикорастущих растений, устойчивых к воздействию нефти и способных аккумулировать широкий спектр металлов. В работе представлены данные по исследованию микробного сообщества прикорневой зоны растений.

**Ключевые слова:** фиторемедиация, тяжелые металлы, микробное сообщество, разложение нефтяных углеводородов.

Эксплуатация существующих месторождений нефти, а также проводимые работы по освоению новых запасов привели к загрязнению окружающей среды нефтепродуктами, особенно полициклическими ароматическими углеводородами (ПАУ), что, как правило, сопровождается и присутствием тяжелых металлов (ТМ), таких как As, Cd, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, V, Zn. В отличие от ароматических загрязнителей последние не подвергаются процессам разложения, а лишь перераспределяются между отдельными компонентами окружающей природной среды. В природоохранной практике существуют различные методы очистки и детоксикации загрязненных почв у грунтов. К наиболее успешным технологиям биоремедиации загрязненных почв относятся те, в которых используются микроорганизмы, в естественных условиях присутствующие в загрязненной среде [1]. Для очистки окружающей среды от тяжелых металлов предлагается использовать и растения. Эта технология – фиторемедиация основана на том, что многие виды растений, устойчивые к воздействию загрязнителей, способны накапливать тяжелые металлы, причем их содержание в тканях и органах растений может во много раз превышать содержание в окружающей среде. Одновременно с иден-

тификацией участка, загрязненного тяжелыми металлами, целесообразно осуществлять поиск на местности эффективных растений – аккумуляторов металлов, характерных для данных почвенно-климатических условий и типа загрязнения как потенциальных средств для очистки почв. Растения, которые используются для извлечения тяжелых металлов из загрязненных почв, должны отвечать ряду требований: быть толерантными к высоким концентрациям металлов, способными поглощать и аккумулировать несколько металлов одновременно в высоких концентрациях, эффективно их транспортировать из корневой системы в надземную часть, производить большую биомассу, иметь глубоко разрастающуюся корневую систему. Ускорить процессы деградации загрязнений в почве можно не только путем посева специально подобранных растений, но и созданием условий их потенциального роста и повышения метаболической активности их ризосферного микробиоценоза.

Целью настоящей работы была разработка метода очистки и детоксикации загрязненных нефтью и тяжелыми металлами почв с использованием углеводородоокисляющих микроорганизмов в ассоциации с растениями, способными аккумулировать ионы металла.

## Экспериментальная часть

В работе представлены данные по изучению различных видов дикорастущих (полынь – *Artemisia*) и триостренник приморский – *Juncaginaceae*) растений в условиях нефтяного загрязнения.

На начальном этапе исследования осуществлялась идентификация нефтезагрязненного участка путем отбора почвенных проб для анализа на содержание нефтезагрязнений и тяжелых металлов. На местности проводился поиск эффективных растений, способных аккумулировать металлы, характерных для данных почвенно-климатических условий и типа загрязнения с целью дальнейшего использования их для очистки почв. Образцы нефтезагрязненных почв были отобраны с прикорневой сферы (ризосферы) растений, типичных для территорий нефтепромыслового района Бузовны Апшеронского полуострова. В качестве контроля использовали образцы не загрязненных нефтью почв с территории того же района.

В образцах были проведены некоторые физико-химические и микробиологические анализы. Содержание нефтепродуктов в почвах определяли весовым методом после экстракции углеводородов из навески почвы горячим гексаном или хлористым метилом в аппарате Сокслета [2].

Концентрации тяжелых металлов определяли методом EPA 6020 Анаприбопе Agilent Technologies 7500 Series ICP-MS (Serial# JP 82802622).

Численность гетеротрофных микроорганизмов в почве определяли методом 10-кратных разведений почвенной суспензии [3] с последующим высевом на поверхность агаризованных сред: мясопептонный агар (МПА) для бактерий и сусло-агар (СА) для грибов и дрожжей при температуре 28–30 °С. Колонии бактерий подсчитывали через 3 дня, грибов и дрожжей через 5 дней, споровые – на 4–5-й день, актиномицеты – на 7–10-й день. Численность углеводородоокисляющих микроорганизмов определяли 10-кратным разведением в жидкой среде Раймонда с 1% нефти в качестве источника углерода [4]. Культивирование микроорганизмов проводили



в колбах Эрленмейера, содержащих 100 мл жидкой питательной среды, на круговой качалке (180 об/мин) при 24 °С в течение 10 суток.

## Результаты и их обсуждение

На начальном этапе проведения процесса фитоэкстракции тяжелых металлов из загрязненных почв проводили исследование загрязненного участка путем отбора почвенных проб для анализа на содержание тяжелых металлов и нефтезагрязнений. Одновременно с идентификацией загрязненного участка считали целесообразным осуществлять поиск на местности эффективных растений – аккумуляторов металлов, характерных для данных почвенно-климатических условий и типа загрязнения.

Известно, что в естественных условиях происходят процессы, вовлеченные в фиторемедиацию. Нами исследованы способности некоторых дикорастущих растений аккумулировать тяжелые металлы, имеющиеся в исследуемых почвах.

Объектом исследований были образцы нефтезагрязненных почв с различным содержанием нефтепродуктов, отобранных с поверхностных и прикорневых сфер (ризосфер) растений (*Artemisia*, *Juncaginaceae*), типичных для территорий нефтепромыслового района Бузовны и устойчивых к воздействию нефтезагрязнений. Интерес к этим растениям был обусловлен их способностью к произрастанию в загрязненных условиях исследуемой территории. Эти растения, в частности *Juncaginaceae*, характеризуются сильной корневой системой, могут выдержать затопленные почвы (табл. 1). В качестве контроля использованы образцы незагрязненных почв с территории того же района.

Среди биологических показателей особый интерес представляет численность микроорганизмов, в частности углеводородокисляющих и обитающих в ризосфере растений. Растения влияют на численность, разнообразие и активность микроорганизмов за счет биологически активных корневых выделений [5]. В ризосфере часто активно развиваются микроорганизмы, обладающие ферментами, необходимыми для деструкции поллютантов. Для выделения из почв и учета групп микроорганизмов применялись специальные методы и питательные среды. Они различаются в зависимости от биохимических особенностей выделенных микроорганизмов.

Таблица 1

### Характеристика образцов почв

| Характеристика образцов почв | Образцы нефтезагрязненных почв |                    |                  |                    | чистая почва (контроль) |
|------------------------------|--------------------------------|--------------------|------------------|--------------------|-------------------------|
|                              | вариант 1                      |                    | вариант 2        |                    |                         |
|                              | Прикорневая зона               | Поверхностный слой | Прикорневая зона | Поверхностный слой |                         |
| Содержание нефти, %          | 6,3                            | 7,2                | 10,2             | 12,2               | –                       |
| Влажность:                   |                                |                    |                  |                    |                         |
| полевая;                     | 15,6                           | 18,3               | 19,6             | 21,0               | 22,0                    |
| гигроскопическая             | 1,8                            | 2,0                | 2,1              | 2,2                | 1,8                     |
| pH                           | 7.75                           | 7.6                | 7.7              | 8.0                | 7.2                     |

Таблица 2

### Количественный учет микроорганизмов в исследуемых почвах

| Физиологическая группа микроорганизмов | Концентрация микроорганизмов в 1 г абсолютно сухой почвы (кл/г) |                                      |                                          | чистая почва    |
|----------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|--------------------------------------|------------------------------------------|-----------------|
|                                        | поверхностный слой нефтезагрязненной почвы                      | ризоидная сфера под <i>Artemisia</i> | ризоидная сфера под <i>Juncaginaceae</i> |                 |
| Бактерии                               | $15 \cdot 10^6$                                                 | $32 \cdot 10^7$                      | $98 \cdot 10^7$                          | $18 \cdot 10^7$ |
| Грибы                                  | $13 \cdot 10^3$                                                 | $12 \cdot 10^4$                      | $36 \cdot 10^3$                          | $12 \cdot 10^2$ |
| Дрожжи                                 | $37 \cdot 10^2$                                                 | $98 \cdot 10^3$                      | $62 \cdot 10^2$                          | $74 \cdot 10^3$ |
| Актиномицеты                           | $13 \cdot 10^3$                                                 | $13 \cdot 10^4$                      | $27 \cdot 10^4$                          | $34 \cdot 10^4$ |
| Споровые                               | $14 \cdot 10^3$                                                 | $52 \cdot 10^4$                      | $38 \cdot 10^3$                          | $62 \cdot 10^2$ |
| Углеводородокисляющие                  | $11 \cdot 10^4$                                                 | $54 \cdot 10^4$                      | $53 \cdot 10^5$                          | $49 \cdot 10^3$ |
| Аэробные азотфиксирующие               | 465                                                             | 201                                  | $20 \cdot 10^2$                          | $6 \cdot 10^2$  |
| Анаэробные азотфиксирующие             | 700                                                             | 421                                  | $9 \cdot 10^2$                           | 290             |
| Аэробные целлюлозоразрушающие          | $16 \cdot 10^2$                                                 | $60 \cdot 10^2$                      | $43 \cdot 10^2$                          | $15 \cdot 10^2$ |
| Анаэробные целлюлозоразрушающие        | 312                                                             | $39 \cdot 10^2$                      | $2 \cdot 10^2$                           | $22 \cdot 10^2$ |
| Нитрифицирующие                        | $9 \cdot 10^2$                                                  | $50 \cdot 10^2$                      | $13 \cdot 10^4$                          | $11 \cdot 10^2$ |
| Денитрифицирующие                      | $17 \cdot 10^2$                                                 | $52 \cdot 10^2$                      | $19 \cdot 10^4$                          | $4 \cdot 10^2$  |
| Влажность, %                           | 18                                                              | 15,6                                 | 17                                       | 22              |
| Количество нефти, %                    | 7,2                                                             | 6,3                                  | 6,3                                      | –               |

Полученные результаты микробиологических исследований приведены в табл. 2, откуда можно сделать вывод, что в исследуемых почвах количество бактерий значительно превышает количество грибов и дрожжей. Количество углеводородокисляющих микроорганизмов в нефтезагрязненных образцах почв больше, чем в контроле, что объясняется наличием органического питания в среде.

Из табл. 2 следует, что число аэробных азотфиксирующих бактерий в нефтезагрязненной почве меньше, чем в контрольной. Количество анаэробных

азотфиксаторов в загрязненной почве больше, чем в контрольной. Целлюлозоразлагающие бактерии лучше развиваются в почве прикорневой зоны. В целом из анализа полученных данных следует, что количество микроорганизмов в ризосфере больше, чем в остальной части почвы. Это, возможно, связано с тем, что в выделениях корней имеются органические соединения, обладающие большой физиологической активностью: витамины, ростовые вещества, гормоны и т.д., играющие большую роль во взаимоотношениях растений с микроорганизмами.



Таблица 3

## Содержание тяжелых металлов

| Элемент, г/кг | Сырая нефть (Бузовны) | Нефтезагрязненная почва, 7,2% | Нефтезагрязненная почва под дикорастущим <i>Juncaginaceae</i> | Чистая почва | В растениях <i>Juncaginaceae</i> |
|---------------|-----------------------|-------------------------------|---------------------------------------------------------------|--------------|----------------------------------|
| Cr            | 0,0006                | 0,0294                        | 0,0153                                                        | 0,0501       | 0,0042                           |
| Mn            | 0                     | 0,8101                        | 0,5325                                                        | 0,6907       | 0,01514                          |
| Fe            | 0,0510                | 18,17                         | 3,0396                                                        | 24,9         | 2,0323                           |
| Co            | 0,0016                | 0,0075                        | 0,0063                                                        | 0,0098       | 0,0008                           |
| Ni            | 0,0172                | 0,0194                        | 0,0186                                                        | 0,0182       | 0                                |
| Cu            | 0                     | 0,0234                        | 0,0215                                                        | 0,0203       | 0,0195                           |
| Zn            | 0                     | 0,0945                        | 0,0642                                                        | 0,3016       | 0                                |
| As            | 0,0005                | 0,0120                        | 0,0014                                                        | 0,0090       | 0,0037                           |
| Cd            | 0                     | 0,0002                        | 0,0001                                                        | 0,0002       | 0,0001                           |
| Ba            | 0,0027                | 0,2652                        | 0,1290                                                        | 0,2175       | 0,4015                           |
| Pb            | 0                     | 0,0137                        | 0,0117                                                        | 0,0133       | 0,007                            |
| Hq            | 0,0009                | 0,0005                        | 0,0042                                                        | 0,0007       | 0,0015                           |

Нами изучена способность некоторых дикорастущих растений аккумулировать тяжелые металлы, находящиеся в исследуемых нефтезагрязненных почвах (табл. 3).

Об эффективности фитоэкстракции судят по количеству тяжелых металлов, удаленных из загрязненных участков. Из данных табл. 3 следует, что выбранные из территории исследуемого месторождения дикорастущие растения толерантны к нефтезагрязнениям и способны аккумулировать имеющиеся в нефтезагрязненных почвах тяжелые металлы.

Полученные данные свидетельствуют о том, что эти растения могут применяться для восстановления нефтезагрязненных почв.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Исследование физико-химических и микробиологических характеристик образцов нефтезагрязненных почв Апшеронского нефтеносного района // Транспорт и хранение нефтепродуктов и углеводородного сырья: Науч.-информ. сб. – М., 2011. № 1. С. 31–33.
2. Современные методы исследования нефтей (Справ.-метод. пособ.) // Под ред. А.И. Богомолова и др. – М.: Недра, 1984. 431 с.
3. Методы почвенной микробиологии и биохимии // Под ред. Д.Г. Звягинцева. – М.: МГУ, 1980. 224 с.
4. Raymond R.L. // Developments in Industrial Microbiology, 1961, v. 2, pp. 23–32.
5. Jones R., Sun W., Tang C.S., Robert F.M. Phytoremediation of petroleum hydrocarbons in tropical coastal soils. Microbial response to plant roots and contaminant // Environ. Sci. Pollut. Res., 2004, v. 11, pp. 340–346.

## BIOLOGICAL UTILIZATION OF HEAVY METALS

Babayev E. R., Cand. (Chem.)

Farzaliyev V.M., Active Member of Azerbaijan National Academy of Sciences, Dr. Sci. (Chem.), Prof.

Mamedova. P.Sh., Dr. Sci. (Chem.), Prof.

Institute of Chemistry of Additives after Academician A.M. Guliyev (Azerbaijan Republic, AZ1029, Baku, Beyukshor Highway, Block 2062 ).

Email: elbeibabaev@yahoo.de

Movsumzadeh E.M., Corresponding Member Russian Academy of education, Dr. Sci. (Chem.), Prof.

Ufa State Petroleum Technological University (USPTU) (1, Kosmonavtov St., 450062, Ufa, Russia). E-mail: EldarMM@yahoo.com

## ABSTRACT

A problem of pollution of the main components of environment with oil products being accompanied by such pollutants as polycyclic aromatic hydrocarbons and heavy metals is one of the principal tasks of applied ecology.

There has been described a scheme of phytoextraction of heavy metals from contaminated soils of Absheron Peninsula. Selection of wild plants which are resistant to oil and can accumulate a wide range of metals has been realized. The paper also presents data on the study of microbial community of root zone of plants.

**Keywords:** phytoremediation, heavy metals, microbial community, degradation of oil hydrocarbons.



# Кислотные свойства поверхности армированных алюминием алюмооксидных носителей, сформированных в поле СВЧ

П.А. МУРАДОВА, к.х.н., ст.н.с.

С.М. ЗУЛЬФУГАРОВА, к.х.н., ст.н.с.

Н.В. ШАКУНОВА, к.х.н., ст.н.с.

Ю.Н. ЛИТВИШКОВ, д.х.н., проф., чл.-корр. НАН Азербайджана, зав. лаб.

Институт катализа и неорганической химии им. акад. М.Ф. Нагиева НАН Азербайджана. E-mail: yuriyilit@rambler.ru

В.Ф. ТРЕТЬЯКОВ, д.т.н., проф., гл.н.с.

Р.М. ТАЛЫШИНСКИЙ, д.х.н., вед.н.с.

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН (ИНХС РАН) (Россия, 119991, Москва, Ленинский пр-т, д.29)

В работе приводятся результаты исследования кислотных свойств синтезированных в условиях воздействия поля СВЧ образцов  $Al_2O_3/Al$  носителя активной массы потенциальных катализаторов нанесенного типа методом температурно-программируемой десорбции (ТПД) аммиака. Выявлен равномерно-неоднородный характер распределения групп кислотных центров по силе связывания аммиака, чему соответствует логарифмическая изотерма адсорбции в границах соответствующих групп центров. Рассчитаны энергетические параметры десорбции аммиака с поверхности  $Al_2O_3/Al$ -носителей, сформированных в условиях традиционной термообработки (электронагревом) и термообработки в поле СВЧ, на основании чего поверхностные кислотные центры ранжированы как слабые, умеренные и сильные. Полученные результаты могут быть использованы при построении количественных корреляций активности катализаторов, синтезируемых на основе  $Al_2O_3/Al$ -носителя с его кислотными свойствами.

