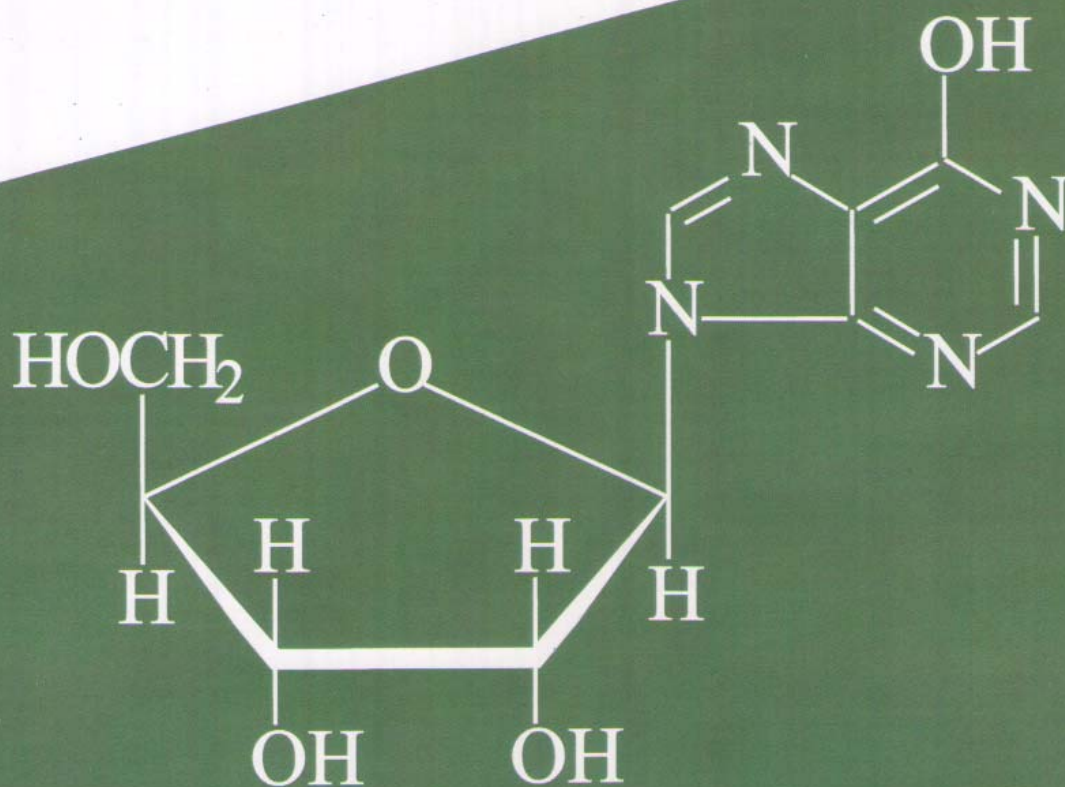




12+

ISSN 0869-8406

БАШКИРСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ



Том 30 № 1 2023

12+ БАШКИРСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Основан в 1993 г.

Выходит 4 раза в год

УЧРЕДИТЕЛИ: ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет»
ФГБОУ ВО «Уфимский университет науки и технологий»
ФГБОУ ВО «Башкирский государственный медицинский университет»
Министерства здравоохранения Российской Федерации

ИЗДАТЕЛЬ: ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет»

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР

ЗЛОТСКИЙ Семен Соломонович – член-корреспондент Академии наук Республики Башкортостан, доктор химических наук, профессор, зав. каф. общей, аналитической и прикладной химии Уфимского государственного нефтяного технического университета, г. Уфа

ЗАМЕСТИТЕЛИ ГЛАВНОГО РЕДАКТОРА

МОВСУМЗАДЕ Эльдар Мирсамедович – член-корреспондент Российской Академии образования, доктор химических наук, профессор Уфимского государственного нефтяного технического университета, г. Уфа

ДАМИНЕВ Рустем Рифович – доктор технических наук, профессор Уфимского государственного нефтяного технического университета, г. Уфа

РЕДКОЛЛЕГИЯ

НАТАЛИНИ Бенедетто – профессор Университета Перуджа, Италия

ИЛИШ Иштван – руководитель института фармацевтического анализа Университета Сегед, Венгрия

АББАСОВ Вагиф Магеррам оглы – академик Национальной Академии наук Азербайджана, доктор химических наук, профессор, директор Института нефтехимических процессов им. Ю.Г. Мамедалиева Национальной Академии наук Азербайджана, г.Баку

БЕЛЕЦКАЯ Ирина Петровна – академик РАН, доктор химических наук, профессор Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова, г. Москва

БЕРЛИН Александр Александрович – академик РАН, доктор химических наук, профессор Института химической физики РАН, г. Москва

СИНЯШИН Олег Герольдович – академик РАН, доктор химических наук, профессор, директор «Федерального исследовательского центра «Казанский научный центр РАН», г. Казань

ТОРОСЯН Гагик Оганесович – доктор химических наук, профессор Государственного инженерного университета Армении, г. Ереван

ЧУПАХИН Олег Николаевич – академик РАН, доктор химических наук, профессор Уральского федерального университета, г. Екатеринбург

АГАЕВ Акпер Али оглы – доктор химических наук, профессор Сумгаитского государственного университета, г. Сумгаит

ЮНУСОВ Марат Сабирович – академик РАН, доктор химических наук, профессор Уфимского института химии РАН, г. Уфа

ВАХИТОВА Юлия Венеровна – член-корреспондент РАН, доктор биологических наук, профессор Института биохимии и генетики РАН, г. Уфа

КОЙФМАН Оскар Иосифович – член-корреспондент РАН, доктор химических наук, профессор Ивановского государственного химико-технологического университета, г. Иваново

КУКУШКИН Вадим Юрьевич – член-корреспондент РАН, доктор химических наук, профессор Санкт-Петербургского государственного университета, г. Санкт-Петербург

АХМЕТОВ Арслан Фаритович – член-корреспондент Академии наук Республики Башкортостан, доктор технических наук, профессор Уфимского государственного нефтяного технического университета, г. Уфа

ВАЛИТОВ Раиль Бакирович – член-корреспондент Академии наук Республики Башкортостан, доктор технических наук, профессор Научно-исследовательского технологического института гербицидов и регуляторов роста растений с опытно-экспериментальным производством Академии наук Республики Башкортостан, г. Уфа

ЗОРИН Владимир Викторович – член-корреспондент Академии наук Республики Башкортостан, доктор химических наук, профессор Уфимского государственного нефтяного технического университета, г. Уфа

ВОСКРЕСЕНСКИЙ Леонид Геннадьевич – доктор химических наук, профессор Российского университета Дружбы народов, г. Москва

КАНТОР Евгений Абрамович – доктор химических наук, профессор Уфимского государственного нефтяного технического университета, г. Уфа

КАТАЕВ Валерий Алексеевич – доктор фармацевтических наук, профессор Башкирского государственного медицинского университета, г. Уфа

КОПЫЛОВ Александр Юрьевич – член-корреспондент Академии наук Республики Татарстан, профессор Казанского национального исследовательского технологического университета, г. Казань

ХАЛИУЛЛИН Феркат Адельзянович – доктор фармацевтических наук, профессор Башкирского государственного медицинского университета, г. Уфа

ГАБИТОВ Азат Исмагилович – доктор технических наук, профессор Уфимского государственного нефтяного технического университета, г. Уфа

РЕДАКЦИЯ

Зав. редакцией – доктор технических наук, профессор **Е. А. Удалова.**

Научный редактор – кандидат химических наук **О. С. Вострикова.**

Журнал зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций (Роскомнадзор), серия ПИ №ФС77-85037 от 31 марта 2023 г.