**Ключевые слова:** кислотность, носитель, СВЧ,  $Al_2O_3/Al$ , носитель, ТПД.

В последние годы в лабораторной и производственной практике все более широкое применение находят новые нетрадиционные способы активации поверхности адсорбентов и гетерогенных катализаторов, основанные на использовании различных источников электромагнитного излучения от микроволнового до рентгеновского диапазона частот [1–6].

Ряд уникальных эффектов, возникающих при термообработке твердофазных материалов, в частности носителей активной массы гетерогенных катализаторов в электромагнитном поле сверхвысокочастотного (СВЧ) диапазона, способствует образованию более однородных по дисперсности,

текстурным характеристикам, а также кислотно-основным свойствам систем, в отличие от систем, сформированных в условиях традиционной термической обработки. [7].

Ранее в работах [8, 9] путем гидротермального воздействия на промышленные порошки алюминия в присутствии гидрогеля гидроксида алюминия с последующим реакционным спеканием в поле СВЧ была показана возможность получения пористых армированных алюминием алюмооксидных носителей ( $Al_2O_3/Al$ ), активно поглощающих микроволновое излучение, рекомендованных нами для синтеза катализаторов реакций, протекающих при стимулирующем влиянии СВЧ-излучения.

В данной работе приводятся результаты исследования кислотных свойств синтезированных нами в условиях воздействия поля СВЧ образцов  $Al_2O_3/Al$  носителя активной массы потенциальных катализаторов нанесенного типа методом температурно-программируемой десорбции (ТПД) аммиака.

## Экспериментальная часть

Исследования проводились на двухдетекторной термодесорбционной установке, собранной на базе газового хроматографа марки ЛХМ-8МД. Общую поверхностную кислотность образцов оценивали в предположении об одноцентровой адсорбции аммиака по количеству хемосорбированных молекул, десорбция которых практически завершалась при подъеме температуры в колонке с катализатором до 400–420 °С.

Количество кислотных центров:  $N_i$  (единиц/м<sup>2</sup>), распределенных по соответствующим максимумам термодесорбционных пиков –  $T_{maxi}$ , рассчитывалось из значений площади под десорбционными кривыми по формуле

$$N_i = \frac{6 \cdot 10^{23} \cdot S(T_{maxi}) \cdot V}{22400 \cdot S_{уд} \cdot G \cdot \sum S(T_{maxi})}, \quad (1)$$

где:  $6 \cdot 10^{23}$  – число Авогадро;  $S(T_{maxi})$  – площадь под соответствующим максимумом на термодесорбционной кривой, мм<sup>2</sup>;  $S_{уд}$  – удельная поверхность образцов носителя, м<sup>2</sup>/г;  $G$  – навеска, г;  $\sum S(T_{maxi})$  – суммарная площадь пиков на термодесорбционной кривой, мм<sup>2</sup>; мл. Количество молей десорбированного аммиака вычислялось как  $V/22400$ , где  $V$  – десорбированный объем аммиака (мл, НТД).



Стадия гидротермального синтеза предшественников  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$  носителя на основе промышленных марок алюминиевого порошка (ГОСТ 6058-73) различного гранулометрического состава в присутствии гидрогеля свежесаженного гидроксида алюминия осуществлялась в герметизированном, обогреваемом электроспиральной печью автоклаве, выполненном из нержавеющей стали, марки 12Х18Н10Т по методике, описанной в [10].

Приготовление образцов армированного алюмооксидного носителя завершалось на установке, сконструированной на базе микроволновой печи марки EM-G5593V (Panasonic) с объемом резонатора 23 л. Термообработка (спекание) образцов проводилась при рабочей частоте 2450 МГц с максимальной входной мощностью генератора излучения 800 Вт. Технические возможности СВЧ-печи позволяли как производить обычную термообработку образцов электронагреваемой спиралью, так и программированно варьировать соотношение мощности СВЧ и электронагрева. Температура образцов измерялась с помощью дистанционного бесконтактного инфракрасного пирометра марки VA6520 с диапазоном измерения  $-50-600^\circ\text{C}$ .

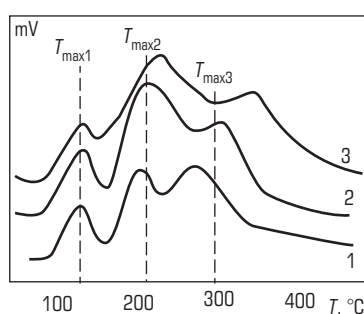
### Обсуждение результатов

Установлено (рис. 1), что в ТПД спектрах аммиака, адсорбированного на поверхности  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ -носителя, синтезированного как в условиях традиционной термообработки, так и при воздействии поля СВЧ, проявляются три десорбционных максимума, изменяющих положение на температурной координате в зависимости от условий эксперимента,  $^\circ\text{C}$ :  $T_{\text{max1}}$  (108–135);  $T_{\text{max2}}$  (200–265);  $T_{\text{max3}}$  (280–400). Наблюдаемые максимумы соответствуют десорбции аммиака с поверхностных кислотных центров, условно ранжированных как слабокислотные, умеренные и сильнокислотные.

Из параметров спектров ТПД аммиака с поверхности синтезированных образцов  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ -носителя следует, что при одинаковой скорости линейного подъема температуры с увеличением времени и мощности СВЧ-излучения при их термической обработке максимумы пиков десорбции со всех групп кислотных центров сдвигаются в высокотемпературную область. Причем наибольшее значение относительного сдвига наблюдается для прочно связанных с сильнокислотными поверхностными центрами молекул аммиака.

Рис. 1

**Термодесорбционные спектры аммиака с поверхности  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ -носителя сформированного в условиях традиционной термической обработки (1) и термообработки в поле СВЧ при мощности магнетрона 480 Вт, время выдержки 15 мин. (2) и 800 Вт, время выдержки 20 мин. Начальная температура адсорбции  $\text{NH}_3$   $65^\circ\text{C}$ , скорость программированного нагрева образцов,  $\beta = 20^\circ\text{C}/\text{мин}$**



Этот эффект может быть обусловлен удалением терминальных гидроксильных групп с поверхности носителя под действием СВЧ-излучения большей мощности и трансформацией в его матричной структуре бренстедовских (протонодонорных) кислотных центров в более сильные льюисовские центры.

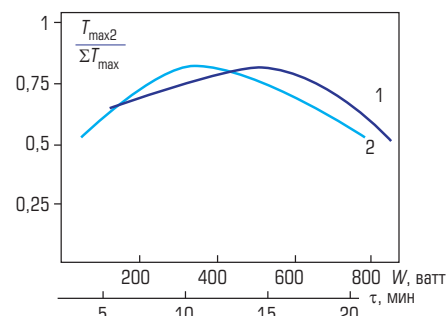
Примечательно, что отношение количества аммиака, десорбированного с центров умеренной кислотности, к общему количеству десорбированного аммиака экстремально зависит как от времени, так и от мощности воздействия микроволнового излучения (рис. 2).

Данное обстоятельство предоставляет возможность регулировать количественное соотношение кислотных центров на поверхности  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ -носителя, различающихся по силе путем варьирования параметров микроволнового излучения в процессе его формирования.

Так, например, максимальная поверхностная концентрация кислотных центров умеренной силы может быть достигнута в оптимальном для данной цели режиме микроволнового воздействия при термической обработке образцов – мощности магнетрона 480 Вт и времени 12 мин. При повышении времени воздействия и мощности микроволнового излучения на образцы носителя наблюдается увеличение относительного содержания на их поверхности сильных кислотных центров. Уменьшение же времени экспозиции образцов и мощности

Рис. 2

**Зависимость отношения количества  $\text{NH}_3$  десорбированного с центров умеренной кислотности к общему десорбированному количеству от мощности воздействия микроволнового излучения в процессе формирования образцов при времени выдержки 10 мин. (1) и времени экспозиции при мощности магнетрона 480 Вт (2)**



излучения приводит к формированию поверхности с преобладающим содержанием центров слабой кислотности.

Из сопоставления термодесорбционных спектров аммиака с поверхности образцов  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ -носителя, синтезированных путем традиционной термообработки со спектрами десорбции  $\text{NH}_3$  с поверхности носителей, полученных в условиях воздействия микроволнового излучения, можно прийти к выводу о более избирательном характере формирования кислотных центров определенной силы, реализуемом в последнем случае.

Выявленный линейный характер изменения величин  $T_{\text{maxi}}$  от начальной температуры адсорбции и количества адсорбированных молекул аммиака (рис. 3), свидетельствует о равномерно-неоднородном распределении групп кислотных центров по силе связывания аммиака, чему соответствует логарифмическая изотерма адсорбции в границах соответствующих групп центров.

В этом случае существует возможность ранжирования количественной энергетической характеристики поверхностных кислотных центров по их силе в виде значений энергии активации десорбции  $E_d$  и частотного фактора  $\nu$ , определяемых из соотношения [11]:

$$2\lg T_{\text{maxi}} - \lg \beta = \frac{E_d}{4,575 \cdot T_{\text{maxi}}} + \lg \frac{E_d}{\nu \cdot 1,986}, \quad (2)$$

где  $T_{\text{maxi}}$  – значение температурного максимума на термодесорбционном

Рис. 3

**Зависимость значений температурных максимумов термодесорбционных пиков аммиака с поверхности  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ -носителя, сформированного в условиях термического воздействия СВЧ-излучения, от температуры (А) и количества адсорбированного  $\text{NH}_3$  (В). Скорость линейного подъема температуры,  $\beta = 20^\circ\text{C}/\text{мин}$**

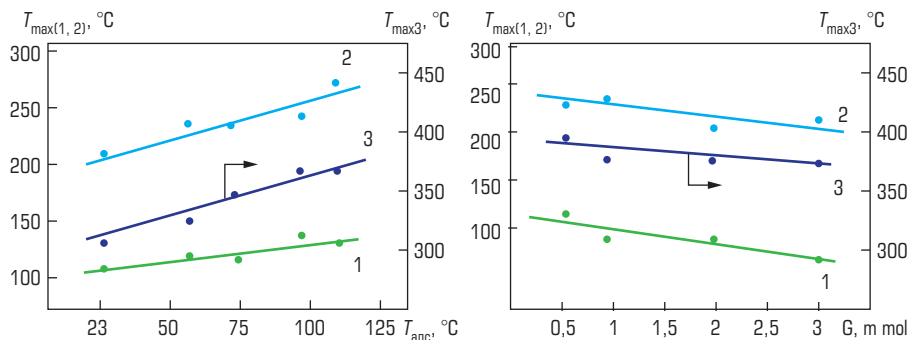


Рис. 4

**Результаты обработки параметров термодесорбционных спектров  $\text{NH}_3$  в координатах  $2\lg T_{\max i} - \lg \beta - 1/T_{\max i}$  при варьировании скорости программного нагрева образца ( $\beta$ ) в диапазоне  $5\text{--}50^\circ\text{C}/\text{мин}$ . Значения, представленные на кривых А, В и С, соотносятся с одноименными осями абсцисс**

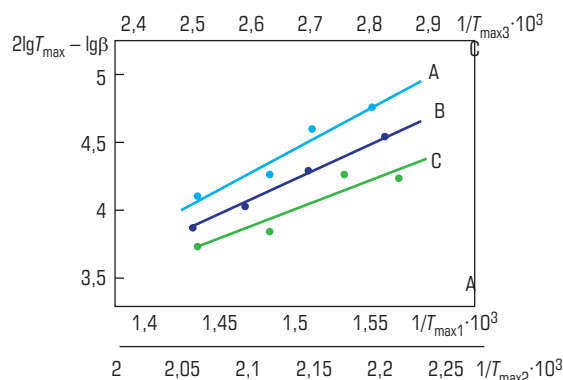


Таблица 1

**Энергетические параметры десорбции аммиака с поверхности  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ -носителя**

| № п/п            | $\beta$ , $^\circ\text{C}/\text{мин}$ | $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ -носитель, сформированный в условиях традиционной термообработки |                                 |                                 | $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ -носитель, сформированный в поле СВЧ |                                 |                                 |
|------------------|---------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|------------------------------------------------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
|                  |                                       | $T_{\max 1}$ , $^\circ\text{C}$                                                                    | $T_{\max 2}$ , $^\circ\text{C}$ | $T_{\max 3}$ , $^\circ\text{C}$ | $T_{\max 1}$ , $^\circ\text{C}$                                        | $T_{\max 2}$ , $^\circ\text{C}$ | $T_{\max 3}$ , $^\circ\text{C}$ |
| 1                | 5,0                                   | 108                                                                                                | 193                             | 285                             | 98                                                                     | 186                             | 320                             |
| 2                | 10,0                                  | 115                                                                                                | 212                             | 324                             | 107                                                                    | 207                             | 346                             |
| 3                | 25,0                                  | 127                                                                                                | 242                             | 368                             | 123                                                                    | 233                             | 368                             |
| 4                | 50,0                                  | 135                                                                                                | 265                             | 392                             | 129                                                                    | 262                             | 382                             |
| $E_d$ , кДж/моль | 55,3                                  | 112,0                                                                                              | 137,5                           | 52,6                            | 108,3                                                                  | 148,4                           |                                 |
| $\lg v$          | 7,77                                  | 12,30                                                                                              | 12,71                           | 6,97                            | 11,4                                                                   | 13,5                            |                                 |

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Вункин Ф.В., Кириченко Н.А., Лукьяпчук В.С. Термохимическое действие лазерного излучения // Успехи физических наук, 1982. (Сент.). Т. 138. Вып. 1. С. 45–95.
- Ванецев А.С., Третьяков Ю.Д. Микроволновый синтез индивидуальных и многокомпонентных оксидов // Успехи химии. 2007. Т. 76 (5). С. 435–452.
- Соловецкий Ю.И., Лунин В.В. Нетрадиционные способы приготовления и регенерации гетерогенных катализаторов // Хим. пром. 1997. № 6. С. 389–412.
- Кустов Л. М., Синев И. М. СВЧ-активация катализаторов и каталитических процессов // Ж. Ф. Х. 2010. Т. 84. № 10. С. 1835–1856.
- Clark D.E. Microwave processing of materials. Annu. Rev. Mater. Sci, 1996, v. 26, pp. 299–331.
- Литвишнев Ю.Н., Третьяков В.Ф., Талышинский Р.М. и др. О возможных причинах интенсификации реакции гетерогенно-каталитического жидкофазного окисления м-ксилола микроволновым излучением // Нефтехимия, 2013. Т. 53. № 2. С. 1–5.
- Кашковский В.И. Перспективы механо- и СВЧ-химии в гетерогенных каталитических процессах // Катализ и нефтехимия, 2003. №11. С. 78–84

8. Литвишков Ю.Н. СВЧ-технологии в гетерогенном катализе: Материалы азербайджано-российского симпозиума с международным участием «Катализ в решении проблем нефтехимии и нефтепереработки». – Баку. 2010. С. 30.
9. Литвишков Ю.Н., Третьяков В.Ф., Талышинский Р.М. и др. Синтез пористого  $Al/Al_2O_3$ -носителя катализатора, стимулируемый электромагнитным излучением СВЧ-диапазона // Катализ в промышленности. № 1. 2012. С. 69–74.
10. Литвишков Ю.Н., Шейнин В.Е., Магеррамова З.Ю. и др. Влияние СВЧ-нагрева на формирование текстурных характеристик оксида алюминия // Химические проблемы. № 2. 2008. С. 241–243.
11. Якерсон В.И., Розанов В.В. В сб. Итоги науки и техники. Физическая химия. Кинетика. – М. Т. 3. 1974. С. 12–17.

## ACIDIC SURFACE PROPERTIES OF ALUMINA-REINFORCED ALUMINUM CARRIERS GENERATED IN THE MICROWAVE

Muradova P.A., Cand. Sci. (Chem.), Senior Researcher  
 Zulfugarova S.M., Cand. Sci. (Chem.), Senior Researcher  
 Shakunova N.V., Cand. Sci. (Chem.), Senior Researcher  
 Litvishkov Yu.N., Dr.Sci. (Chem.), Prof., Corresponding Member NAS of Azerbaijan  
 Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Azerbaijan (29, ave. HuseynJavid, AZ 1143, Baku, Azerbaijan).  
 E-mail: yuriylit@rambler.ru  
 Talyshinskiy R.M., Dr.Sci. (Chem.), Leading Researcher  
 Tretyakov V.F., Dr.Sci. (Tech.), Prof., Chief Researcher  
 A.V. TopchievInstitutf Petrochemical Synthesis (TIPS RAS) (29, Leninskiyprosp., 119991, Moscow, Russia)

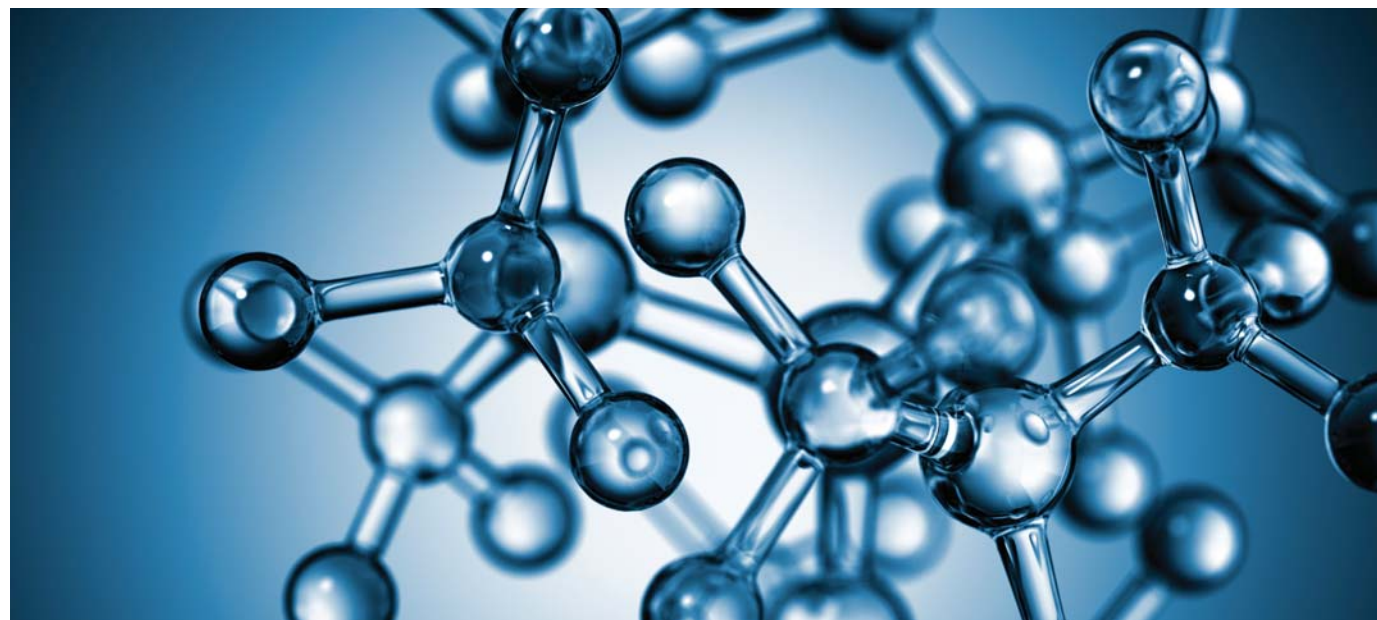
### ABSTRACT

This paper presents results of acid properties study of the synthesized under the effect of the microwave field samples  $Al_2O_3/Al$  support active mass potential catalysts caused by the temperature-programmed desorption (TPD) with ammonia method. It identified uniformly heterogeneous nature of the distribution group of acid sites on the strength of binding of ammonia, which corresponds to a logarithmic adsorption isotherm within the boundaries on the respective groups of centers. Calculated energy resource parameters desorption of ammonia from the surface of  $Al_2O_3/Al$ -carriers formed in the conventional heat treatment conditions (electrical heating) and heat treatment in the microwave field, whereby the surface acid sites are ranked as «weak», «moderate» and «severe».

**Keywords:** acidity, temperature-programmed desorption, ammonia, electromagnetic radiation, microwave,  $Al_2O_3/Al$ .

### REFERENCES

1. Vunkin F.V., Kirichenko N.A., Lukyapchuk V.S. Uspekhi fizicheskikh nauk. September, 1982, vol. 138, issue 1, pp. 45–95. (In Russ.)
2. Vanetsev A.S., Tretyakov Yu.D. Uspekhi khimii, 2007, vol. 76 (5), pp. 435–452. (In Russ.)
3. Solovetsky Yu.I., Lunin V.V. Khimicheskaya Promyslennost', 1997, no. 6, pp. 389–412. (In Russ.)
4. Kustov L.M., Sinev I.M. Ph. Chem., 2010, vol. 84, no. 10, pp. 1835–1856. (In Russ.)
5. Clark D.E. Microwave processing of materials. Annu. Rev. Mater. Sci., 1996, v. 26, pp. 299–331.
6. Litvishkov Yu.N., Tretyakov V.F., Talyshinskiy R.M., Shakunova N.V., Zulfugarova S.M., Mardanova N.M., Nagdalieva Yu.R. Neftekhimiya, 2013, vol. 53, no. 2, p. 157. (In Russ.)
7. Kashkovsky V.I. Kataliz i neftekhimiya, 2003, no. 11, pp. 78–84. (In Russ.)
8. Litvishkov Yu.N. SVCH-tehnologii v geterogennom katalize. Materialy Azerbaydzhan-Rossiyskogo Simpoziuma s mezhdunarodnym uchastiyem «Kataliz v reshenii problem neftekhimii i neftepererabotki» [Microwave technologies in heterogeneous catalysis. Materials Azerbaijani-Russian symposium with international participation «Kataliz in solving the problems of petrochemical and oil refining»]. Baku, 2010, p. 30. (In Russ.)
9. Litvishkov Yu.N., Tretyakov V.F., Talyshinskiy R.M., Efendiyev M.R., Guseynova E.M., Shakunova N.V., Muradova P.A. Kataliz v promyshlennosti, 2012, no. 1, pp. 69–74. (In Russ.)
10. Litvishkov Yu.N., Scheinin V.E., Maharramova Z.Yu., Shakunova N.V., Muradova P.A., Faradzhev G.M. Khimicheskiye problemy, 2008, no. 2, pp. 241–243. (In Russ.)
11. Yakerson V.I., Rozanov V.V. Itogi nauki i tekhniki. Seriya Fizicheskaya khimiya. Kinetika. Moscow, 1974, vol. 3, pp. 12–17. (In Russ.)



# Сопряжение и инициирование химических реакций в гетерогенном катализе

А.М. ИЛОЛОВ, К.Х.Н., Н.С.

А.Д. БУДНЯК, М.Н.С.

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН (ИНХС РАН) (Россия, 119991, Москва, Ленинский пр-т, д. 29). E-mail: ilolov@ips.ac.ru

Г.О. ЭЗИНКВО, аспирант

Московский государственный университет тонких химических технологий (МИТХТ) им. М.В. Ломоносова (Россия, 119571, Москва, пр. Вернадского, д. 86).

Проанализирован индуцирующий эффект инициатора (пероксида водорода) при превращении низших спиртов в гетерогенно-каталитических реакциях. Подсчитана термодинамика и кинетика процесса. Выявлены основные функции действия инициатора в условиях реакций. Показаны новые перспективы использования пероксида водорода в гетерогенном катализе.

*Ключевые слова:* катализ, индукция, метанол, этанол, формальдегид, дивинил.

## Фундаментальные основы катализа и индукции

При протекании двух независимых химических реакций с участием катализатора или без него возможна ситуация, когда эффект сопряжения равноценен с обеих сторон. Ни одна из реакций в отдельности не протекает либо протекает с очень малой интенсивностью, а в сочетании обе ускоряются (взаимообусловленная индукция). Если связь двух электрических цепей осуществляется благодаря магнитному полю, возникающему при наличии тока, то в кинетике химических реакций связь между сопряженными реакциями возникает благодаря наличию мобильных активных частиц, организующих активированные комплексы активационных барьеров сопряженных реакций, имеющих структурное соответствие и обратное химическое сродство. В отличие от классического сопряжения химических реакций, когда одна из реакций может протекать сама по себе, независимо от индуцируемой, такая ситуация более характерна для биологического катализа. В принципе такое явление аналогично законам электрических цепей. Отметим, что рассматриваемая проблема тесно переплетается с задачами биомиметики, решение которых позволяет заимствовать в гетерогенном катализе природу ферментативного ускорения химических реакций.

В физике электричества подобное явление называют взаимной индук-

цией, это явление, в котором обнаруживается связь двух электрических цепей. Благодаря этой связи возникает электродвижущая сила индукции в одном из контуров при изменении в другом. Подобно электрофизике, химическая индукция сводится к совместному протеканию двух реакций, из которых одна обуславливает или ускоряет вторую (сопряженные реакции). При этом возникает диспропорционирование энтропии [1].

Энтропия, по классическому определению Р. Клаузиуса [2], – параметр энтропия ( $S$ ) экстенсивный, то есть ее изменение  $\Delta S$  может быть представлено суммой изменений в отдельных частях системы:  $\sum S_i$ . В связи с этим в 1962 г. И. Пригожин выдвинул общее правило, действующее в физике, химии и биологии. Если в разных участках системы имеют место необратимые процессы, то энтропия возрастает в каждом участке в отдельности, достигая такого положения, при котором увеличение энтропии в одном участке компенсировало бы понижение энтропии в другом участке [3]. Иначе говоря, в любом макроскопическом участке системы, испытывающей необратимое превращение, производимая энтропия всегда положительна.

Сопряжение в гетерогенном катализе позволяет одной из каталитически независимых реакций протекать в направлении, обратном ее сродству. Например, в условиях стационарно протекающего каталитического процесса проходят две необратимые реакции:

прямая реакция в сторону образования продуктов и обратная в сторону образования реагентов. Поскольку каждая из них является необратимой, они обе логически должны были бы сопровождаться увеличением энтропии. Однако в реальности энтропия в равновесной системе не изменяется. Это объясняется тем, что прямая и обратная реакция являются в рассмотренном гетерогенно-каталитическом процессе примером микроскопического химического сопряжения.

Стационарное состояние необратимых процессов обладает рядом характерных свойств. Из теории термодинамической устойчивости Гиббса [4] следуют два важных вывода:

1) система устойчива в стационарном состоянии и при отклонении от него стремится вернуться в это состояние;

2) поскольку в стационарном состоянии производство энтропии является величиной постоянной, то оно принимает свое минимальное значение.

Стационарное состояние принципиально отличается от состояния равновесия, в котором производство энтропии равно нулю. В состоянии равновесия система обладает минимумом свободной энергии, в то время как в стационарном состоянии свободная энергия системы поддерживается на уровне, отличном от минимума. Удержание стационарного состояния нуждается в непрерывном притоке энергии извне. Следует помнить, что стационарные состояния принципиально не осуществимы в изолированных системах.

Известно, что мера упорядоченности вещества не определяется величиной его термодинамической энтропии. Сложная структура является результатом случайно сложившегося соотношения и комбинации ее элементов или результатом целенаправленного синтеза, когда данное размещение ее элементов имеет определенное назначение. Хотя термодинамическая энтропия соответствующих молекулярных структур одинакова, но в одном случае мы называем структуру упорядоченной, а в другом нет. Это

связано с тем, что понятие упорядочения описывает не только состояние вещества, но и историю возникновения этого состояния.

В условиях гетерогенного катализа хемосорбция является стадией, предшествующей химическому акту превращения, при котором значение энтропии активированного комплекса в переходном состоянии. Теплота хемосорбции численно входит в значение наблюдаемой на опыте энергии активации. В зависимости от структуры активированного комплекса меняется активационный барьер реакции. При наличии взаимной индукции таких активированных комплексов как минимум два, что существенно отражается на кинетическом поведении системы.

В расширяющейся сети стационарных систем необратимых взаимодействий формируется продукт, последовательно эволюционирующий в сторону понижения энтропии.

Следует подчеркнуть, что теорема о минимуме производства энтропии справедлива лишь в области линейной неравновесной термодинамики, то есть в условиях, когда величина скорости линейно зависит от силы, вызывающей соответствующее движение.

И. Пригожиным и его коллегами разработана теория возникновения структур микроскопического упорядочения вдали от равновесия, согласно которой упорядоченные структуры вдали от равновесия называются диссипативными [3].

При рассмотрении взаимной индукции в гетерогенном катализе необходимо исходить из принципов стационарности, итеративности и линейности. При этом речь идет, разумеется, о неравновесных процессах в открытых системах.

В условиях взаимного сопряжения реакции должны характеризоваться несколькими важными свойствами:

- 1) обеспечивать поток низкой энтропии в систему;
- 2) быть высокоэнергетическими (по крайней мере, одна из них), чтобы поддерживать стационарное состояние необратимых потоков;
- 3) хорошо сопрягаться химически друг с другом и другими реакциями, протекающими в системе.

Термодинамически разрешенное производство низкоэнтропийного продукта реализуется в сочетании двух явлений: возникновение микроскопического упорядочения, в предельном случае в виде единственной молекулы или фазового зародыша активного центра, и автокаталитиче-

ского воспроизводства копий такой молекулы, поверхностного интермедиата, или активного центра. Микроскопическое упорядочивание, на наш взгляд, происходит благодаря химическому сопряжению реакций, а автокаталитические свойства обусловлены синергетическим эффектом, возникающим при воздействии индукции на катализ. Неаддитивные свойства каталитической сопряженной системы приводят к синергетическим эффектам, что является скорее правилом, чем исключением в гетерогенном катализе. Именно поэтому в последние годы возросло внимание исследователей к автокатализу, в котором проявляются индукция и инициирование самоорганизующихся процессов.

Внимание к явлениям автокатализа и химической индукции (интерференции) в контексте проблемы происхождения жизни оправданно. Они действительно играют ключевую роль. Сочетание автокатализа с индукцией – необходимое условие перехода упорядочения с микроскопического (мономолекулярного) уровня в макроскопический.

Возмущение, выводящее систему из стационарного состояния, приводит к избыточному производству энтропии. Избыточное производство энтропии это отклонение от ее производства в стационарном состоянии. По мере возвращения к устойчивому стационарному состоянию эта величина уменьшается и в стационарном состоянии равна нулю. В математическом анализе такие функции называют функциями Ляпунова. В термодинамике подобный принцип ассоциируется с правилом Ле-Шателье – Брауна (1884), в соответствии с которым если на систему, находящуюся в равновесии, воздействовать извне, изменяя какое-нибудь из условий (температура, давление, концентрация), то равновесие смещается таким образом, чтобы компенсировать изменение.

Устойчивость равновесного и стационарного состояния нужно отличать от «устойчивости», обусловленной кинетическим барьером. Это не настоящая, а видимая устойчивость. Такое состояние называется метастабильным. В этом состоянии вещество может находиться длительное время, создавая впечатление устойчивого состояния, поскольку возможные реакции имеют высокие энергии активации. Принципиальное различие устойчивого и метастабильного состояния состоит в том, что, будучи выведено из метастабильного состояния, система

не может к нему произвольно возвратиться.

При наличии в каталитическом процессе химического сопряжения координата реакции при движении через активированный комплекс (переходное состояние), по нашему мнению, теряет свой классический смысл, поскольку обратное движение в общем случае идет иным путем. В этом случае энергетический барьер снижается не только за счет катализа, но и под воздействием индукционного фактора, что требует подробного феноменологического и математического анализа.

Следует отметить, что отличие инициатора от индуктора связано с их концентрацией в системе. При снижении концентрации индуктора до нестехиометрических количеств по отношению к ключевому превращающемуся реагенту он вырождается в инициатор, работая только на «зажигание» реакции. При этом энтропийная составляющая действует только на стадии зарождения инициирующих радикалов.

Процессы, связанные с переходом к устойчивому равновесию, как правило, ведут к деградации вещества. Но в неизолированных системах возможно упорядочение, которое не может быть объяснено в рамках классической термодинамики. Для выхода из этой противоречивой с точки зрения традиционных подходов ситуации И. Пригожин и ряд других исследователей разработали теорию самоорганизации (синергизма) вещества в условиях потери устойчивости [3]. Они показали, что при определенных условиях, когда неравновесные системы слишком далеко отклоняются от неравновесного и стационарного состояния, возможен срыв, в результате которого система теряет устойчивость, то есть она не приходит больше в первоначальное состояние самопроизвольно. Происходит разветвление термодинамической ветви, бифуркация, что характерно для нелинейной области процессов. Более того, когда система сходится с термодинамической ветви, то есть с линии развития, где критерием устойчивости является минимум производства энтропии, в ней могут возникнуть разные формы упорядочения. Эти явления приводят к появлению коллективных, когерентных движений. Это совершенно новые формы упорядочения, они сродни фазовым переходам. Эти фигуры упорядочения И. Пригожин и назвал диссипативными. Они являются примером упорядочения, связанного с потерей устойчивости.