ISSN 0869-8406

Журнал распространяется по подписке.

Подписной индекс: Объединенный каталог «Почта России» **ПН057.** Свободная цена.

Журнал включен в Международную базу данных **Chemical Abstracts.**

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» ВАК РФ по следующим специальностям и отраслям науки: 1.4.1. Неорганическая химия (химические науки), 1.4.2. Аналитическая химия (химические науки), 1.4.3. Органическая химия (технические науки), 1.4.3. Органическая химия (химические науки), 1.4.9. Биоорганическая химия (химические науки), 1.4.12. Нефтехимия (технические науки), 1.4.12. Нефтехимия (химические науки), 2.6.10. Технология органических веществ (технические науки), 2.6.10. Технология органических веществ (химические науки), 2.6.12. Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ (технические науки), 2.6.13. Процессы и аппараты химических технологий (технические науки)

С 2008 года Журнал включен в Российский индекс научного цитирования (РИНЦ).

Сайт журнала: **www.bcj.rusoil.net.**

Электронная версия журнала доступна на сайте <http://www.elibrary.ru> и на сайте журнала.

Адрес редакции: 450064, г. Уфа, ул. Космонавтов, д. 1; каб. 536а; e-mail: reaktiv2003@mail.ru.

Адрес Издателя: 450064, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Космонавтов, д. 1.

Адрес типографии: 450064, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Космонавтов, д. 1, РИО УГНТУ.

Подписано в печать 31.03.2023. Дата выхода в свет 14.04.2023.

Формат 60x84 ¹/₈. Усл. печ. л. 16,6. Тираж 500 экз. Заказ №47.

Содержание

Академик Российской Академии наук
Белецкая Ирина Петровна
К Юбилею

Зорин Владимир Викторович
К 70-летию со дня рождения

Раздел 1.4.3.

Раскильдина Г. З., Борисова Ю. Г., Верещагин А. Н.,
Детушева Е. В., Султанова Р. М., Злотский С. С.
**Биологическая активность четвертичных
аммониевых солей, содержащих 1,3-диоксациклоалкановый
или *gem*-дихлорциклопропановый фрагмент**

Бабаев Э. Р.
**Биоцидные добавки против
сульфатредуцирующих бактерий**

Низаева Э. Р., Джумаев Ш. Ш.
Термическая перегруппировка арилаллиловых эфиров

Раздел 1.4.9.

Кадычагов П. Б., Овсянникова В. С.
**Исследование состава органических соединений
и микрофлоры в почвах вокруг
Томского нефтехимического комбината**

Раздел 1.4.1.

Шолидодов М. Р., Алтунина Л. К., Козлов В. В.,
Кувшинов В. А., Стасьева Л. А.
**Низкозастиывающая кислотная нефтewытесняющая
композиция на основе ПАВ и глубоких эвтектических
растворителей для Арктики**

Раздел 1.4.12.

Ахмедова А. Р., Серебренникова О. В.
Фенилалканы в морских нефтях Восточной Сибири

Керимова Ф. С., Мамедов М. К.,
Ибрагимова М. Д., Исмаилова Дж. Г.
**Синтез трициклических моно- и диэфиров
щавелевой кислоты**

Овсянникова В. С., Щербакoва А. Г.
**Влияние глубоких эвтектических растворителей
и композиций на их основе на пластовую микрофлору
и биodeградацию нефти**

Будаев Ж. Б., Коробицына Л. Л.,
Барбашин Я. Е., Восмериков А. В.
**Исследование физико-химических
и каталитических свойств Mo/ZSM-5 катализаторов
в процессе неокислительной конверсии метана**

Contents

5 On the anniversary of Academician I. P. Beletskaya

6 On the 70th anniversary of Professor V. V. Zorin

Органическая химия

7 Raskil'dina G. Z., Borisova Yu. G., Vereshchagin A. N.,
Detusheva E. V., Sultanova R. M., Zlotsky S. S.
**Biological Activity of Quaternary
Ammonium Salts Containing 1,3-Dioxacycloalkane
or *gem*-Dichlorocyclopropane Fragment**

13 Babayev E. R.
**Biocidal Additives Against
Sulfate-Reducing Bacteria**

23 Nizaeva E. R., Dzhumaev Sh. Sh.
Thermal Rearrangement of Arylallyl Ethers

Биоорганическая химия

27 Kadychagov P. B., Ovsyannikova V. S.
**Study of the Composition of Organic Compounds
and Microflora of Soils
Around the Tomsk Petrochemical Plant**

Неорганическая химия

34 Sholidodov M. R., Altunina L. K., Kozlov V. V.,
Kuvshinov V. A., Stasyeva L. A.
**Low Freezing Acid Oil-Displacing
Composition Based on Surfactants
and Deep Eutectic Solvents for the Arctic**

Нефтехимия

43 Akhmedova A. R., Serebrennikova O. V.
Phenylalkanes in Marine Oils of the Eastern Siberia

51 Kerimova F. S., Mamedov M. K.,
Ibrahimova M. D., Ismayilova J. H.
Synthesis of Tricyclic Mono- and Diesters of Oxalic Acid

57 Ovsyannikova V. S., Shcherbakova A. G.
**The Effects of Deep Eutectic Solvents
and Compositions Based on them
on Reservoir Microflora and Oil Biodegradation**

64 Budaev Zh. B., Korobitsyna L. L.,
Barbashin Ya. E., Vosmerikov A. V.
**Study of Physicochemical and Catalytic Properties
of Mo/ZSM-5 Catalyst in the Process
of Nonoxidative Methane Conversion**

Содержание

Contents

Раздел 1.4.12.

Нефтехимия

Жилов Н. А., Махалкина А. Р.,
Сударев Е. А., Акимов А. С.
**Влияние температурной обработки на морфологию
и свойства Ni-Mo каталитических систем для процессов
облагораживания углеводородного сырья**

72 Zhirov N. A., Makhalkina A. R.,
Sudarev E. A., Akimov A. S.
**Effect of Temperature Treatment on Morphology
and Properties of Ni-Mo Catalytic Systems
for Upgrading of Hydrocarbons**

Коботаева Н. С., Скороходова Т. С.
**Окислительное обессеривание мазута
в присутствии солей металлов
переменной валентности и пероксида водорода**

78 Kobotaeva N. S., Skorokhodova T. S.
**Oxidative Desulfurization of Fuel Oil
in the Presence of Metal Salts
of Variable Valence and Hydrogen Peroxid**

Манжай В. Н., Фуфаева М. С.
Криогели для нефтяной промышленности

83 Manzhai V. N., Fufaeva M. S.
Cryogels for the Oil Industry

Лещик А. В., Рябов А. Ю., Петренко Т. В.,
Очередько А. Н., Сизова Н. В., Кудряшов С. В.
**Состав и антиоксидантные свойства
продуктов окисления бензола воздухом
в барьерном разряде**

89 Leshchik A. V., Ryabov A. Yu., Petrenko T. V.,
Ochered'ko A. N., Sizova N. V., Kudryashov S. V.
**Composition and Antioxidant Properties
of Products of Benzene Oxidation
by Air in a Barrier Discharge**

Федоров Д. В., Ельчанинова Е. А., Серебренникова О. В.,
Русских И. В., Кадыхагов П. Б., Немцев М. Н.
**Особенности распределения органического вещества
в нефтезагрязненных и фоновых почвах
месторождений ХМАО-ЮГРА**

94 Fedorov D. V., Elchaninova E. A., Serebrennikova O. V.,
Russkikh I. V., Kadychagov P. B., Nemtsev M. N.
**Specific Features of Organic Matter Distribution
in Oil Polluted and Background Soils
of Khanty-Mansi Autonomous Okrug Fields**

Ященко И. Г., Полищук Ю. М.
**Физико-химические свойства нефтей с высоким
содержанием парафинов в арктической зоне России**

104 Yashchenko I. G., Polishchuk Yu. M.
**Physicochemical Properties of Oils
with High Paraffin Content in the Russian Arctic Zone**

Раздел 2.6.12.

Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ

Михайлова Н. Н., Гасан-заде Э. И.,
Шавшукова С. Ю., Злотский С. С.
**Прогрессивные методы улучшения эксплуатационных
характеристик дизельного топлива**

111 Mikhailova N. N., Gasan-zade E. I.,
Shavshukova S. Yu., Zlotsky S. S.
**Progressive Methods of Improving
of Diesel Fuel Parameters**

Лосев В. П., Япаев Р. Р., Япаев Р. Ш.,
Белюсова О. Ю., Ахметов А. Ф., Печеный Б. Г.
**Применение остаточных продуктов нефтепереработки
при изготовлении высококачественных
асфальтобетонных смесей**

116 Losev V. P., Yapaev R. R., Yapaev R. Sh.,
Belousova O. Yu., Akhmetov A. F., Pechenyi B. G.
**The Use of Residual Products of Oil Refining
in the Manufacture of High-Quality
Asphalt Mixtures**

Король И. С., Чуйкина Д. И.
**Углеводородный состав горючих сланцев
Восточной Сибири**

123 Korol I. S., Chuikina D. I.
**Hydrocarbon Composition
of Eastern Siberias Oil Shales**

Раздел 2.6.13.

Процессы и аппараты химических технологий

Богословский А. В., Кожевников И. С.
Архитектура камертонных датчиков вязкости

129 Bogoslovskii A. V., Kozhevnikov I. S.
Architecture of Tuning-Fork Viscosity Sensors

Академик Российской Академии наук

Белецкая Ирина Петровна

К Юбилею

10 марта 2023 года отмечает свой юбилей Академик РАН, доктор химических наук, профессор Ирина Петровна Белецкая – выдающийся отечественный химик-органик. Она блестящий представитель одной из лучших в мире химических научных школ академиков Несмеянова-Реутова. Фундаментальные труды Ирины Петровны Белецкой в области элементоорганической химии и металлокомплексного катализа заложили основы ряда новых направлений современной химии. Особый вклад работы И. П. Белецкой внесли в создание современной теории строения органических и металлоорганических соединений. Итогами научно-педагогической деятельности И. П. Белецкой являются сотни учеников, среди которых члены РАН, руководители крупных исследовательских и учебных центров.

Ирина Петровна Белецкая – автор базовых учебников и монографий по актуальным проблемам современной органической и металлоорганической химии.

Многолетняя плодотворная деятельность И.П. Белецкой в структурах ИЮПАК способствовала повышению авторитета и престижа отечественной науки.

Фундаментальные исследования, проведенные И. П. Белецкой с учениками и сотрудниками, позволили установить общие закономерности и сформулировать принципы электрофильного и радикального замещения у насыщенного атома углерода. Были открыты и разработаны подходы к активации sp^3 -гибридизованных атомов углерода. Разработана теория химии карбанионов и амбидентных ионов. Впервые осуществлен ряд реакций ртути- и оловоорганических соединений.

И.П. Белецкой принадлежит приоритет в исследованиях каталитических процессов в водных средах — доказана возможность создания универсальных водных сред для каталитических процессов с участием водонерастворимых реагентов и разработан общий метод синтеза перспективного класса макроциклических лигандов тетрабензопорфиринового ряда. И. П. Белецкой разработаны способы синтеза новых классов лантанидов и показана возможность их широкого использования в органическом синтезе и катализе.

Ирина Петровна Белецкая – лауреат ряда российских и международных премий: имени М.В. Ломоносова, Д.И. Менделеева, А.Н. Несмеянова, П.Н.Демидова, Б.А. Арбузова, П.Л. Капицы,



премии Королевского научного общества Великобритании и премии «Женщины в науке» (Швеция); лауреат Государственной премии РФ в области науки и техники, лауреат Национальной премии общественного признания достижений женщин России «ОЛИМПИАДА» за 2003 год; награждена орденом Трудового Красного Знамени (1983), в 1999 году удостоена звания «Заслуженный деятель науки Российской Федерации», Почетный работник высшего профессионального образования Российской Федерации. Почетный доктор наук Королевского технологического института (Швеция), заслуженный профессор МГУ им. М.В. Ломоносова (1999) и Санкт-Петербургского химико-технологического университета (1999), почетный профессор Национального университета Кордовы (Аргентина), почетный академик Академии наук Республики Башкортостан (1991).

Ирина Петровна Белецкая – автор более 1,5 тысяч научных обзоров и статей, опубликованных в наиболее авторитетных отечественных и зарубежных журналах и издательствах. Среди учеников Ирины Петровны более 70 кандидатов и 8 докторов наук.

Редакция журнала и ученые-химики Республики Башкортостан поздравляют Ирину Петровну с юбилеем и желают здоровья, счастья и новых творческих успехов.

Профессор Зорин Владимир Викторович

К 70-летию со дня рождения

В. В. Зорин – доктор химических наук, профессор, член-корреспондент АН РБ – известный специалист в области органического синтеза и биотрансформации органических соединений.

Фундаментальные и прикладные исследования профессора В. В. Зорина связаны с радикальными, ион-радикальными, карбеновыми, нитреновыми, окислительно-восстановительными, гомогенно-каталитическими реакциями, биосинтезом, регио- и энантиоселективным биокатализом, интенсификацией химических и биохимических реакций микроволновым и ультразвуковым воздействием. Под его руководством созданы новые пути синтеза би- и многофункциональных органических соединений различных классов, в т. ч. природных соединений.

Разработаны регио- и энантиоселективные клеточные биокатализаторы. На их основе созданы биокаталитические методы получения оптически чистых синтонов (спиртов, кислот, эфиров, эпоксидов и др. в водных и неводных средах) ряда низкомолекулярных биорегуляторов (α -токоферола, β -адреноблокаторов и др.) и осуществлен синтез феромонов насекомых, нестероидных противовоспалительных препаратов: кетопрофена, ибупрофена и др. Разработаны биосинтетические и биокаталитические методы получения продигозина, серраветтина, бетулиновой кислоты, проявляющих противораковую активность; арахидоновой и эйкозапентаеновой кислот, используемых в кардиологии, в детских питательных смесях и в качестве основы высокоэффективных ростстимулирующих и антистрессовых препаратов, повышающих урожайность сельскохозяйственных культур (пшеница, ячмень, картофель). На основе арахидоновой кислоты разработан и прошел успешные испытания (Россельхозцентр по РБ) высокоэффективный, низкодозируемый, ростстимулирующий, антистрессовый препарат «Башстим» для повышения урожайности сельскохозяйственных культур. Разработаны гомогенно-каталитические методы стереонаправленного синтеза ряда фармакозначимых диенамидов, диенэфиров, ениновых и других функциональных соединений, обладающих высоким синтетическим потенциалом и совокупностью практически ценных свойств. Разработаны микроволновые и ультразвуковые методы интенсификации реакций, лежащих в основе промышленного синтеза практически ценных продуктов. Найдены микроорганизмы, эффективно деградирующие различные экотоксиканты. Совместно с ОАО «ЛУКОЙЛ»



разработан высокооктановый компонент моторных топлив на основе суммы бутиленов бутан-бутиленовой фракции. Создан метод получения многофункциональных низкодозируемых ингибиторов газогидратообразования с антикоррозионным и бактерицидным действием.