В химических системах к ним относятся периодические реакции, для которых характерны нелинейность, наличие положительных обратных связей, на которые указывали Б. Белюсов и А. Жаботинский [5–7].

Движение к устойчивому состоянию является самопроизвольным. Поэтому стремление к устойчивости – важный фактор эволюции. Но развитие процесса в сторону устойчивого состояния может вести как к упорядочению, так и к деградации.

Органические соединения включают обычно устойчивые атомные группировки, например метильную группу ( $\text{CH}_3-$ ), карбоксильную ( $\text{COOH}-$ ), аминогруппу ( $\text{NH}_2-$ ), ароматическое кольцо и т.п. Благодаря своей устойчивости эти группы в процессе химических превращений переходят в связанном состоянии из одного органического соединения в другое. Более того, в составе разных химических соединений эти группы сохраняют присущие им функциональные свойства. Например, карбоксильная группа придает органическому соединению кислые свойства. Она входит в состав разнообразных органических кислот: аминокислот, жирных кислот.

Если имеется ограниченное число элементов, которые могут разным образом сочетаться между собой, то с течением времени будет увеличиваться разнообразие сочетаний. Заметим, что расширение разнообразия увеличивает число степеней свободы, то есть связано с увеличением энтропии.

В литературе обсуждается роль минеральных структур в качестве катализаторов и подложки. Действительно, глинистые минералы, в частности монтмориллонит, проявляют заметные каталитические свойства. Авторы [8] отмечают, что в растворах удается получить полимеры нуклеотидов, содержащие не более 10 мономеров, в то время как на минеральной подложке можно вырастить полимерные цепи длиной до 55 единиц.

Эволюция упорядочения обеспечивается сочетанием производства низкоэнтропийного продукта с итеративным его воспроизводством (автокатализом в широком смысле). Упорядочение может осуществляться на микроскопическом уровне. Процесс автокатализа выводит микроскопическое упорядочение на макроскопический уровень. Одновременно с упорядочением действует тенденция к разупорядочению деградации, приводящая к образованию более устойчивых компонентов. Однако она не может привести к более высокоорганизованным формам.

## Экспериментальная часть

В нашей лаборатории были исследованы два каталитических процесса, протекающие на гетерогенных катализаторах в присутствии реагента пероксида водорода в качестве индуктора или инициатора. Это превращение метанола в формальдегид на кремнийсодержащей системе и получение дивинила из этанола методом С.В. Лебедева – Н.В. Ипатьева на модифицированном цинкалюмооксидном катализаторе. В обоих случаях изучение реакций проводилось в проточном трубчатом реакторе. Над слоем катализатора располагалась зона испарения объемом 2 мл, затем кварцевая насадка для предотвращения нежелательного разложения пероксида водорода, подаваемого со спиртами, далее по ходу движения потока находился слой катализатора, диаметр гранул которого составлял 0,5–1,0 мм. В данных условиях внешнее и внутреннее диффузионное торможение процесса было исключено, а протекание гомогенных превращений вне катализатора сведено к минимуму. После реакторов устанавливался холодильник с конденсатором для улавливания жидкой фазы превращения спиртов и обратным холодильником. В случае реакции с метанолом конденсатор-ловушка охлаждалась жидким азотом, а в случае этанола – обычным льдом. Продукты реакции исследовались хроматографически на приборах «Кристалл-Люкс» с идентификацией газовой и жидкой фаз.

В жидкой фазе реакции превращения метанола после отделения ректификацией воды наблюдались непрореагировавший метанол, формальдегид, вода. В газовой фазе наряду с  $\text{CO}$ , водородом и метаном обнаруживалось некоторое количество формальдегида, следы диоксида водорода [9].

В жидкой фазе реакции превращения этанола после отделения воды наблюдались непрореагировавший этанол (до 80–90%), ацетальдегид, следы бутанола, диэтилового эфира и небольшое количество  $\text{C}_7$ – $\text{C}_8$  углеводородов. В газовой фазе наряду с дивинилом присутствовали в небольших количествах  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ , водород, заметное количество этилена, бутиленов, несконденсировавшегося диэтилового эфира и пентадиена.

Предварительно реакции были изучены в пустых реакторах, в аппаратах, заполненных кварцем, и при различных соотношениях объемов зон испарения и каталитического пространства. При отсутствии катализатора и кварца в обоих случаях заметного превращения

не наблюдалось. Метанол на входе в реактор разбавлялся азотом в мольном отношении 1:1. Этанол подавался без разбавления газом-носителем. Объемная скорость по жидкому спирту составляла  $2 \text{ ч}^{-1}$ . Загрузка катализаторов в реактор –  $15 \text{ см}^3$ .

Введение в систему пероксида водорода в количестве, не превышающем 1%, без катализатора и кварцевой насадки продуктов превращения метанола при 800–900 °С и этанола при 400–420 °С не наблюдалось. В последнем случае при работе с этанолом заполнение реактора кварцевой насадкой также не приводило к заметной конверсии сырья даже при концентрации пероксида водорода 2–3%.

Повышение концентрации пероксида водорода до значений, отвечающих стехиометрическим по отношению к спиртам, наблюдалось появление в контактном газе формальдегида при 700 °С в количестве 12% (превращение метанола) и дивинила при 400 °С в количестве 5% (превращение этанола).

Поскольку влияние внешней диффузии и гомогенного вклада над слоем катализатора в зоне испарения исключить было невозможно, то были проведены специальные эксперименты по установлению конструктивных особенностей реакционного аппарата. При оптимизации отношения длины зоны испарения ( $a$ ) к длине каталитической зоны ( $b$ ) наблюдалось благоприятное конструктивное оформление при соотношении  $a:b = 1:4$ . В пределах линейных размеров гранул катализатора 0,5–1,0 мм внутридиффузионного торможения замечено не было.

Изучение температурных профилей в реакторах показало в случае метанола перепад по длине реактора, не превышающий 10 °С, а в случае этанола – не более 5 °С.

При одновременном действии катализатора и инициатора средняя погрешность измерения наблюдаемых в экспериментах значений концентраций ключевых веществ – участников реакции не превышала 10% в случае метанола и 5% в случае этанола.

Интересно отметить, что при заполнении закаточной зоны реактора на выходе кварцевой насадкой или над слоем катализатора в испарительной зоне существенно снижался выход целевого продукта. Отсюда следует высокая вероятность гетерогенно-гомогенного механизма превращения низших спиртов, связанная с зарождением и гибелью иницирующих радикалов.

Основные результаты эксперимента (материальный баланс процессов) приведены в табл. 1–4.

При изучении совмещенного превращения смеси этанола с н-бутиленами в температурном интервале 400–420 °С при различных соотношениях этанол:бутилены на модифицированном лебедевском катализаторе  $\text{ZnO-K}_2\text{O-MgO-SiO}_2/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  в дивинил увеличения скорости по дивинилу не обнаружено. При смешении лебедевского катализатора с композицией  $\text{Ni-V-Sb}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  в тех же условиях также изменений не наблюдалось. Однако с повышением температуры на двухслойном катализаторе до 580 °С при мольном отношении  $\text{C}_4\text{H}_8:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 10:1$  и разбавлении бутиленов перегретым водяным паром в соотношении  $\text{C}_4\text{H}_8:\text{H}_2\text{O} = 1:20$  выход дивинила на пропущенное сырье возрастает от 36% (на бутиленах) до 45% за проход при селективности 85%.

В табл. 5 приведены основные показатели, достигнутые в процессе получения дивинила из этанола в присутствии инициатора пероксида водорода. Наряду со снижением температуры, повышением селективности процесса достигается его непрерывность без необходимости регенерационного цикла. Кроме того, судя по оптимальной объемной скорости, при иницировании процесса резко возрастает производительность по дивинилу. Отметим, что действие инициатора проявляется при высокой объемной скорости, вдвое выше, чем в промышленном варианте. Этот факт мы объясняем кинетическими условиями, связанными с зарождением и гибелью иницирующих радикалов  $\text{HO}_2\bullet$  и  $\text{OH}\bullet$ .

Полученные в работе результаты и выводы согласуются с научными основами химической интерференции, изложенными в работах [10, 11]. Действие пероксида водорода в условиях гетерогенного катализа обусловлено синергетическим эффектом, связанным с одновременным влиянием катализатора и инициатора (индуктора). В результате использования пероксида водорода достигалось значительное снижение температуры процесса (на 100 °С) в процессе дегидрирования метанола в формальдегид при заметном повышении селективности и производительности системы «катализатор-индуктор» относительно простого каталитического воздействия. Еще больший эффект достигнут в реакции превращения этанола в дивинил в присутствии пероксида водорода: повышение на 100% производитель-

**Таблица 1**

### Материальный баланс превращения метанола в отсутствие пероксида водорода

Условия эксперимента: 835 °С, 0% ПВ-1, катализатор К-1, мольное отношение  $\text{CH}_3\text{OH}:\text{N}_2 = 1:1$ , время контакта 0,05 с.

| Вещество                         | Взято, г | % масс. | Получено, г | % масс. |
|----------------------------------|----------|---------|-------------|---------|
| Метанол                          | 10,33    | 100,00  | 7,53        | 72,90   |
| Пероксид водорода                | 0        | 0       | 0           | 0       |
| Вода                             | 0        | 0       | 0,428       | 4,10    |
| Формальдегид                     | –        | –       | 0,83        | 8,0     |
| Моноксид углерода                | –        | –       | 1,20        | 11,16   |
| Метан                            | –        | –       | 0,051       | 0,49    |
| Водород ( $\text{H}_2$ )         | –        | –       | 0,139       | 1,35    |
| Неидентифицированные продукты    | –        | –       | 0,021       | 0,20    |
| Кокс на поверхности катализатора | –        | –       | 0,109       | 1,05    |
| Потери                           | –        | –       | 0,022       | 0,20    |
| Итого                            | 10,33    | 100,00  | 10,33       | 99,45   |

Показатели активности катализатора: выход 7,7%, конверсия 27,1%, селективность 28,4%.

**Таблица 2**

### Материальный баланс превращения метанола в присутствии ПВ-1

Условия эксперимента: 835 °С, 1% ПВ-1, катализатор К-1, мольное отношение  $\text{CH}_3\text{OH}:\text{N}_2 = 1:1$ , время контакта 0,05 с.

| Вещество                         | Взято, г | % масс. | Получено, г | % масс. |
|----------------------------------|----------|---------|-------------|---------|
| Метанол                          | 9,90     | 95,84   | 6,32        | 61,20   |
| Пероксид водорода                | 0,10     | 0,97    | 0,01        | 0,10    |
| Вода                             | 0,33     | 3,19    | 0,46        | 4,45    |
| Формальдегид                     | –        | –       | 2,78        | 26,91   |
| Моноксид углерода                | –        | –       | 0,50        | 4,84    |
| Метан                            | –        | –       | ~           | ~       |
| Водород ( $\text{H}_2$ )         | –        | –       | 0,227       | 2,19    |
| Неидентифицированные продукты    | –        | –       | 0,013       | 0,11    |
| Кокс на поверхности катализатора | –        | –       | ~           | ~       |
| Потери                           | –        | –       | 0,02        | 0,20    |
| Итого                            | 10,33    | 100,00  | 10,33       | 100,00  |

Показатели активности катализатора: выход 28,0%, конверсия 36,1%, селективность 77,6%.

**Таблица 3**

### Материальный баланс превращения этанола в отсутствие ПВ-1

Условия эксперимента: 410 °С, 0%  $\text{H}_2\text{O}_2$ , катализатор К-2, объемная скорость жидкого сырьевого потока 2 ч<sup>-1</sup>

| Вещество                                   | Взято, г | % масс. | Получено, г | % масс. |
|--------------------------------------------|----------|---------|-------------|---------|
| Этанол                                     | 23,04    | 96      | 13,632      | 56,80   |
| Дивинил                                    | –        | –       | 4,608       | 19,20   |
| Пероксид водорода                          | –        | –       | –           | –       |
| СО                                         | –        | –       | 0,048       | 0,20    |
| СО <sub>2</sub>                            | –        | –       | 0,024       | 0,10    |
| Ацетальдегид                               | –        | –       | 1,248       | 5,20    |
| бутаналь                                   | –        | –       | 0,480       | 2,00    |
| Пентадиен                                  | –        | –       | 0,360       | 1,50    |
| Вода                                       | 0,96     | 4       | 3,384       | 14,10   |
| Неидентифицированные продукты              | –        | –       | 0,168       | 0,70    |
| Кокс на поверхности катализатора и водород | –        | –       | 0,048       | 0,20    |
| Потери                                     | –        | –       | –           | –       |
| Итого                                      | 24       | 100,00  | 24          | 100,00  |

Показатели активности катализатора: 17% выход, 40% селективность, 42% конверсия.

**Таблица 4**
**Материальный баланс превращения этанола в присутствии ПВ-1**

Условия эксперимента: 410 °С, 1% ПВ-1, катализатор К-2, объемная скорость жидкого сырьевого потока 3 ч<sup>-1</sup>

| Вещество                                   | Взято, г | % масс. | Получено, г | % масс. |
|--------------------------------------------|----------|---------|-------------|---------|
| Этанол                                     |          | 94      | 11,712      | 48,8    |
| Дивинил                                    |          |         | 5,640       | 23,5    |
| Пероксида водорода                         |          | 1       | 0,024       | 0,1     |
| СО                                         |          |         | 0,012       | 0,05    |
| СО <sub>2</sub>                            |          |         | 0,067       | 0,28    |
| ацетальдегид                               |          |         | 1,344       | 5,6     |
| бутаналь                                   |          |         | 0,600       | 2,5     |
| пентадиен                                  |          |         | 0,288       | 1,2     |
| вода                                       |          | 5       | 4,080       | 17,0    |
| Неидентифицированные продукты              |          |         | 0,192       | 0,8     |
| Кокс на поверхности катализатора и водород |          |         | 0,005       | 0,02    |
| Потери                                     |          |         | 0,036       | 0,15    |
| Итого:                                     | 24       | 100,00  | 24          | 100,00  |

Показатели активности катализатора: выход 21,8%, селективность 52%, конверсия 42%.

**Таблица 5**
**Развитие процесса С.В. Лебедева (основные показатели)**

| Наименование показателя                          | Промышленные данные ОАО «ЕЗСК» (1985 г.) 420 °С | Образец В                    |                                                               |
|--------------------------------------------------|-------------------------------------------------|------------------------------|---------------------------------------------------------------|
|                                                  |                                                 | без инициатора 400–410 °С    | с применением инициатора H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 400 °С |
| Объемная скорость этанола, LHSV, мл/мл кат · час | 1,5                                             | 2,7                          | 2,85                                                          |
| Селективность                                    | 44,2%                                           | 42%                          | 52%                                                           |
| Конверсия этанола,                               | 42%                                             | 40%                          | 42%                                                           |
| Выход дивинила на разложенный спирт от теории    | 75%                                             | 71,6%                        | 88%                                                           |
| Выход дивинила на пропущенный спирт              | 18,5%                                           | 17%                          | 21,8%                                                         |
| Расход спирта на тонну дивинила,                 | 2,27т                                           | 2,40т                        | 1,92 т                                                        |
| Непрерывность процесса                           | С периодической регенерацией                    | С периодической регенерацией | Без регенерации катализатора                                  |

ности и увеличение селективности от 75 до 85%.

Рассмотренные индукционно-каталитические процессы являются модельными и свидетельствуют о широких возможностях использования химической индукции в гетерогенном катализе на реакциях подобного класса.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Князева Е.Н., Курдюмов С.П. Синергетика: Нелинейность времени и ландшафты коэволюции / Синергетика: от прошлого к будущему. – М.: ЛКИ, 2007. 272 с.
2. Клаузиус Р. Механическая теория тепла. // Второе начало термодинамики. – М.: Л., 1934.
3. Пригожин И., Стенгерс И. Порядок из хаоса. Новый диалог человека с природой. – М., 2001. С. 6–31; 275–276.
4. Гиббс Дж.В. Термодинамические работы / Пер. под ред. В.К.Семенченко. – М.: Л., 1950. С. 160.
5. Белоусов Б.П. Периодически действующая реакция и ее механизм // Сб. рефератов по радиационной медицине за 1958 год. – М.: Медгиз, 1959. С. 145–147.
6. Белоусов Б.П. Периодически действующая реакция и ее механизм // Автоволновые процессы в системах с диффузией: Сб. науч. тр. / Под ред. М.Т. Греховой; Горьк. гос. ун-т. – Горький, 1981. С. 176–186.
7. Жаботинский А.М. Периодический ход окисления малоновой кислоты в растворе (исследование кинетики реакции Белоусова) // Биофизика. 1964. Т. 9. С. 306–311.
8. Ferris R., I.Nijs T. Behaeghe and I.Impens. Elevated CO<sub>2</sub> and temperature have different effects on leaf anatomy of perennial ryegrass in spring and summer. Ann.Bot. 78: 1996, P. 489–497.
9. Третьяков В.Ф. Талышинский Р.М. Илолов А.М. Третьяков К.В. Нефтепереработка и нефтехимия. № 1. 2010, С. 35–40.
10. Нагиев Т.М. Химическое сопряжение. – М.: Наука, 1989. 216 с.
11. Замараев К. И. Химическая кинетика: Курс лекций: В 3 ч. Ч. 3. / Под ред. А.Г. Окунева; Новосиб. гос. ун-т. – Новосибирск, 2003. 90 с.

## COUPLING AND INITIATION OF CHEMICAL REACTIONS IN HETEROGENEOUS CATALYSIS

Ilolov A.M., Cand. Sci. (Chem.), Researcher

Budnyak A.D., Junior Researcher

A.V. Topchiev Institut of Petrochemical Synthesis (TIPS RAS) (29, Leninskiy prosp., 119991, Moscow, Russia). E-mail: ilolov@ips.ac.ru

Ezinkwo G.O., Bachelor

Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies (86, Vernadskogo prosp., 119571, Moscow, Russia).

### ABSTRACT

Effect of inducing (initiator – hydrogen peroxide) in the conversion of lower alcohols in heterogeneous catalytic reactions is investigated. Count the thermodynamics and kinetics of the process. The basic functions of action initiator under the reaction conditions are determined. Showing new prospects for the use of hydrogen peroxide in heterogeneous catalysis.

**Keywords:** catalysis, induction, methanol, ethanol, formaldehyde, divinyl

## REFERENCES

1. Knyazeva E.N., Kudryumov S.P. *Sinergetika: Neleneyanost' vremeni i landshafty koevolutsii. Sinergetika: ot proshlogo k budushchemu* [Synergetics: The non-linearity of time and landscapes coevolution. Synergetics: from past to future]. LKI Publ., 2007. 272 p.
2. Klauzius P. *Mekhanicheskaya teoriya tepla. Kn.: Vtoroe nachalo termodinamiki* [The mechanical theory of heat. – In the book.: The second law of thermodynamics]. L. Publ., 1934.
3. Ilya Prigogine., Isabelle Stengers., *Order out of chaos man's new dialogue with nature* Heinemann. London. 1984. (Russ. ed.: Arshipova V.I., Klimontovich Yu.L., Sachkova Yu.V., *Poryadok iz hausa dialog cheloveka s prirodoy*. Progress Publ., 1986. 432 p.
4. Gibbs Dzh.V. *Thermodynamic work*. Russ.ed.: V.K.Semechenko L. Publ., 1950. 160 p.
5. Belousov B.P. "Periodichesky deystvuyushchaya reaktsiya i ee mekhanizm' v sbornike referatov po radiatsionnoy meditsine za 1958 god" [Batch reaction and its mechanism in the collection of abstracts on radiation medicine in 1958] Medgiz Publ., 1959. pp. 145–147.
6. Belousov B.P., "Periodichesky deystvuyushchaya reaktsiya i ee mekhanizm' v sbornikere." *Avtovolnovnye protsessy v sistemach s diffuziey* ["Batch reaction and its mechanism," in Proc. of the Gorkiy university «Autowave processes in systems with diffusion»], 1981, pp. 176–186.
7. Zabolotskiy A.M. "Periodicheskiy hod oksleniya malonovoy kisloty v rastvore (issledovanie kinetiki reaktsii Belousova)" ["Periodic progress of oxidation of malonic acid in solution (the study of reaction kinetics Belousov)"] Biofizika Publ., 1964. vol. 2. pp. 306–311.
8. Ferris R., I. Nijs T. Behaeghe and I. Impens. Elevated CO<sub>2</sub> and temperature have different effects on leaf anatomy of perennial ryegrass in spring and summer. *Ann.Bot.* 78: 1996, C. 489–497.
9. Ttet'yakov V.F., Talychinnskiy R.M., Ilolov A.M., Tret'yakov K.V., "Neftepererabotka i neftechimiya" ["Refining and Petrochemicals"] 2010. No 1. pp. 35–40.
10. Nagiev T.M. *Khimicheskoe sopryazhenie* [The chemical conjugation] nauka Publ., 1989. p. 216.
11. Zamaraev K.I. *Khimicheskaya kinetika: kurs lektsiy: v 3 ch.* [Chemical kinetics: Lectures: At 3 hours.] A.G. Okuneva. Novosib. GUN. 2003 vol. 3. p 90.



**Седьмая Нефтегазовая конференция**



[www.intecheco.ru](http://www.intecheco.ru)

**«ЭКОБЕЗОПАСНОСТЬ-2016»**

**г. Москва, 26 апреля 2016 г., ГК «ИЗМАЙЛОВО»**

26 апреля 2016 г. в ГК «ИЗМАЙЛОВО» (г. Москва) состоится Седьмая Нефтегазовая конференция «ЭКОБЕЗОПАСНОСТЬ-2016», посвященная экологической безопасности нефтегазовой отрасли, новейшим технологиям и оборудованию для сероочистки, газоочистки, водоочистки, переработки отходов, утилизации попутных нефтяных газов (ПНГ), комплексному решению различных экологических задач нефтяных и газовых месторождений, нефтехимических, газоперерабатывающих и нефтеперерабатывающих заводов.

[www.intecheco.ru](http://www.intecheco.ru) , т.: +7 (905) 567-8767, ф.: +7 (495) 737-7079, [admin@intecheco.ru](mailto:admin@intecheco.ru)

# О разрушении катализатора метанирования под воздействием водного раствора поташа

## I. Никель-алюминиевый катализатор НИАП-07-01 (НКМ-1)

**В.Н. ЕФРЕМОВ**, к.т.н., глав. спец.

**А.В. КАШИНСКАЯ**, инженер

**Б.И. ПОЛИВАНОВ**, нач. группы мониторинга

**Е.А. БОЕВСКАЯ**, вед. спец.

**Е.З. ГОЛОСМАН**, д.х.н. глав. науч. сотр.

Новомосковский институт азотной промышленности (ООО «НИАП-КАТАЛИЗАТОР»)  
(Россия, Тульская обл., 301660, г. Новомосковск, ул. Связи, д. 10).

E-mail: evgolesman@yandex.ru

Приведены результаты исследований воздействия водного раствора поташа, являющегося абсорбентом диоксида углерода, на физико-химические и физико-механические характеристики никель-алюминиевого катализатора НИАП-07-01 (НКМ-1) гидрирования оксидов углерода (метанирования). Установлено, что результатом этого взаимодействия является образование карбоалюмината калия, ответственного за разрушение катализатора. Показано, что промывка горячим конденсатом катализатора, обработанного поташом, или его продувка влажным насыщенным паром не приводит к восстановлению его свойств. Установлено, что наиболее оптимальным вариантом является выгрузка под азотной средой части лобового слоя отработанного катализатора.

**Ключевые слова:** никелевый катализатор, метанирование, гидрирование, оксиды углерода, раствор, поташ, дезактивация, прочность.

### Введение

Мировой опыт эксплуатации промышленных катализаторов, применяющихся в различных процессах химической, нефтехимической металлургической и других отраслей, а также имеющиеся в литературе данные [1, 2] и наши многолетние наблюдения [3–6] за работой в промышленных условиях катализаторов, разработанных в «НИАП-КАТАЛИЗАТОР», позволили во многом оценить причины их дезактивации. Дезактивация [7] катализаторов метанирования может происходить, например, вследствие:

1) необратимого отравления, связанного со взаимодействием активного компонента с каталитическими ядами (сернистые соединения, хлориды и т.д.), присутствующими в реакционной среде;

2) термического воздействия – рекристаллизация, спекание, взаимодействие активного компонента с носителем (например, образование  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  шпинели);

3) уноса активного компонента за счет образования летучих соединений

(например, образование карбонила никеля);

4) зауглероживания;

5) загрязнения поверхности механическими примесями.

Структурные изменения промышленных катализаторов, которые представляют собой пористые высокодисперсные тела, ускоряются, если в них происходят фазовые превращения при воздействии реакционной среды.

Среди наиболее масштабно применяющихся катализаторов можно отметить никелевые контакты гидрирования оксидов углерода (метанирование). Загрузка, например, этих катализаторов в один метанатор агрегата синтеза аммиака составляет 46 т, а на предприятиях нефтехимии – 3–15 т. В течение длительного времени в СССР, РФ и СНГ основными катализаторами, применяющимися в процессе метанирования, являются, разработанные в «НИАП-КАТАЛИЗАТОР» никель-алюминиевый катализатор марки НИАП-07-01 (НКМ-1), никель-цемент-

содержащий – НИАП-07-02, НИАП-07-03 (НКМ-4А) и никель-алюмохромовый ТО-2М. Катализаторы изготавливаются по ТУ 2178-003-00209510-2006 каталитическим производством «НИАП-КАТАЛИЗАТОР» и до недавнего времени выпускались также Дорогобужской каталитической фабрикой и северо-донецким каталитическим производством. Эти катализаторы, произведенные в «НИАП-КАТАЛИЗАТОР», при соблюдении регламентных режимов эксплуатации работают по 15–16 лет, а на двух химкомбинатах (Невинномысском и Гродненском) срок их службы составил 22–24 года.

Значительное место в причинах сокращения срока службы промышленных катализаторов занимает разрушение катализаторов. Причины их разрушения связаны, конечно, как с качеством изготовления катализаторов, так и с условиями эксплуатации, воздействия на них реакционной среды, нарушением регламентных технологических режимов, например аварийными остановками, контактом восстановленных катализаторов без их пассивации с кислородосодержащей газовой средой. Часто причиной разрушения катализаторов является неконтролируемый процесс активации катализаторов.

Последствием нарушений, приводящих к разрушению катализаторов, сопровождающемуся как уносом каталитической пыли, так и повышением газодинамического динамического сопротивления каталитического реактора, является неизбежная остановка, связанная с его перегрузкой новым катализатором. Поэтому остановка, например, агрегата синтеза аммиака из-за разрушения катализатора только в одном метанаторе является весьма затратной проблемой, связанной с недовыработкой аммиака, а также с заменой достаточно дорогого катализатора гидрирования оксидов угле-

Таблица 1

**Механическая прочность и фазовый состав катализатора НИАП-07-01 (НКМ-1) после соответствующих обработок**

| Наименование образца                                                    | Механическая прочность, МПа (по образующей) | Фазовый состав                                                              |
|-------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------|
| Исходный                                                                | 4,3                                         | NiO, $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , графит                      |
| Кипячение в дистиллированной воде (2,5 ч), сушка 120 °С, $\tau$ = 2,0 ч | 3,8                                         | NiO, $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , графит                      |
| Продувка паром $\tau$ = 5 ч                                             | 3,9                                         | NiO, $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , графит                      |
| Кипячение в 25%-м водном растворе поташа, $\tau$ = 0,5 ч                | Разрушился                                  | NiO, $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , карбоалюминат калия, графит |

рода и сопутствующими затратами на остановку и пуск агрегата.

В настоящем сообщении приведены результаты исследований по малоизученной проблеме разрушения катализаторов, связанных с воздействием на них абсорбентов, применяющихся для поглощения диоксида углерода из конвертированного газа. Во всех производствах синтетического аммиака широко применяется очистка конвертированного газа от CO<sub>2</sub>, концентрация которого в нем близка к 18,0 об. %. Этот процесс происходит в абсорберах с помощью таких поглотителей, как водный раствор моноэтаноламина (МЭА) и водные модифицированные растворы поташа [8, 9.] В последние годы на ряде агрегатов синтеза аммиака применяется модифицированный водный раствор метилдиэтиламина (МДЭА) [10].

В нашей работе [3] приводился пример, когда в Черкасском ПО «Азот» в результате нарушения технологического режима был зафиксирован переброс раствора моноэтаноламина в количестве ~400 л на катализатор НКМ-4А (НИАП-07-02), находящегося в метанаторе агрегата синтеза аммиака. В соответствии с режимом, разработанным совместно с производителями, после слива раствора и просушки катализатора его активность осталась на первоначальном уровне, а пробег в два раза превысил срок, гарантированный техническими условиями.

Гораздо более серьезное воздействие на механическую прочность и срок службы катализатора метанирования оказывает водный раствор поташа, применяющийся для удаления диоксида углерода из синтез-газа. Так, на одном из предприятий из-за нарушения технологического режима водный раствор поташа в течение длительного времени попадал в метанатор, загруженный катализатором

НИАП-07-01 (НКМ-1). Фиксировалось постоянное постепенное увеличение газодинамического сопротивления метанатора по сравнению с его регламентным значением.

Обсуждались различные варианты причин разрушения катализатора и возможности продления его работы.

По просьбе производства был проведен комплекс исследований, при котором свежий катализатор в лабораторных условиях подвергался максимально жесткому воздействию поташа.

**Экспериментальная часть**

В качестве объектов исследования были взяты оксидные никель-алюминиевый катализатор НИАП-07-01 (НКМ-1), эксплуатирующийся в промышленности, и рекомендуемый для внедрения высокоэффективный, имеющий пониженную температуру активации, никелевый цементсодержащий катализатор НИАП-07-07 (НКМ-7). Катализатор НИАП-07-01 (НКМ-1) изготавливается в виде цилиндрических таблеток диаметром 5,5±1,0 мм и высотой 4,5±0,5 мм. НИАП-07-07 (НКМ-7) выпускается как в таблетированном виде (таблетка, кольцо), так и в виде формованных экструдатов.

Рентгенографические исследования проводились на дифрактометре ДРОН-3М с CuK $\alpha$ -излучением и графитовым монохроматором. Идентификацию фаз, входящих в состав исследуемых объектов, осуществляли в соответствии с данными картотеки JCPDC. Комплексные термические исследования осуществляли с применением оптического дериватографа марки ОД-103 со скоростью подъема температуры 5 °С/мин.

Механическую прочность измеряли раздавливанием гранул с приложением нагрузки как на торец, так и на образующую. Общую пористость определяли пикнометрическим мето-

дом, насыпную плотность – методом свободного насыпания со стандартным уплотнением до достижения постоянного объема, общую удельную поверхность – методом БЭТ по низкотемпературной адсорбции азота.

**Обсуждение результатов**

Увеличение газодинамического сопротивления реактора при воздействии 25%-го водного раствора поташа на слой катализатора могло произойти вследствие разрушения части слоя катализатора или образования в лобовом слое катализатора плотной корки, состоящей из карбоната калия. Обсуждались различные варианты причин разрушения катализатора и возможности продления его работы. Был поставлен вопрос о способах удаления поташа из метанатора с целью снижения газодинамического сопротивления слоя катализатора. Обсуждалось три варианта: 1) промывка катализатора горячим конденсатом; 2) продувка реактора потоком влажного насыщенного пара; 3) выгрузка верхнего слоя катализатора в среде азота.

По просьбе производства был проведен комплекс исследований, при котором исходный катализатор в лабораторных условиях подвергался максимально жестким воздействиям реакционной среды.

Фазовый состав исходного образца катализатора НИАП-07-01 (НКМ-1), находящегося в оксидном состоянии, представлен оксидами никеля (NiO) и алюминия ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), а также графитом, который вводится в катализатор для улучшения таблетированности (рис. 1). Механическая прочность катализатора, измеренная с приложением нагрузки на образующую, составляет 4,3 МПа (табл. 1).

После определения этих характеристик катализатор подвергали:

1) кипячению в дистиллированной воде в течение 2,5 ч. с последующей сушкой при 120 °С.

2) продувке влажным насыщенным паром в течение  $\tau$  = 5 ч.,  $W$  = 28 000 ч<sup>-1</sup>,  $t$  = 180 °С;

3) кипячению в 25%-м водном растворе K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> в течение  $\tau$  = 0,5 ч.

4) пропитке (1–4-кратная) катализатора водным раствором поташа в течение 3 мин. с последующей сушкой при 120 °С.

Экспериментальные результаты, полученные при проведении этих исследований, приведены в табл. 1 и на рис. 1 и 2.