В.В. Зорин – автор более 700 научных трудов, в т.ч. 650 статей, 95 авторских свидетельств и патентов, 12 монографий и учебных пособий. Среди его учеников 1 доктор и 40 кандидатов наук.

В.В. Зорин – Заслуженный деятель науки РФ (1998), Почетный работник высшего профессионального образования РФ (2003), Лауреат Премии комсомола Башкирии в области науки и техники (1981), Лауреат Премии Ленинского комсомола (1983), удостоен Высшей награды ВДНХ СССР - Диплома Почета (1984). С 1987 по настоящее время – заведующий кафедрой биохимии и технологии микробиологических производств Уфимского государственного нефтяного технического университета.

В.В. Зорин – член редколлегии Башкирского химического журнала, член редакционного совета журнала «Экологическая химия» (Санкт-Петербург). Член Президиума Академии наук Республики Башкортостан.

Поздравляем Владимира Викторовича с Юбилеем, желаем крепкого здоровья, счастья, благополучия, творческих успехов и научного долголетия!

Г. З. Раскильдина (д.х.н., проф.) ¹, Ю. Г. Борисова (к.х.н., доц.) ¹,
А. Н. Верещагин (д.х.н., зав.лаб.) ², Е. В. Детушева (к.б.н., н.с.) ^{2,3},
Р. М. Султанова (д.х.н., проф.) ¹, С. С. Злотский (д.х.н., проф., зав.каф.) ¹

БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ 1,3-ДИОКСАЦИКЛОАЛКАНОВЫЙ ИЛИ ГЕМ-ДИХЛОРЦИКЛОПРОПАНОВЫЙ ФРАГМЕНТ

¹ Уфимский государственный нефтяной технический университет
кафедра общей, аналитической и прикладной химии
450064, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; e-mail: graskildina444@mail.ru

² Институт органической химии РАН им. Н.Д. Зелинского,
лаборатория углеводов и биоцидов им. академика Н.К. Кочеткова
119991, г. Москва, Ленинский проспект, 47; e-mail: vereshchagin@ioc.ac.ru

³ Государственный научный центр прикладной микробиологии и биотехнологии,
лаборатория антимикробных препаратов
142279, г.о. Серпухов, п. Оболенск, Территория «Квартал А», д. 24; e-mail: info@obolensk.org

G. Z. Raskil'dina ¹, Yu.G. Borisova ¹, A. N. Vereshchagin ²,
E. V. Detusheva ^{2,3}, R. M. Sultanova ¹, S. S. Zlotsky ¹

BIOLOGICAL ACTIVITY OF QUATERNARY AMMONIUM SALTS CONTAINING 1,3-DIOXACYCLOALKANE OR GEM-DICHLOROCYCLOPROPANE FRAGMENT

¹ Ufa State Petroleum Technological University

1, Kosmonavtov Str., 450064, Ufa, Russia; e-mail: graskildina444@mail.ru

² N. D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry Russian Academy of Sciences

47, Leninskiy Prospekt Str., 119991, Moscow, Russia; e-mail: vereshchagin@ioc.ac.ru

³ State Research Center for Applied Microbiology & Biotechnology

Territory «Kvartal A», 24, Obolensk, u.d. Serpukhov, Moscow region, Russia, 142279; e-mail:
info@obolensk.org

Синтезированы четвертичные аммониевые соли (ЧАС), содержащие гем-дихлорциклопропановый и 1,3-диоксациклоалкановый фрагменты, с выходами 40–90 % на основе пиридина, гексаметилентетрамина и третичных аминов. Строение полученных солей подтверждено данными спектроскопии ЯМР ¹H и ¹³C. Оценили антибактериальную активность ЧАС в отношении бактериального штамма (*Escherichia coli*, *Klebsiella pneumoniae*, *S. aureus*, *Acinobacter Baumannii*). Установлено, что среди ряда солей выявлены соединения-«лидеры», проявляющие высокую антибактериальную активность.

Ключевые слова: антибактериальная активность; гексаметилентетрамин; гем-дихлорциклопропан; 1,3-диоксациклоалканы; четвертичная аммониевая соль.

Quaternary ammonium salts (QAS) containing gem-dichlorocyclopropane and 1,3-dioxacycloalkane fragments were synthesized in 40–90 % yields based on pyridine, hexamethylenetetramine, and tertiary amines. The structure of the obtained salts was proved by ¹H and ¹³C NMR spectroscopy. The antibacterial activity of QAS against the bacterial strain (*Escherichia coli*, *Klebsiella pneumoniae*, *S. aureus*, *Acinobacter Baumannii*) was assessed. It was found that among a series of salts there were identified compounds-«leaders» exhibiting high antibacterial activity.

Key words: antibacterial activity; 1,3-dioxacycloalkanes; gem-dichlorocyclopropane; hexamethylenetetramine; quaternary ammonium salt.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России в сфере научной деятельности, номер для публикации FEUR – 2022-0007 «Нефтехимические реагенты, масла и материалы для теплоэнергетики». Микробиологические исследования выполнены в рамках отраслевой программы Роспотребнадзора.

В нефтепромысловой химии находят широкое применение четвертичные аммониевые соли (ЧАС), способные ингибировать кислотную и сероводородную коррозию, обладающие поверхностно-активными свойствами ¹⁻³ и широким спектром биологической активности (антибактериальной, противомикробной и др.) ⁴⁻⁹. Известно, что введение в органические соединения циклоацетального и *гем*-дихлорциклопропанового фрагментов, как правило, улучшает их растворимость в водно-органических системах, что повышает эффективность их ингибирующего действия ^{10, 11}. На базе продуктов нефтехимии могут быть с высокими выходами получены оксиметил-, хлорметил-1,3-диоксациклоалканы и *гем*-дихлорциклопропаны, которые используются как соединения-платформы в синтезе полизамещенных карбо- и гетероциклов ¹².

Показано, что некоторые третичные амины, содержащие *гем*-дихлорциклопропановый и 1,3-диоксациклоалкановый фрагменты, и ЧАС на их основе обладают антибактериальной активностью и способны подавлять рост сульфатвосстанавливающих бактерий ¹³. В результате предотвращается образование сероводорода, который негативно влияет на процессы добычи, транспорта и хранения углеводородного сырья.

В это связи мы синтезировали ряд ЧАС, в молекулах которых присутствуют *гем*-дихлорциклопропановый или 1,3-диоксациклоалкановый фрагменты, и оценили их биологическую активность.

Экспериментальная часть

Продукты реакции анализировали методом ГЖХ на хроматографе «Кристалл-2000М» (Россия) с детектором по теплопроводности, газ-носитель – гелий марки А (колонка длиной 2 м и диаметром 5 мм с 5% SE-30 на носителе Chromaton N-AW). Программированный температурный режим: термостат колонок 80–230 °С, скорость увеличения температуры 20 °С/мин, температура испарителя и детектора 250 °С. Масс-спектры записали на приборе «Кристалл-5000М». Условия анализа: капиллярная колонка длиной 30 м, тем-

The work was carried out within the framework of the state task of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation in the field of scientific activity, publication number FEUR – 2022-0007 «Petrochemical reagents, oils and materials for thermal power engineering». Microbiological studies were carried out within the framework of the branch program of Rospotrebnadzor.

пература колонки от 80 до 280 °С, температура переходной линии 300 °С, температура источника ионов 300 °С; повышение температуры со скоростью 20 °С/мин; газ-носитель – гелий. Спектры ЯМР ¹H и ¹³C записывали на спектрометре «Bruker AVANCE-500» с рабочими частотами 400.13 и 75.47 МГц соответственно, растворитель CDCl₃, внутренний стандарт – SiMe₄ ¹⁴.