Можно отметить, что кипячение в дистиллированной воде и продувка

Рис. 1

**Фотографии катализатора НИАП-07-01 (НКМ-1):**

а) кипячение в 25%-м водном растворе поташа до полного выпаривания раствора ( $\tau = 0,5$  ч.) до промывки горячей дистиллированной водой;  
б) кипячение в 25%-м водном растворе поташа до полного выпаривания раствора ( $\tau = 0,5$  ч.), промыт горячей дистиллированной водой

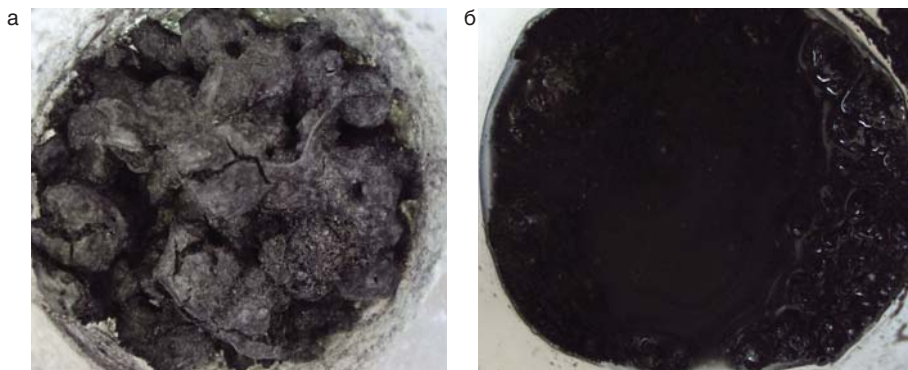


Рис. 2

**Диффрактограмма катализатора НИАП-07-01 (НКМ-1):**

1 – исходный; 2 – кипячение в 25%-м водном растворе поташа до полного выпаривания раствора ( $\tau = 0,5$  ч.), промыт горячей дистиллированной водой.  
Фазовый состав: ■ –  $\text{NiO}$ , ▲ –  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , ● – графит, ◆ – карбоалюминат калия

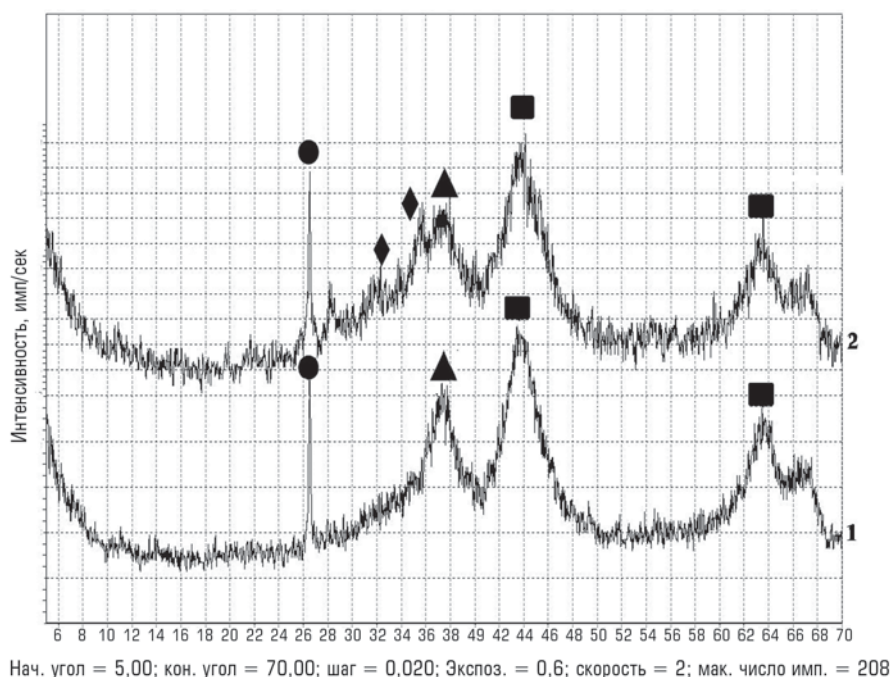


Таблица 2

**Условия обработки катализатора НИАП-07-01 (НКМ-1) и его характеристики**

| Наименование образца                                                          | Механическая прочность, МПа (по образующей) | $\text{K}_2\text{O}$ , масс. % | Фазовый состав                                                              |
|-------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------|--------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------|
| Пропитка 25%-м водным раствором поташа ( $\tau = 3$ мин.), сушка 120 °С – 1 ч |                                             |                                |                                                                             |
| Одна пропитка                                                                 | 3,0                                         |                                |                                                                             |
| Две пропитки                                                                  | 2,4                                         |                                |                                                                             |
| Три пропитки                                                                  | 2,4                                         |                                |                                                                             |
| Четыре пропитки                                                               | 2,4                                         | 10,5                           | $\text{NiO}$ , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , графит, карбоалюминат калия |
| Четыре пропитки и про-<br>дувка влажным насыщен-<br>ным паром 10 ч.           | 2,2                                         | 10,2                           | $\text{NiO}$ , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , графит, карбоалюминат калия |

паром не привели к изменению фазового состава катализатора. Произошло лишь небольшое снижение механической прочности. Осуществление данной операции привело лишь к незначительному снижению (~9,0%) величины механической прочности (табл. 1).

С целью моделирования наиболее жестких условий воздействия водного раствора поташа на катализатор метанирования исходный образец НИАП-07-01 (НКМ-1) был залит данным раствором и повергнут кипячению до его полного выпаривания. По истечении 0,5 ч. кипячения было обнаружено, что катализатор покрылся коркой белого цвета и имеет бесформенный вид. После обработки горячей водой катализатор полностью разрушился (рис. 1). Методом рентгенофазового анализа было обнаружено появление новой фазы карбоалюмината калия (рис. 2, табл. 1), которая образуется при взаимодействии водного раствора поташа с  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , являющегося носителем катализатора.

Таким образом, проведенные исследования показали, что воздействие водного раствора поташа оказывает негативное влияние на механическую прочность катализатора, приводя к его полному разрушению. В то же время промывка метанатора горячим паровым конденсатом, по всей видимости, позволит вымыть разрушенный порошкообразный катализатор.

На втором этапе исследований было проверено предположение, что при воздействии водного раствора поташа будут соблюдаться условия, близкие к режиму пропитки. С этой целью катализатор заливался водным раствором поташа и выдерживался в нем в течение 3 мин. Затем раствор сливался и катализатор сушился при 120 °С в течение 1 ч. Результаты исследований приведены в табл. 2.

Из приведенных в табл. 2 данных видно, что обработка катализатора его пропитыванием 25%-м водным раствором поташа приводит к снижению механической прочности до 3,0–2,4 МПа по сравнению с 4,3 МПа для исходного образца. За четыре пропитки в состав катализатора вошло 10,5 масс. % калия в пересчете на  $\text{K}_2\text{O}$ . В фазовом составе образца катализатора после четырех пропиток кроме основных фаз зафиксирована новая фаза карбоалюмината калия. Подтверждением этому является появление на кривой ДТА этого образца эндотермического эффекта с  $T_{\text{max}} = 325$  °С, относящегося к разложению этого соединения. По всей

видимости, появление этого соединения в фазовом составе катализатора после его обработки 25%-м водным раствором поташа и является причиной разрушения.

Образец после четырех пропиток раствором поташа был загружен в реактор и обработан потоком влажного насыщенного пара при температуре 180 °С в течение 10 ч. Результаты исследований механической прочности, фазового состава и содержания калия приведены в табл. 2. Можно отметить, что обработка влажным насыщенным паром практически не приводит к изменению фазового состава и механической прочности. Данные химического метода анализа показывают, что содержание калия в образце после паровой обработки даже при температуре 180 °С остается на прежнем уровне.

Для исследования воздействия на катализатор 25%-го водного раствора поташа катализатор подвергался также орошению через распылитель данным раствором, а затем сушился при 120 °С в течение 1 ч. Высушенный образец подвергался в течение 10 ч. паровой обработке в проточном режиме.

Химическим методом анализа в составе катализатора было обнаружено 4,5 масс. % калия в пересчете на  $K_2O$ . Кроме того, произошло снижение механической прочности с 4,3 МПа для исходного катализатора до 2,6 МПа даже после проведения однократного капельно-воздушного орошения водным раствором поташа. Кроме того, отмечено также некоторое уменьшение значений общей удельной поверхности со 190 м<sup>2</sup>/г до 150 м<sup>2</sup>/г и общей пористости с 45% до 40%. Изменения этих параметров косвенным образом подтверждают факт протекания процесса взаимодействия водного раствора поташа с катализатором, приводящее к его структурным изменениям.

Было обнаружено, что обработка этого катализатора в потоке влажного насыщенного пара даже в течение 10 ч не привела к снижению в нем содержания калия (4,3 масс. %) по сравнению с исходным образцом (4,5 масс. %). Фазовый состав при этом также не претерпевает изменений. Вместе с тем отмечается снижение механической прочности с 2,6 МПа у исходного образца, после однократного капельного орошения водным раствором  $K_2CO_3$  до 2,2 МПа у образца, подвергнутого паровой обработке.

Полученные данные свидетельствуют в пользу того, что продувка влажным насыщенным паром слоя катализатора, подвергнутого воздействию водного раствора поташа методами пропитки и орошения, не приведет к снижению газодинамического сопротивления метанатора.

На основании полученных данных и их обсуждения с производственниками было принято решение о перегрузке катализатора.

Исследования по воздействию водного раствора поташа на рекомендуемый для внедрения высокоэффективный, имеющий пониженную температуру активации никелевый цементосодержащий катализатор НИАП-07-07 (НКМ-7) будут представлены в следующем номере журнала.

### Заключение

Таким образом, полученные экспериментальные данные по воздействию 25%-го водного раствора поташа на свойства никель-алюминиевого катализатора НИАП-07-01 (НКМ-1) позволяют сделать следующие выводы:

1. При попадании в метанатор водного раствора поташа происходит его испарение с образованием карбоната калия, который образует на поверхности плотную корку и заполняет

поровой объем слоя катализатора. Наиболее глубокие и необратимые изменения в свойствах никель-алюминиевого катализатора НИАП-07-01 (НКМ-1) происходят в дальнейшем при промывке метанатора горячим конденсатом. В данном случае происходит образование водного раствора поташа, взаимодействие которого с катализатором способствует возникновению карбоалюмината калия, ответственного за потерю его механической прочности и полное разрушение.

2. Кратковременное воздействие водного раствора поташа, то есть в условиях, близких к режиму пропитки, приводит к снижению механической прочности, причиной которой является образование фазы карбоалюмината калия, количество которого эквивалентно содержанию 10,5 масс. %  $K_2O$ .

3. Воздействие водного раствора поташа на катализатор путем капельного орошения приводит к уменьшению механической прочности. Однако количество калия, которое при этом внедряется в структуру катализатора, незначительно (4,5 масс. %  $K_2O$ ).

4. Полученные данные свидетельствуют в пользу того, что продувка влажным насыщенным паром слоя катализатора, подвергнутого воздействию водного раствора поташа методами пропитки и орошения, практически не изменяет механическую прочность, но и не способствует выведению калия из катализатора, а следовательно, не приведет к снижению газодинамического сопротивления метанатора.

5. По-видимому, единственным способом реанимации работоспособности метанатора без пассивации катализатора является выгрузка лобового слоя, подвергнутого воздействию водного раствора поташа, под азотной средой.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Буянов Р.А. Закоксовывание катализаторов. – Новосибирск: Наука СО АН СССР, 1983. 207 с.
2. Ламберов А.А. Катализаторы нефтехимии. Теория и практика // Катализ в промышленности. 2015. Т. 15. № 3. С. 73–81.
3. Голосман Е.З., Якерсон В.И. Производство и эксплуатация промышленных цементосодержащих катализаторов. – Черкассы: НИИТЭХим. 1992. 434 с.
4. Голосман Е.З., Ефремов В.Н. Промышленные катализаторы гидрирования оксидов углерода // Катализ в промышленности. 2012. № 5. С. 36–55.
5. Голосман Е.З. Очистка технологических и выбросных газов с использованием промышленных цементосодержащих катализаторов // Химическая технология. 2000. № 12. С. 25–35.
6. Платонов О.И., Голосман Е.З., Ефремов В.Н., Мельников И.И. Особенности промышленной технологии каталитического разложения коксохимического аммиака // Химическая промышленность сегодня. 2005. № 10. С. 21–27.
7. Самахов А.А., Зайдман Н.М., Чижик М.Д., Буянов Р.А. Об изменении активности катализаторов в процессе эксплуатации. – Новосибирск: Наука. Сиб. отд., 1976. 108 с.
8. Справочник азотчика: Изд. 2-е / Под ред. Е.Я. Мельникова. – М.: Химия, 1986. 512 с.
9. Аммиак. Вопросы технологии / Под ред. Н.А. Янковского. – Горловка. ОАО «Концерн стирол», 2000. 497 с.
10. Лейтес И.Л., Аветисов А.К., Язвикова Н.В. и др. Исследование физико-химических свойств МДЭА-абсорбента для тонкой очистки синтез-газа от диоксида углерода в производстве аммиака // Химическая промышленность сегодня. 2003. № 1. С. 34–41.
11. Аветисов А.К., Кононов С.М., Соколов А.М. и др. Опыт модернизации отделения абсорбционной очистки агрегата синтеза аммиака АМ-70 на ОАО «Невинномысский азот» с заменой МЭА-раствора на МДЭА-абсорбент российского производства // Химическая промышленность сегодня. 2003. № 2. С. 22–24.

# ABOUT DESTRUCTION OF METHANATION CATALYST UNDER THE ACTION OF POTASSIUM CARBONATE WATER SOLUTION OF POTASH

## I. THE NICKEL-ALUMINIUM CATALYST NIAP- 07-01 (NKM- 1)

Efremov V.N., Cand. Sci. (Tech.), Chief Researcher

Kashinskaya A.V., Engineer

Polivanov B.I., Head of a Department

Boevskaya E.A., Leading Researcher

Golosman E.Z., Dr. Sci. (Chem.), Chief Researcher

Novomoskovsk Institute of the Nitrogen Industry (LLC «NIAP-KATALIZATOR») (10, Svyazy st., Novomoskovsk, 301660, Tula Region, Russia).

E-mail: evgolosman@yandex.ru

### ABSTRACT

The results of studies on the action of the potassium carbonate aqueous solution, used as the absorbent of carbon monoxide, on the physical, chemical and mechanical characteristics of the nickel-aluminum catalyst NIAP-07-01 (CCM-1) for hydrogenation of carbon oxides (methanation) are presented. It is found that the result of this action is the formation of potassium carboaluminate responsible for the destruction of the catalyst. It is shown that the washing with the hot condensate of the catalyst treated with potassium carbonate, or its blowdown with the wet saturated vapor, does not lead to the restoration of its properties. It was found that the best option is to upload the frontal layer of spent catalyst under the atmosphere of nitrogen.

**Keywords:** nickeliferous catalyst, methanation, hydrogenizing, oxides of carbon, solution, potash, decontamination, durability

### REFERENCES

1. Buyanov R.A. *Zakoksovyvanie katalizatorov* [Coking of catalysts]. Novosibirsk, Nauka SO SSSR Publ., 1983. 207 p.
2. Lamberov A.A. Catalysts of petrochemistry. Theory and practice. *Kataliz v promyshlennosti* [A catalysis is in industry], 2015, vol. 15, no. 3, pp. 73–81. (In Russian)
3. Golosman E.Z., Yakerson V.I. *Proizvodstvo i ekspluatatsiya promyshlennykh tsementsoderzhashchikh katalizatorov* [Production and exploitation of industrial cementcontaining catalysts]. Cherkasies, NIITEKHim Publ., 1992. 287-khp-92. 434 p.
4. Golosman E.Z., Efremov V.N. Industrial catalysts of hydrogenizing of oxides of carbon. *Kataliz v promyshlennosti* [A catalysis is in industry], 2012, no. 5, pp. 36–55. (In Russian)
5. Golosman E.Z. Leaning of technological and troop landings gases with the use of industrial cementcontaining catalysts. *Khimicheskaya tekhnologiya* [Chemical technology], 2000, no. 12, pp. 25–35. (In Russian)
6. Platonov O.I., Golosman E.Z., Efremov V.N., Mel'nikov I.I. Features of industrial technology of catalytic decomposition of cokechemical ammonia. *Khimicheskaya promyshlennost' segodnya* [Chemical industry today], 2005, no. 10, pp. 21–27. (In Russian).
7. Samakhov A.A., Zaydman N.M., Chizhik M.D., Buyanov R.A. *Ob izmenenii aktivnosti katalizatorov v protsesse ekspluatatsii* [About the change of activity of catalysts in the process of exploitation]. Novosibirsk, Nauka Publ., 1976. 108 p.
8. Mel'nikova E.YA. *Spravochnik azotchika* [Reference book of nitrogenium]. Edition 2. Moscow, Khimiya Publ., 1986. 512 p.
9. Yankovskiy N.A. *Ammiak. Voprosy tekhnologii* [Ammonia. Questions of technology]. Gorlovka, OAO "Kontsern sterol" Publ., 2000. 497 p.
10. Leytes I.L., Avetisov A.K., Yazvikova N.V., Suvorkin S.V., Baychtok YU.K., Deev K.N., Kosarev G.V. Research of physical and chemical properties of MDEA-absorbent for the thin cleaning of synthesis-gas from dioxide of carbon in the production of ammonia. *Khimicheskaya promyshlennost' segodnya* [Chemical industry today], 2003, no. 1, pp. 34–41. (In Russian).
11. Avetisov A.K., Kononov S.M., Sokolov A.M., Baychtok YU.K., Suvorkin S.V., Leytes I.L., Deripasov V.V., Sokolinskiy YU.A., Yazvikova N.V. Experience of modernisation of separation of the absorbing cleaning of aggregate of synthesis of ammonia of AM-70 on OJSC «Nevinnomyssk Azot» with substituting of MEA- solution by the MDEA-absorbent of the Russian production. *Khimicheskaya promyshlennost' segodnya* [Chemical industry today], 2003, no. 2, pp. 22–24. (In Russian).



# ООО «ФАСТ ИНЖИНИРИНГ» запустило установку получения синтез-газа из природного газа с использованием каталитических реакторов и теплообменных аппаратов нового поколения

В феврале 2015 г. произведен пуск разработанной ООО «ФАСТ ИНЖИНИРИНГ» (Москва) демонстрационной установки получения синтез-газа из природного (ПГ) или попутного нефтяного газа (ПНГ). Установка предназначена для получения синтез-газа паровой, паровоздушной или паровуглекислотной конверсией ПГ или ПНГ для дальнейшей его переработки в водород, аммиак, метанол или синтетические жидкие топлива (СЖТ). В состав установки входят блоки: очистки ПГ от соединений серы, подготовки питательной воды и генерации технологического водяного пара, каталитической конверсии природного газа, теплообменные аппараты для подогрева и охлаждения технологических и энергетических потоков, система поддержания заданной адиабатической температуры горения топлива на беспламенной каталитической горелке, а также пульт управления. Характерной особенностью созданной установки является то, что каталитические процессы проводятся в компактных каталитических реакторах конструкции «ФАСТ ИНЖИНИРИНГ»® на мелкозернистых катализаторах при заданных оптимальных температурных условиях. При проведении процесса конверсии температура теплоносителя, продуктов сгорания топлива превышала температуру реакционной среды, выходящей из зернистого слоя



катализатора, всего на 50–70 °С. При этом температура теплоносителя легко и стабильно поддерживалась на заданном уровне. В каталитические реакторы был загружен серийный катализатор, выпускаемый отечественными производителями. Подогрев и охлаждение технологических и энергетических потоков осуществлялись в теплообменных аппаратах конструкции «ФАСТ ИНЖИНИРИНГ»®. Проведенные испытания подтвердили высокую эффективность созданной технологии, возможность достижения

глубокой степени конверсии углеводородного сырья, работоспособность и надежность применяемого оборудования и систем управления.

Реализованная на установке технология получения синтез-газа позволяет сократить удельное потребление топлива примерно на 15–20% и снизить удельные капитальные затраты примерно в 2–5 раз в зависимости от мощности установки. Высокая надежность при эксплуатации установки обеспечивается за счет поддержания заданной, не более 1000–1050 °С адиабатической температуры горения топлива, что одновременно практически исключает выброс вредных веществ в окружающую среду с отходящими дымовыми газами.

Созданные ООО «ФАСТ ИНЖИНИРИНГ» технология получения синтез-газа и оборудование для ее реализации не имеют аналогов в мировой практике и позволяют получить самый дешевый в мире синтез-газ для последующей переработки его в целевые продукты. Так при производстве СЖТ из синтез-газа, полученного по технологии ФАСТ ИНЖИНИРИНГ®, удельный расход ПГ для получения 1 т СЖТ составит не более 1700 нм<sup>3</sup> (по традиционным технологиям удельный расход ПГ составляет 2250–2300 нм<sup>3</sup> на 1 т СЖТ).





# Перечень статей, опубликованных в журнале «НефтеГазоХимия» в 2015 г.

## СТРАТЕГИЯ РАЗВИТИЯ

1. Соловьянов А.А. Проблемы использования попутного нефтяного газа в России // НефтеГазоХимия, 2015. – № 1. – С. 12–16.

2. Каримова А.Р., Ипатов Е.А., Абдюшев Р.Р., Хамзин Ю.А., Давлетшин А.Р., Шириязданов Р.Р. Проблемы и перспективы переработки попутных нефтяных газов // НефтеГазоХимия, 2015. – № 1. – С. 17–21.

3. Брагинский О.Б. Стратегия развития мировой нефтегазохимической промышленности // НефтеГазоХимия, 2015. – № 2. – С. 10–15.

4. Мещерин И.В., Жагфаров Ф.Г., Лапидус А.Л., Карпов А.Б., Василенко В.Ю. Нефтегазохимия – ключ к освоению Арктики // НефтеГазоХимия, 2015. – № 2. – С. 16–20.

5. Шаров А.М. Нефтехимия Ирана. Пути российско-иранского взаимодействия: конкуренция или партнерство? // НефтеГазоХимия, 2015. – № 2. – С. 21–24.

6. Федорова Е.Б., Мельников В.Б. Перспективы развития малотоннажного производства сжиженного природного газа в России // НефтеГазоХимия, 2015. – № 3. – С. 44–51.

7. Вертягин С.А., Петраш З., Новак Л., Талышинский Р.М., Мовсумзаде Э.М. Экологические и экономические аспекты развития мембранных технологий в нефтехимии, пищевой промышленности и очистке сточных вод // НефтеГазоХимия, 2015. – № 3. – С. 52–59.

8. Яруллин Р.С. Перспективы развития нефтегазохимического комплекса Республики Татарстан // НефтеГазоХимия, 2015. – № 4. – С. 12–16.

## ИНТЕРВЬЮ

9. Интервью с исполнительным директором СИБУРа Михаилом Карисаловым // НефтеГазоХимия, 2015. – № 3. – С. 16–20.

## ГЛАВНАЯ ТЕМА

10. Рождение великана. К 20-летию СИБУРа // НефтеГазоХимия, 2015. – № 3. – С. 10–15.

## ГАЗОХИМИЯ XXI ВЕКА И ТЕОРИЯ РАЗВЕТВЛЕННО-ЦЕПНЫХ ПРОЦЕССОВ

11. Алдошин С.М., Арутюнов В.С., Савченко В.И., Седов И.В. Наследие Н.Н. Семенова и новое поколение газохимических процессов // НефтеГазоХимия, 2015. – № 3. – С. 60–67.

## ГАЗОВАЯ СЕРА: ПРОБЛЕМЫ И ПУТИ РЕШЕНИЯ

12. Голубева И.А. Проблемы производства и утилизации газовой серы в России, основные направления их решения // НефтеГазоХимия, 2015. – № 1. – С. 22–27.

13. Шкляр Р.Л., Мотин Н.В. Воздушная дегазация жидкой серы // НефтеГазоХимия, 2015. – № 2. – С. 25–28.

14. Голубева И.А., Морозкин Ф.С. Основные направления повышения эффективности процесса Клауса // НефтеГазоХимия, 2015. – № 3. – С. 77–84.

## ГАЗОВЫЕ ГИДРАТЫ КАК ЦЕННОЕ ХИМИЧЕСКОЕ СЫРЬЕ

16. Федорова А.Ф., Калачева Л.П. Состав и физико-химические свойства гидратов природных газов Иреляхского и Средневилюйского месторождений // НефтеГазоХимия, 2015. – № 3. – С. 85–88.

## ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ И ПРОДУКТЫ

17. Колбановский Ю.А., Буравцев Н.Н., Билера И.В., Росихин И.В. Конверсия биогаза в синтез-газ в реакторе с высокой теплонапряженностью // НефтеГазоХимия, 2015. – № 1. – С. 28–32.

18. Агагусейнова М.М., Байрамова З.Э. Разработка эффективного и экологически чистого метода окисления непредельных углеводородов // НефтеГазоХимия, 2015. – № 1. – С. 33–36.

19. Восмеригова Л.Н., Волынкина А.Н., Восмеригов А.В. Ароматизация этана и пропана на металлосодержащих цеолитах структурного типа ZSM-5 // НефтеГазоХимия, 2015. – № 1. – С. 37–42.

20. Розанов В.Н., Трегер Ю.А., Мурашова О.П., Силина И.С., Аверина Е.А. Сравнение технологий процессов получения низших олефинов из метана через промежуточный синтез и последующий пиролиз метанола или хлористого метила. I. Сравнение процессов получения метанола и хлористого метила // НефтеГазоХимия, 2015. – № 2. – С. 29–34.

21. Розанов В.Н., Трегер Ю.А., Дасаева Г.С., Соколова С.В. Сравнение технологий процессов получения низших олефинов из метана через промежуточный синтез и последующий пиролиз метанола или хлористого метила. II. Сравнение процессов получения низших олефинов из метанола или хлористого метила // НефтеГазоХимия, 2015. – № 3. – С. 69–73.

22. Данилов А.М. О возможностях обеспечения производства топлив отечественными присадками // НефтеГазоХимия, 2015. – № 3. – С. 74–76.

23. Вертягин С.А., Бородин А.В., Мовсумзаде Э.М. Вторая ступень переработки нефтяного промыслового газа // НефтеГазоХимия, 2015. – № 4. – С. 17–21.

24. Странска Э., Недела Д., Крживчик Я., Вейнертова К. Производство полимерных композитов и влияние производственных факторов на конечные свойства композитных частиц // НефтеГазоХимия, 2015. – № 4. – С. 22–27.

25. Морозова Я. Мембранный инновационный центр (MIC). Ваш партнер для промышленных исследований и инноваций // НефтеГазоХимия, 2015. – № 4. – С. 28–30.

26. Козлов А.М., Карпов А.Б., Федорова Е.Б., Жагфаров Ф.Г. Определение энергии –важный фактор при реализации природного газа // НефтеГазоХимия, 2015. – № 4. – С. 31–34.

27. Усачев М.Н., Ефимова Ю.А., Зайцев Н.К. Определение неорганических примесей методом масс –спектрометрии высокого разрешения с индуктивно связанной плазмой в образцах триэтиленгликоля после осушки природного газа // НефтеГазоХимия, 2015. – № 4. – С. 35–39.



28. Захарченко М.В., Люшин М.М., Осипов А.В. Геохимическая характеристика нефтей Оренбургской области по углеводородам-биомаркерам // НефтеГазоХимия, 2015. – № 4. – С. 40–44.

29. Каримов Э.Х., Каримов О.Х. Дегидрирование с промежуточным окислением образующегося водорода // НефтеГазоХимия, 2015. – № 4. – С. 45–48.

#### КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

30. Усачев Н.Я., Беланова Е.П., Казаков А.В., Харламов В.В., Калинин В.В., Канаев С.А., Старостина Т.С. Термические и структурные свойства систем Cu-Сe-Mn-O-катализаторов окисления монооксида углерода в избытке водорода // НефтеГазоХимия, 2015. – № 2. – С. 35–38.

31. Голосман Е.З., Ефремов В.Н., Кашинская А.В. Промышленные катализаторы метанирования для предприятий нефтепереработки, нефтехимии и химической промышленности // НефтеГазоХимия, 2015. – № 2. – С. 39–43.

32. Мурадова П.А., Зульфугарова С.М., Шакунова Н.В., Литвишков Ю.Н., Третьяков В.Ф., Талышинский Р.М. Кислотные свойства поверхности армированных алюминием алюмооксидных носителей, сформированных в поле СВЧ // НефтеГазоХимия, 2015. – № 4. – С. 52–55.

33. Илолов А.М., Будняк А.Д., Эзинкво Г.О. Сопряжение и инициирование химических реакций в гетерогенном катализе СВЧ // НефтеГазоХимия, 2015. – № 4. – С. 56–61.

34. Ефремов В.Н., Кашинская А.В., Поливанов Б.И., Боевская Е.А., Голосман Е.З. О разрушении катализатора метанирования под воздействием абсорбента водного раствора поташа. I. Никель-алюминиевый катализатор НИАП-07-01 (НКМ-1) // НефтеГазоХимия, 2015. – № 4. – С. 62–66.

#### ЗАЩИТА ЭКОСИСТЕМ И УТИЛИЗАЦИЯ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ

35. Бабаев Э.Р., Мовсумзаде Э.М. Биологическая утилизация тяжелых металлов // НефтеГазоХимия, 2015. – № 4. – С. 49–51.

#### ТЕХНОЛОГИИ, ПРОЕКТЫ

36. Бабина А.А., Зотов Р.А., Казаков Р.А. Центр осушки УВС ООО «НИОСТ»: исследования российских и зарубежных цеолитных адсорбентов // НефтеГазоХимия, 2015. – № 3. – С. 21–27.

37. Аджиев А.Ю., Морева Н.П., Долинская Н.И. Концепция создания отечественной линии по производству сжиженного природного газа // НефтеГазоХимия, 2015. – № 3. – С. 28–33.

38. Аджиев А.Ю., Морева Н.П., Долинская Н.И. Отечественные цеолиты для глубокой осушки газа при производстве сжиженного природного газа // НефтеГазоХимия, 2015. – № 3. – С. 34–38.

39. Мегедь А.А., Аджиев А.Ю. Получение новой продукции из попутного нефтяного газа // НефтеГазоХимия, 2015. – № 3. – С. 39–43.

#### ИМПОРТОЗАМЕЩЕНИЕ

40. ВНИИ НП привлекло КАТАХИМ для работы над катализаторами нефтепереработки // НефтеГазоХимия, 2015. – № 2. – С. 64.

#### ЮБИЛЕЙНЫЕ ДАТЫ

41. День российской науки // НефтеГазоХимия, 2015. – № 1. – С. 43.

42. Московскому государственному университету имени М.В. Ломоносова – 260 лет! // НефтеГазоХимия, 2015. – № 1. – С. 44.

43. Флуоресценция: по ту сторону дифракционного барьера. Нобелевская премия по химии – 2014 // НефтеГазоХимия, 2015. – № 1. – С. 45–48.

44. 70 лет Победы! Колбановский Ю.А. Эпизоды военных лет // НефтеГазоХимия, 2015. – № 2. – С. 44–48.

45. Казанский национальный исследовательский технологический университет отмечает 125-летний юбилей // НефтеГазоХимия, 2015. – № 2. – С. 49–51.

46. Искать, добывать, перерабатывать. РГУ нефти газа им. И.М. Губкина – 85 лет // НефтеГазоХимия, 2015. – № 2. – С. 52–59.

47. Хаджиев... // НефтеГазоХимия, 2015. – № 2. – С. 49–51.

48. Ибрагимов... // НефтеГазоХимия, 2015. – № 2. – С. 49–51.

#### ОБЗОР ПАТЕНТНОЙ ИНФОРМАЦИИ

49. Зпатентовано в России. Краткие рефераты патентов, опубликованных в бюллетенях Федеральной службы по интеллектуальной собственности по теме «Нефтегазохимия» (Бюл. № 33 – 36, 2014) // НефтеГазоХимия, 2015. – № 1. – С. 49–53.

50. Зпатентовано в России. Краткие рефераты патентов, опубликованных в бюллетенях Федеральной службы по интеллектуальной собственности по теме «Нефтегазохимия» (Бюл. № 11, 13 – 34, 2014) // НефтеГазоХимия, 2014. – № 2. – С. 60–63.

#### ВЫСТАВКИ, КОНФЕРЕНЦИИ, РЕЙТИНГИ

51. Главные итоги Международной выставки химической промышленности и науки «Химия+ 2014» и II Международного химического форума «Стратегия развития: инвестиции в будущее» // НефтеГазоХимия, 2015. – № 1. – С. 54–55.

52. Бизнес-конференция «РосИранНефтеХим-2015». Россия–Иран. Сотрудничество в области полимеров, химии, нефтепереработки, нефтедобычи и технологий // НефтеГазоХимия, 2015. – № 1. – С. 56.

53. Здравый смысл. Рейтинг экологической ответственности нефтегазовых компаний Российской Федерации // НефтеГазоХимия, 2015. – № 1. – С. 57–58.

54. Интеграция вузов и институтов РАН. Открытие учебной кафедры Казанского национального исследовательского технологического университета на базе ВНИИ НП // НефтеГазоХимия, 2015. – № 1. – С. 59–60.