Общая методика получения четвертичных аммониевых солей 4a,b, 11a,b и 12.

Методика получения солей аналогична способу синтеза, представленному в литературе ¹⁵.

1-[(2,2-Дихлороциклопропил)метил]пиридиниум хлорид (4a). Коричневый порошок, выход 63%. *T*_{пл.} 55 °С. Спектр ЯМР ¹H δ , м. д.: 1.86 т (1H, CH_{2a}, *J* 7.7 Гц), 1.99 т (1H, CH_{2b}, *J* 7.7 Гц), 2.68–2.73 м (1H, CH), 4.92–4.96 м (2H, CH₂), 8.22 т (2H, 2CH, *J* 7.1 Гц), 8.42 т (1H, CH, *J* 7.1 Гц), 9.01 д (2H, 2CH, *J* 7.1 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 23.50 (CH₂), 27.25 (CH), 61.87 (CH₂), 65.66 (C), 127.85 (2CH), 140.21 (2CH), 147.56 (CH).

1,1'-[(3,3-дихлорциклопропан-1,2-диил)диметандиил]дипиридиниум хлорид (4b). Коричневый порошок, выход 58%. *T*_{пл.} 46 °С. Спектр ЯМР ¹H δ , м. д.: 5.70 с (4H, 2CH₂), 6.13 т (2H, 2CH), 8.21 т (4H, 4CH, *J* 7.0 Гц), 8.68 т (2H, 2CH, *J* 7.7 Гц), 9.28 д (4H, 4CH, *J* 7.0 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 33.70 (2CH), 59.78 (2CH₂), 72.53 (C), 127.90 (4CH), 139.04 (4CH), 147.20 (2CH).

4-[(2,2-Дихлорциклопропил)метил]-4-пропен-2-илморфолиний-4 бромид (11a). Физико-химические характеристики соответствуют литературным данным ¹⁶.

4-Бензил-4-(1,3-диоксолан-2-илметил)-морфолиний-4 бромид (11b). Физико-химические характеристики соответствуют литературным данным [16].

4-(1,3-Диоксолан-2-илметил)-4-пропен-2-илморфолиний-4 бромид (12). Физико-химические характеристики соответствуют литературным данным ¹⁶.

Методика получения четвертичных аммониевых солей 5 и 7 аналогична способу синтеза, представленному в литературе ¹⁶.

1-[(2,2-Дихлорциклопропил)метил]-3,5,7-триаза-1-азониатрицикло[3,3,1,1] декан хлорид

(5). Физико-химические характеристики соответствуют литературным данным¹⁶.

1-(1,3-Диоксоланил-2-метил)-3,5,7-триаза-1-азониатрицикло[3.3.1.3⁷]декан бромид (7). Физико-химические характеристики соответствуют литературным данным¹⁶.

Для определения антибактериальной активности полученных соединений использовали референс-штаммы микроорганизмов (*Escherichia coli* ATCC 25922, *Klebsiella pneumonia* ATCC 700603, *Staphylococcus aureus* ATCC 43300, *Acinobacter Baumannii* ATCC 15308), которые были получены из Государственной коллекции патогенных микроорганизмов «ГКПМ-Оболensk».

Определение минимальной подавляющей концентрации (МПК) и минимальной бактерицидной концентрации (МБК) исследуемых соединений проводили микрометодом серийных разведений в бульоне в присутствии различных ступенчатых концентраций препаратов в стерильных 96-ти луночных планшетах.

Результаты и их обсуждение

Моно- и дихлорметил-гем-дихлорциклопропаны **1a,b** мы вовлекли в реакцию с пиридином **2** и гексаметилентетрамином **3** (схема 1). В результате были получены соответствующие ЧАС **4a,b** и **5**. Условия их синтеза и выходы продуктов представлены в табл. 1.

Хлорид **1a** с гексаметилентетрамином **3** при комнатной температуре практически не реагиру-

ет, и целевой ЧАС **5** образуется с выходом 68% при 60 °С за 4 ч. Хлорид **1a** с пиридином **2** реагирует в мягких условиях (20 °С, 1 ч), и выход соли **4a** составляет более 60%. В этих же условиях дихлорид **1b** реагирует с ароматическим основанием **2** с образованием соли **4b** с выходом 58% (схема 1).

Таблица 1
Условия синтеза и выходы ЧАС 4a,b и 5
(мольное соотношение
гем-дихлорциклопропан : третичный амин = 1 : 1,
растворитель – CHCl₃)

Реагенты		Условия реакции		Продукты
гем-Дихлор-циклопропан	Третичный амин	t, °C	Время, ч	(выход, %)
1a	2	20	1	4a (63)
1b	2	20	1	4b (58)
1a	3	60	4	5 (68)

2-Хлорметил- и 4-хлорметил-1,3-диоксоланы с аминами **2** и **3** в изученных условиях не реагируют. 2-Бромметил-1,3-диоксолан **6** с реагентом **3** образует соль **7** в условиях 60 °С и 4 ч с выходом 67% (схема 2).

Ранее нами были получены на основе морфолина третичные амины **9** и **10**, содержащие 1,3-диоксолановый и гем-дихлорциклопропановый фрагменты^{13, 14}. Их конденсация с аллил- (**8a**) и бензилбромидом (**8b**) позволила получить соответствующие соли, содержащие алкенильный (**11a, 12**) и бензильный (**11b**) радикалы (схема 3). Реакция протекает с высокими выходами целевых ЧАС (80–90 %) в мягких условиях (20 °С, 1 ч).

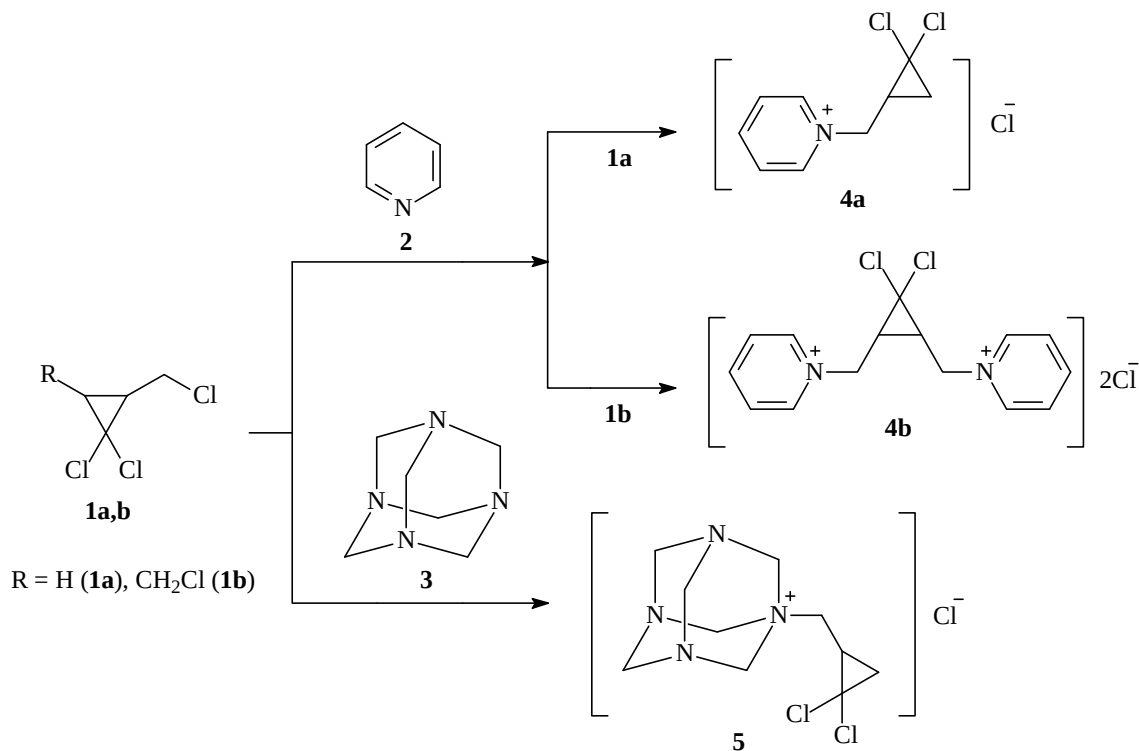


Схема 1

Антибактериальная активность ЧАС против штаммов бактерий

ЧАС	<i>Escherichia coli</i>		<i>Klebsiella pneumoniae</i>		<i>Staphylococcus aureus</i>		<i>Acinobacter Baumannii</i>	
	МПК, мг/л	МБК, мг/л	МПК, мг/л	МБК, мг/л	МПК, мг/л	МБК, мг/л	МПК, мг/л	МБК, мг/л
4a	250	500	500	500	500	500	63	500
4b	125	500	500	500	250	500	500	500
7	250	500	500	500	500	500	32	500
11a	250	250	500	500	500	500	500	500
11b	125	250	125	250	250	500	125	250
Эталон 1 (БАХ)	32	64	500	500	125	125	500	500
Эталон 2 (Мир)	250	500	>500	>500	125	500	>500	>500

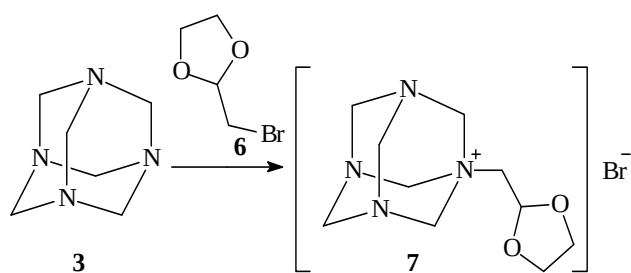


Схема 2

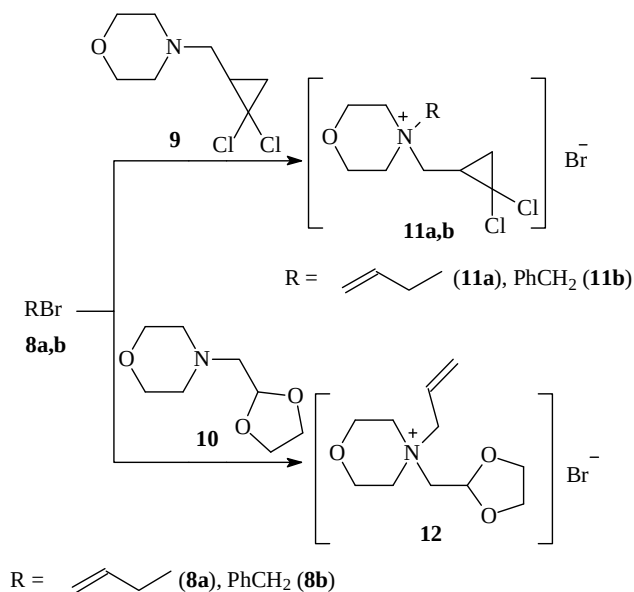


Схема 3

Строение полученных четвертичных аммониевых солей **4a,b**, **5**, **7**, **11a,b**, **12** было доказано методами спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C .

Синтезированные ЧАС были исследованы *in vitro* в отношении тест-штаммов бактерий *Escherichia coli*, *Klebsiella pneumoniae*, *S. aureus*, *Acinobacter Baumannii* при использовании эталонов – моно-ЧАС бензалкония хлорида (БАХ) и мирамистина (Мир), применяемых в медицине в качестве антибактериальных средств.

Установлено (табл. 2), что соединения **7** и **11a,b**, включающие в состав своих молекул гем-дихлорциклопропановый и 1,3-диоксациклоалкановый фрагменты, проявили хорошую антибактериальную активность против *Escherichia coli*.

Следует отметить, что в отношении штамма *Klebsiella pneumoniae* соединения **4a**, **7**, **11a,b** проявили бактериостатическую, так и бактерицидную активность. ЧАС **4b** и **7** показали сравнимую с эталонами антибактериальную активность против штамма *Staphylococcus aureus*. Высокий уровень активности и дозозависимость действующего препарата против штамма бактерий *Acinobacter Baumannii* выявлены среди всех синтезированных нами соединений. В целом соединение **11b** обладает лучшей антибактериальной активностью среди синтезированных соединений.

Литература

1. Рахманкулов Д.Л. Ингибиторы коррозии. Основы теории и практики применения. – Уфа: изд-во «Реактив», 1997. – 296 с.
2. Кротова Д.М., Егорова И.Ю. Влияние четвертичных аммониевых и пиридиниевых солей на коррозию металлов // Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия. – 2012. – №14. – С.71-77.
3. Панкратов В.А., Сдобникова О.А., Шмакова Н.С. Синтез и свойства новых поверхностно-активных четвертичных аммониевых солей // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2013. – Т.56, №12. – С.101-105.
4. Исламутдинова А.А., Хайдарова Г.Р., Дмитриев Ю.К., Сидоров Г.М. Синтез ингибиторов коррозии на основе четвертичных аммониевых соединений и анализ защитных свойств // Современные проблемы науки и образования. – 2015. – №1. – С.1.
5. Schmidt M, Ungvari J., Glade J. New 1,3-dioxolane and 1,3-dioxane derivatives as effective modulators to overcome multidrug resistance // Bioorganic & Medicinal Chemistry. – 2007. – V.15, №6. – Pp.2283-2297.
6. Kucuk H.B., Yusufoglu, A., Mataraci E., Dosler S. Synthesis and Biological Activity of New 1,3-Dioxolanes as Potential Antibacterial and Antifungal Compounds // Molecules. – 2011. – V.16, №8. – Pp.6806-6815.
7. Раскильдина Г.З., Борисова Ю.Г., Валиев В.Ф., Михайлова Н.Н., Злотский, С.С., Заиков Г.Е., Емелина О.Ю. Замещенные простые эфиры и ацетали, обладающие биологической активностью // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – №17. – С.166-169.
8. Сахабутдинова Г.Н., Раскильдина Г.З., Мещерякова С.А., Шумадалова А.В., Борцова Ю.Л., Кузьмина У.Ш., Злотский С.С., Султанова Р.М. Антиоксидантная и цитотоксическая активность ряда О- и S-содержащих макроциклов // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2020. – Т.63, №3. – С.82-87.
9. Яковенко Е.А., Раскильдина Г.З., Мрясова Л.М., Злотский С.С. Получение и гербицидная активность некоторых сложных эфиров и амидов, включающих насыщенные кислородсодержащие гетероциклы // Химия и технология органических веществ. – 2019. – №3. – С.4-13.
10. Валиев В.Ф., Миракян С.М., Яковенко Е.А., Булатова Ю.И., Борисова Ю.Г., Михайлова Н.Н., Раскильдина Г.З. Производные спиртов и аминов, содержащих циклопропановый и циклоацетальный фрагмент // Баш. хим. ж. – 2016. – Т.23, №4. – С.94-98.
11. Миракян С.М., Раскильдина Г.З., Валиев В.Ф., Чанышев Р.Р., Злотский С.С. Получение и превращения третичных гидроксиметиламинов, содержащих гем-дихлорциклопропановый и циклоацетальный фрагменты // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2017. – Т.60, №10. – С.16-21.
12. Раскильдина Г.З., Султанова Р.М., Злотский С.С. Карбо- и гетероциклические соединения из нефтехимического сырья и их использование в малотоннажной химии // Известия Уфимского научного центра РАН. – 2019. – №3. – С.5-18.