# Запатентовано в России

*Краткие рефераты патентов, опубликованных в бюллетенях Федеральной службы по интеллектуальной собственности по теме «Нефтегазохимия»  
(Бюл. № 32–34, 2014, № 1–3 2015)*

## **УСТАНОВКА И СПОСОБ ДЛЯ ИЗОМЕРИЗАЦИИ ПОТОКА УГЛЕВОДОРОДОВ (PLANT AND METHOD FOR ISOMERISATION OF HYDROCARBON FLOW)**

Пат. 2 534 984 РФ, МПК C07C 5/22, C07C 9/12, B01J 38/04 (2006.01). Патентообладатель(и): ЮОП ЛПК (US). Автор(ы): ШЕКТЕРЛ Дэвид Дж. (US), ГАРНИ Брайан С. (US), ДАГЛИО Джойслин К. (US), ШОЛИ Джеймс М. (US). Оpubл. 10.12.2014 г. Бюл. № 34.

Изобретение относится к установке для изомеризации потока углеводородов, богатого углеводородом C<sub>4</sub> и/или, по меньшей мере, одним из углеводородов C<sub>5</sub> и C<sub>6</sub>. Установка содержит: первый осушитель и второй осушитель, приспособленные для приема текучей среды, содержащей, по меньшей мере, один реагент, при этом указанный первый осушитель выполнен с возможностью функционирования в первом режиме для осушки текучей среды, содержащей, по меньшей мере, один реагент, и второй осушитель выполнен с возможностью функционирования во втором режиме в условиях регенерации с помощью регенерирующего агента; осушителем для приема текучей среды, содержащей, по меньшей мере, один реагент, и со вторым осушителем для приема регенерирующего агента, при этом регенерирующий агент проходит через сужающее устройство для текучей среды для регулирования расхода регенерирующего агента, поступающего в реакционную зону; первый трубопровод для подачи текучей среды, содержащей жидкость, богатую углеводородом C<sub>4</sub> и/или богатую, по меньшей мере, одним из углеводородов C<sub>5</sub> и C<sub>6</sub>, из первого осушителя в реакционную зону; и второй трубопровод для сообщения второго осушителя с реакционной зоной, при этом сужающее устройство для текучей среды содержит ограничительное отверстие или регулирующий клапан, соединенный, по меньшей мере, с одним из первого и второго трубопроводов. Также изобретение относится к способу регенерации осушителя. Использование настоящего изобретения позволяет уменьшить нежелательные последствия регенерации осушителя газа для того, чтобы предотвратить нарушения функционирования размещенных ниже по потоку технологических аппаратов.

## **УСТРОЙСТВО ГЕНЕРАТОРА СИНТЕЗ-ГАЗА (SYNTHETIC GAS GENERATING ASSEMBLY)**

Пат. 2 535 121 РФ, МПК B01J 7/00, C01B 3/34 (2006.01). Патентообладатель(и): Общество с ограниченной ответственностью «ВТР» (RU). Автор(ы): Филимонов Ю.Н. (RU), Анискевич Ю.В. (RU), Красник В.В. (RU), Загашвили Ю.В. (RU). Оpubл. 10.12.2014 г. Бюл. № 34.

Изобретение относится к устройству переработки газового углеводородного сырья для получения синтез-газа. Устройство содержит узел подвода исходных компонентов – окислителя и углеводородного газа, узел охладителя, смеситель образования реакционной смеси, камеру горения в виде цилиндрического канала, корпус которой имеет охлаждающий тракт, дополнительные стенки-перегородки с охлаждающим внутренним проходным трактом, связанным с охлаждающим трактом корпуса камеры. Узел подвода исходных компонентов имеет емкость для смешения воздуха с кислородом и водяным паром, смеситель образования реакционной смеси размещен в узле подвода исходных компонентов и соединен с камерой горения через теплообменник, связанный с узлом вывода целевого продукта, а узел охлаждения состоит из компрессора и линии подвода исходного углеводородного газа к охлаждающему тракту. Обеспечивается повышение качества целевого продукта при одновременном снижении физических параметров генератора.

## **СПОСОБ УДАЛЕНИЯ СУЛЬФОНОВ ИЗ УГЛЕВОДОРОДНОГО ТОПЛИВА (REMOVAL METHOD OF SULPHONES FROM HYDROCARBON FUEL)**

Пат. 2 535 212 РФ, МПК C10G 67/10, C10G 19/02 (2006.01). Патентообладатель(и): МЕРИЧЕМ КОМПАНИ (US). Автор(ы): ЧЖАН Тецзюнь (US), АНАНД Ничикета (US), ХУБЕР Теодор Сидней (US). Оpubл. 10.12.2014 г. Бюл. № 34.

Изобретение относится к одностадийному способу обработки углеводородов, содержащих сульфоны, в одном реакторе, изготовленном из сплава никеля. Способ включает контактирование потока углеводородов, содержащих сульфоны, с водным раствором гидроксида щелочного металла, выбранного из группы, состоящей из гидроксида натрия и гидроксида калия, в пелене из вертикально свисающих волокон, при температуре до 350 °C и при давлении до 170 атм, где углеводороды гидроксида щелочного металла реагируют с отщеплением атома серы от молекулы сульфона с образованием водной фазы, обогащенной сульфитами, и углеводородной фазы, содержащей менее 10 м. д. общей серы, при этом волокна состоят из материала, не загрязняющего реактор, и смачиваются одной из двух несмешивающихся жидкостей. Технический результат – удаление серы из потока углеводородного топлива без разрушения всей структуры молекулы сульфона.

## **СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКООКТАНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ СМЕСЕЙ (METHOD OF OBTAINING HIGH-OCTANE HYDROCARBON MIXTURES)**

Пат. 2 538 089 РФ, МПК C10G 50/00, C07C 2/08, C07C 11/02. 2006.01). Патентообладатель(и): Открытое акционерное общество «Газпромнефть-Московский НПЗ» (ОАО «Газпромнефть-МНПЗ») (RU). Автор(ы): Чуркин В.Н. (RU), Карпов И.П. (RU). Оpubл. 10.01.2015 г. Бюл. № 1.

Изобретение относится к способу получения высокооктановых углеводородных смесей, содержащих димеры нормальных бутиленов, из углеводородных смесей, содержащих нормальные бутилены, при повышенной температуре и давлении, обеспечивающем протекание процесса в жидкой фазе, в присутствии мелкозернистого термостойкого сульфокатионита в две стадии с последующей ректификацией непрореагировавших углеводородов из реакционной смеси от продуктов реакции. При этом используют исходную углеводородную смесь, содержащую от 2 до 10 мас.% изобутилена и на первой стадии при температуре от 70 °С до 100 °С осуществляют преимущественно реакции косвенного алкилирования нормальных бутиленов изобутиленом с суммарной конверсией бутиленов не менее 25%, в том числе с конверсией изобутилена не менее 99%, а на второй стадии при температуре от 90 °С до 120 °С осуществляют реакцию димеризации оставшихся нормальных бутиленов. Настоящий способ позволяет повысить эффективность процесса за счет более высокой конверсии и селективности, уменьшить кратность ректификации продуктов реакции от непрореагировавших углеводородов, уменьшить объем реакторов и количество загружаемого в них катализатора.

#### **УСТРОЙСТВО И СПОСОБ ИЗОМЕРИЗАЦИИ ПОТОКА УГЛЕВОДОРОДОВ (DEVICE AND METHOD FOR ISOMERISATION OF FLOW OF HYDROCARBONS)**

Пат. 2 539 586 РФ, МПК C07C 5/22, C10G 25/12, B01J 20/34 (2006.01). Патентообладатель(и): ЮОП ЛЛК (US). Автор(ы): ГАРНИ Брайан С. (US), ДАГИО Джойслин К. (US), ДЕТРИК Курт А. (US), ШЕКТЕРЛ Дэвид Дж. (US). КРУПЧАК Джон М. (US), МЕЗЕРА Эндрю Д. (US), БЕККИ Дуглас А. (US). Оpubл. 20.01.2015 г. Бюл. № 2.

Изобретение относится к способу удаления использованного регенеранта из регенерированного сушильного аппарата в системе для изомеризации потока углеводородов, богатого углеводородами C<sub>4</sub> и/или богатого по меньшей мере одним из углеводородов C<sub>5</sub> и C<sub>6</sub>. При этом указанный способ включает: а) использование по меньшей мере одного вентиля и по меньшей мере одного из регулировочного вентиля и ограничительного отверстия для вытеснения использованного регенеранта из вновь регенерированного сушильного аппарата в виде восходящего потока к устройству низкого давления до тех пор, пока давление во вновь регенерированном сушильном аппарате не достигнет величины от 14 кПа изб. до 69 кПа изб. (2–10 фунтов на кв. дюйм), при этом использованный регенерант выбран из группы, состоящей из изомеризованного C<sub>4</sub> углеводородного продукта, изомеризованного C<sub>5</sub>–C<sub>6</sub> углеводородного продукта, и газа; б) вытеснение использованного регенеранта из по меньшей мере части перепускного трубопровода, расположенного между указанным вновь регенерированным сушильным аппаратом и вторым сушильным аппаратом, с использованием по меньшей мере одного вентиля и по меньшей мере одного из указанного регулировочного вентиля и указанного ограничивающего отверстия; и с) функционирование как указанного вновь регенерированного сушильного аппарата, так и указанного второго сушильного аппарата в последовательном режиме в течение промежутка времени. Также изобретение относится к устройству. Использование настоящего изобретения позволяет снизить степень воздействия газового сушильного аппарата на расположенные далее по ходу потока емкости.

#### **СПОСОБ ГИДРОФОБИЗАЦИИ ОКИСЛЕННОГО ИЗОТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА (METHOD FOR HYDROPHOBISATION OF OXIDISED ISOTACTIC POLYPROPYLENE)**

Пат. 2 539 592 РФ, МПК C08F 255/02, C08F 8/24, C08F 6/12, C08F 7/12 (2006.01). Патентообладатель(и): Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Волгоградский государственный технический университет» (ВолгГТУ) (RU). Автор(ы): Рахимов Н.А. (RU), Авилова В.С. (RU), Рахимов А.И. (RU), Петросян Э.В. (RU), Марышев А.Ю. (RU). Оpubл. 20.01.2015 г. Бюл. № 2.

Изобретение относится к области модификации полимеров, в частности полифторалкилированию окисленного полипропилена, который может быть использован в производстве кабеля, прокладки труб по дну водоема. Описан способ гидрофобизации окисленного изотактического полипропилена. Способ основан на модификации путем введения в структурные элементы полимерной цепи фторсодержащих фрагментов с помощью фторированного реагента в среде растворителя. Затем модифицированный полимер выделяют и сушат. Модификацию суспендированного окисленного изотактического полипропилена проводят с помощью октафторпентилхлорсульфата в присутствии катализатора диметилформамида в среде хлороформа. Технический результат – получение полимерного материала с улучшенными гидрофобными свойствами.

#### **ГИДРОПИРОЛИЗ БИОМАССЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОКАЧЕСТВЕННЫХ ЖИДКИХ ТОПЛИВ (BIOMASS HYDROLYSIS FOR OBTAINING HIGH-QUALITY LIQUID FUELS)**

Пат. 2 539 598 РФ, МПК C07C 1/00, C10G 1/00 (2006.01). Патентообладатель(и): ГЭЗ ТЕКНОЛОДЖИ ИНСТИТЮТ (US). Автор(ы): МАРКЕР Терри Л. (US), ФЕЛИКС Ларри Дж. (US), ЛИНК Мартин Б. (US). Оpubл. 20.01.2015 г. Бюл. № 2.

Изобретение относится к вариантам способа получения жидких продуктов из биомассы. При этом способ включает ступени: а) гидропиролиза биомассы в реакторной емкости гидропиролиза, содержащей молекулярный водород и катализатор деоксигенирования, для получения продукта на выходе реактора гидропиролиза, содержащего CO<sub>2</sub>, CO и C<sub>1</sub>–C<sub>3</sub> газ, частично деоксигенированный продукт гидропиролиза и древесный уголь, б) удаления упомянутого древесного угля из упомянутого частично деоксигенированного продукта гидропиролиза, в) гидроконверсии упомянутого частично деоксигенированного продукта гидропиролиза в реакторной емкости гидроконверсии при использовании катализатора гидроконверсии в присутствии CO<sub>2</sub>, CO и C<sub>1</sub>–C<sub>3</sub> газа, генерированных на ступени а), для получения по существу полностью деоксигенированной углеводородной жидкости и газовой смеси, содержащей CO, CO<sub>2</sub> и легкие углеводородные газы (C<sub>1</sub>–C<sub>3</sub>), д) парового риформинга, по меньшей мере, части упомянутой газовой смеси для получения молекулярного водорода риформинга и е) введения упомянутого молекулярного водорода риформинга в упомянутую реакторную емкость для гидропиролиза упомянутой биомассы. Причем ступени а) и в) функционируют в условиях, в которых приблизительно 30–70% кислорода в упомянутой биомассе превращаются в H<sub>2</sub>O и приблизительно 30–70% упомянутого кислорода превращаются в CO и CO<sub>2</sub>. Способ позволяет максимизировать выход при одновременном сохранении высокой степени удаления кислорода.

# Требования к статьям, представляемым для публикации в журнале «НефтеГазоХимия»

1. **Текстовая часть рукописи**, включая иллюстративный материал (таблицы, графики, схемы, фотографии) представляется в виде файла, подготовленного в редакторе Word. Шрифт – Times New Roman, 14 кегль; межстрочный интервал – полуторный. Страницы текста должны иметь сквозную нумерацию. Встречающиеся в тексте сокращения должны быть расшифрованы.

2. **Название статьи** должно быть дано на русском и английском языках.

3. К статье прикладываются все **сведения об авторах**: фамилия, имя, отчество (полностью), место работы или учебное заведение, должность, научные степень и звание, контактный телефон, почтовый адрес с указанием почтового индекса на русском и английском языках, e-mail.

4. К статье должны быть приложены **аннотация** на русском и английском языках (6–10 строк) и **ключевые слова**.

5. **Аннотация** (авторское резюме) должна отражать следующие аспекты статьи: предмет, тему, цель работы, результаты работы, область применения результатов, выводы. Аннотация призвана выполнять функцию независимого от статьи источника информации и должна быть: информативной (не содержать общих слов); содержательной (отражать основное содержание статьи и результаты исследований); компактной, но не менее 100–120 слов.

6. **Ключевые слова** (авторские ключевые слова) должны отражать основное содержание статьи, по возможности не повторять термины заглавия и аннотации, использовать термины из текста статьи, а также термины, определяющие предметную область и включающие другие важные понятия, которые позволят облегчить и расширить возможности нахождения статьи информационно – поисковой системой.

7. Все **формулы**, размещенные в статье, должны быть расшифрованы (иметь пояснения используемых в формуле символов).

8. **Размерность** всех величин, используемых в статье, должна соответствовать Международной системе единиц (СИ).

9. **Таблицы** должны иметь тематические заголовки, **рисунки** – названия. В тексте необходимы ссылки на таблицы и рисунки.

10. **Список литературы** должен содержать все цитируемые и упоминаемые в тексте работы в том порядке, в ка-

ком они упоминаются в тексте. При ссылке на изобретение необходимо указать авторов, название, номер охранного документа, год, номер и страницу Бюллетеня изобретений. Ссылки на работы, находящиеся в печати, не допускаются. Библиографическое описание дается в следующем порядке: фамилия и инициалы авторов, полное название работы, место издания, название издательства, год издания, количество страниц (для неперiodических изданий), для периодических – название журнала, год выпуска, том, интервал страниц. При ссылке на литературный источник в тексте приводится порядковый номер работы из списка литературы в квадратных скобках.

11. **Список литературы на английском языке — REFERENCES** — служит, в первую очередь, для отслеживания цитируемости авторов и журналов. Правильное описание используемых источников в списках литературы является залогом того, что цитируемая публикация будет учтена при оценке научной деятельности ее авторов. REFERENCES делается по правилам транслитерирования.

12. **Фотографии**, представленные в цифровом виде, должны иметь разрешение — не менее 300 dpi. Формат файла — \*.TIFF или \*.JPG (без сжатия).

13. **Графические материалы (графики, диаграммы, блок-схемы)** должны быть представлены в виде отдельных файлов в оригинальных программах (не следует рисунки размещать в Word). Предпочтение отдается рисункам, выполненным в программе Adobe Illustrator (расширение \*.EPS или \*.AI).

14. Электронную версию статьи необходимо направить по электронной почте: tshkerina@yandex.ru или akademnauka@rambler.ru.

15. Плата со студентов и аспирантов за публикацию не взимается.

16. Редакция оставляет за собой право направлять представленные работы на рецензию ведущим ученым и специалистам.

17. Не рецензируются:

– статьи членов Российской академии наук, если член академии – единственный, или первый из авторов публикации;

– научные доклады, рекомендованные к публикации решениями форумов, конгрессов и отраслевых конференций;

– информационные, информационно-рекламные, презентационные статьи, сообщения и объявления.