References

1. Rakhmankulov D.L. *Ingibitory korrozii. Osnovy teorii i praktiki primeneniya* [Corrosion inhibitors. Fundamentals of theory and practice of application]. Ufa, «Reaktiv» Publ., 1997, 296 p.
2. Krotova D.M., Egorova I.Yu. *Vliyanie chetvertichnykh ammonievyykh i piridinievyykh soley na korroziyu metallov* [Influence of quaternary ammonium and pyridinium salts on the corrosion of metals]. *Vestnik Tverskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Khimiya* [Bulletin of the Tver State University. Series: Chemistry], 2012, no.14, pp.71-77.
3. Pankratov, V.A., Sdobnikova, O.A., Shmakova, N.S. *Sintez i svoystva novykh poverkhnostno-aktivnykh chetvertichnykh ammonievyykh soley* [Synthesis and properties of new surfactant quaternary ammonium salts]. *Izv. vuzov. Khim. i khim. tekhnologiya* [ChemChemTech], 2013, vol.56, no.12, pp.101-105.
4. Islamutdinova A.A., Khaydarova G.R., Dmitriev Yu.K., Sidorov G.M. *Sintez ingibitorov korrozii na osnove chetvertichnykh ammonievyykh soedineniy i analiz zashchitnykh svoystv* [Synthesis of corrosion inhibitors based on quaternary ammonium compounds and analysis of protective properties]. *Sovremennye problemy nauki i obrazovaniya* [Modern problems of science and education], 2015, no.1, p.1.
5. Schmidt M, Ungvari J., Glade J. [New 1,3-dioxolane and 1,3-dioxane derivatives as effective modulators to overcome multidrug resistance]. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 2007, vol.15, no.6, pp.2283-2297.
6. Kucuk H.B., Yusufoglu A., Mataraci E., Dosler S. [Synthesis and Biological Activity of New 1,3-Dioxolanes as Potential Antibacterial and Antifungal Compounds], *Molecules*, 2011, vol. 16, № 8. P. 6806-6815.
7. Raskildina G.Z., Borisova Yu.G., Valiev V.F., Mikhailova N.N., Zlotskii S.S., Zaikov G.E., Emelin O.Yu. *Zameshchennyye prostyye efiry i atsetali, obladayushchie biologicheskoy aktivnost'yu* [Substituted ethers and acetals with biological activity]. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of Kazan technological university], 2014, no.17, pp.166-169.
8. Sakhabutdinova G.N., Raskildina G.Z., Meshcheryakova S.A., Shumadalova A.V., Bortsova Yu.L., Kuzmina U.Sh., Zlotsky S.S., Sultanova R.M. *Antioksidantnaya i tsitotoksicheskaya aktivnost' ryada O- i S-soderzhashchikh makrotsiklov* [Antioxidant and cytotoxic activity of a series of O- and S-containing macrocycles]. *Izv. vuzov. Khim. i khim. tekhnologiya* [ChemChemTech], 2020, vol. 63, no 3, 82-87.
9. Yakovenko E.A., Raskildina G.Z., Mryasova L.M., Zlotsky S.S. *Poluchenie i gerbitsidnaya aktivnost' nekotorykh slozhnykh efirov i amidov, vklyuchayushchikh nasyschennyye kislorodsoderzhashchie geterotsikly* [Synthesis and herbicidal activity of some esters and amides that include saturated oxygen-containing heterocycles]. *Khimiya i tekhnologiya organicheskikh veshchestv* [Chemistry and technology of organic substances], 2020, no.3, pp.4-13.
10. Valiev V.F., Mirakyan S.M., Yakovenko E.A., Bulatova Yu.I., Borisova Yu.G., Mikhailova N.N., Raskildina G.Z. *Proizvodnyye spirtov i aminov, soderzhashchikh tsiklopropanovyi i tsikloatsetal'nyi fragment* [Derivatives of alcohols and amines containing cyclopropane and cyclic acetal fragment]

13. Чурикова Л.А., Уарисов Д.Д. Методы и перспективы борьбы с сероводородом на нефтяных месторождениях // Молодой ученый. – 2016. – №21. – С.232-236.
14. Сахабутдинова Г.Н., Раскильдина Г.З., Чанышев Р.Р., Злотский С.С. Синтез производных *гем*-дихлорциклопропанов, содержащих 1,3-диоксолановые фрагменты // Баш. хим. ж. – 2020. – Т.27, №1. – С.22-26.
15. Ng C. L. L., Singhal V., Widmer F., Wright L. C., Sorell T. C., Jolliffe K. A. Synthesis, antifungal and hemolytic activity of a series of bis(pyridinium) alkanes // *Bioorg. Med. Chem.* – 2007. – V.15, №10. – Pp.3422-3429.
16. Сахабутдинова Г.Н., Яковенко Е.А., Раскильдина Г.З., Злотский С.С. Синтез и каталитическая активность четвертичных аммонийных солей, содержащих *гем*-дихлорциклопропановый и 1,3-диоксолановый фрагменты // ЖПХ. – 2020. – №7. – С.952-957.
17. Казакова А.Н., Тимофеева С.А., Юмакаева Ю.М., Хайруллина А.Ф., Злотский, С.С. Синтез аминов, содержащих циклопропановый и 1,3-диоксолановый фрагменты // Баш. хим. ж. – 2010. – Т.17, №4. – С.19-23.
18. Валиев В.Ф., Раскильдина Г.З., Злотский С.С. Синтез третичных аминов, содержащих *гем*-дихлорциклопропановый и циклоацетальный фрагменты // ЖПХ. – 2016. – Т.89, №5. – С.619-623.
11. Mirakyan S.M., Raskildina G.Z., Valiev V.F., Chanyshiev R.R., Zlotsky S.S. *Poluchenie i prevrashcheniya tretichnykh gidroksimetilaminov, sodержashchikh gem-dihlortsiklopropanovyi i tsikloacetal'nyi fragmenty* [Synthesis and transformation of tertiary hydroxymethylamines containing *gem*-dichlorocyclopropyl and cycloacetal fragments]. *Izv. vuzov. Khim. i khim. tekhnologiya* [ChemChemTech], 2017, vol.60, no.10, pp.16-21.
12. Raskildina G.Z., Sultanova R.M., Zlotsky S.S. *Karbo- i geterotsiklicheskie soedineniya iz neftekhimicheskogo syr'ya i ikh ispol'zovanie v malotonnazhnoy khimii* [Carbo- and heterocyclic platform compounds from petrochemical raw materials and their use in low-tonnage chemistry]. *Izvestiya Ufimskogo nauchnogo centra Rossiyskoy Akademii nauk* [Proceedings of the Ufa Scientific Center of the Russian Academy of Sciences], 2019, no.3, pp.5-18.
13. Churikova L.A., Uarisov D.D. *Metody i perspektivy bor'by s serovodородом na neftyanykh mestorozhdeniyakh* [Methods and prospects for combating hydrogen sulfide in oil fields]. *Molodoy uchenyy* [Young Scientist], 2016, no.21, pp.232-236.
14. Sakhabutdinova G.N., Raskildina G.Z., Zlotsky S.S. *Sintez proizvodnykh gem-dihlortsiklopropanov, sodержashchikh 1,3-dioksolanovyye fragmenty* [Synthesis of *gem*-dichlorocyclopropane derivatives containing 1,3-dioxolane fragments]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2020, vol.27, no.1, pp.22-26.
15. Ng C. L. L., Singhal V., Widmer F., Wright L. C., Sorell T. C., Jolliffe K. A. [Synthesis, antifungal and hemolytic activity of a series of bis(pyridinium) alkanes]. *Bioorg. Med. Chem.*, 2007, vol.15, no.10, pp.3422-3429.
16. Sakhabutdinova G.N., Yakovenko E.A., Raskil'dina, G.Z. et al. [Synthesis and catalytic activity of quaternary ammonium salts containing *gem*-dichlorocyclopropane and 1,3-dioxolane fragments]. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2020, vol.93, pp.967–972
17. Kazakova A.N., Timofeeva S.A., Yumakaeva Yu.M., Khairullina A.F., Zlotsky S.S. *Sintez aminov, sodержashchikh tsiklopropanovyi i 1,3-dioksolanovyi fragmenty* [The synthesis of amines with containing of cyclopropane and 1,3-dioxolane fragments] *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2010, vol.17, no.4, pp.19-23.
18. Valiev V.F., Raskildina G.Z., Zlotsky S.S. [Synthesis of tertiary amines containing *gem*-dichlorocyclopropane and cycloacetal fragments], *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2016, vol.89, no.5, pp.619-623.

Э. Р. Бабаев (к.х.н., в.н.с.)

**БИОЦИДНЫЕ ДОБАВКИ ПРОТИВ
СУЛЬФАТРЕДУЦИРУЮЩИХ БАКТЕРИЙ**

Институт Химии присадок Национальной академии наук Азербайджана,
AZ1029, г. Баку, Бейюкшорское шоссе, квартал 2062; e-mail: elbeibabaev@yahoo.de

E. R. Babayev

**BIOCIDAL ADDITIVES AGAINST
SULFATE-REDUCING BACTERIA**

*Institute of Chemistry of Additives of Azerbaijan National Academy of Sciences,
Beyukshchorskoye shchosse Str., quarter 2062, AZ1029, Baku, Azerbaijan Republic; e-mail: elbeibabaev@yahoo.de*

Биоцидные добавки находят широкое применение в пищевой, нефтедобывающей, сельскохозяйственной и других областях техники. Основой биоцидов служат веществ, способные подавлять жизнедеятельность микроорганизмов. Среди таких микроорганизмов особо следует отметить сульфатредуцирующие или сульфидогенные бактерии, которые вызывают образование сульфидов, приводящее к химической и микробиологической коррозии оборудования. Для подавления этих процессов и используют биоцидные добавки, в качестве которых могут быть использованы растительные экстракты или органические или неорганические соединения. В обзоре показаны результаты научных исследований в области применения биоцидных добавок к топливам и маслам, а также приведены результаты собственных исследований.

Ключевые слова: биоцидная композиция; биоцидные добавки; ингибиторы коррозии; масла; микроорганизмы; топлива.

Сульфатредуцирующие бактерии представляют собой разнородную группу анаэробных прокарриотов (бактерий и архей), способных получать энергию в анаэробных условиях за счет сульфатного дыхания – окисления водорода или других неорганических или органических веществ, используя в качестве конечного акцептора электронов сульфат-ионы. Эти микроорганизмы считаются одними из древнейших форм микробов (около 3.5 млрд лет), которые внесли свой вклад в круговорот серы вскоре после возникновения жизни на Земле.

В технике сульфатредуцирующие бактерии (СРБ) могут создавать проблемы при воздействии сульфатосодержащей воды на металлические конструкции: взаимодействие воды и металла

Biocidal additives are chemicals designed to fight harmful microorganisms. They are widely used in the food, oil, agricultural and other fields of technology. The basis of biocides are substances, capable of inhibiting the activity of microorganisms. Among such microorganisms, sulfate-reducing bacteria, silt-sulfidogenic, should be especially noted. From the name of these microorganisms it is clear that they generate the formation of sulfides, which can cause chemical and microbiological corrosion. To suppress these processes, biocidal additives are used, which can be used as plant extracts or organic or inorganic compounds. In this work, we show the results of scientific research in the field of the use of biocidal additives to fuels and oils, and also show the results of our own research.

Key words: biocidal additives; biocidal composition; corrosion inhibitors; fuels; microorganisms; oils.

создает на поверхности металла слой молекулярного водорода; затем СРБ окисляют водород, образуя сероводород, что способствует коррозии. Сероводород из СРБ также играет роль в биогенной сульфидной коррозии бетона. Эти коррозионные процессы наносят огромный ущерб нефтегазовой промышленности, в связи с чем разрабатываются различные методы борьбы с коррозией, вызванной СРБ. Одним из таких наиболее эффективных методов является применение биоцидных добавок.

В настоящей работе нами показаны результаты исследований в области разработки и применения биоцидных добавок к топливам и маслам, а также представлены собственные результаты исследований. Так, в работе ¹ *Polyalthia longifolia* растительный экстракт (PLAE) использовали в качестве биоцида для борьбы с коррозией в присут-

Дата поступления 07.10.22

ствии сульфатредуцирующих бактерий (СРБ). Трансмиссионная электронная микроскопия показала повреждение наружной клеточной мембраны СРБ, что привело к деструкции клеток и нарушению проницаемости мембран. Сканирующая электронная микроскопия также подтвердила усадку клеток из-за зеленого биоцида, а энергодисперсионная ИК-спектроскопия с преобразованием Фурье показала снижение концентрации сульфидов в присутствии биоцида. Потенциодинамическая поляризация низкоуглеродистой стали показала меньшую скорость коррозии из-за снижения кинетики катодного восстановления СРБ в присутствии биоцида PLAE. Гравиметрическая потеря массы также показала, что скорость коррозии с применением биоцида снизилась с 0.064 до 0.013 мм/год. В работе показано, что экстракт *P. longifolia* может быть новым биоцидом против роста СРБ для борьбы с коррозией в нефтяной и газовой промышленности.

Отмечается ², что оборудование для добычи сырой нефти всегда подвергается разрушению, вызванному активностью СРБ, которые производят сероводород, приводящий к увеличению скорости коррозии металла (биологического обрастания) и наносит существенный ущерб инфраструктуре. Следовательно, в нефтяные и газовые резервуары необходимо закачивать биоциды и ингибиторы, которые по-прежнему обеспечивают наибольшую защиту от вредоносной микробной активности. Однако из-за экономических и экологических рисков, связанных с биоцидами, в нефтегазовом секторе совершенствуются методы их использования. В данной работе описаны синтез и оценка биологической активности в виде цитотоксичности и антимикробных свойств ряда ди-четвертичных катионных биоцидов, изученных при ингибировании микробных биопленок. Полученное ди-четвертичное соединение синтезировали путем взаимодействия ванилина и 4-аминоантипирена с получением соответствующего основания Шиффа с последующей реакцией кватернизации с использованием 1,6-бромгексана (Q1), 1,8-бромоктана (Q2) и 1,12-бромодекана (Q3). Увеличение длины их алкильных цепей с 6 до 12 метиленовых групп увеличивало антимикробную активность и цитотоксичность. Антимикробная эффективность соединений в отношении различных биопленкообразующих микроорганизмов, включая бактерии и грибы, исследовалась с использованием метода определения диаметра зоны ингибирования. Результаты показали, что цитотоксическая эффективность была в значительной степени связана с максимальным избытком поверхности и межфазными характеристиками. Цитотоксическая эффективность биоцидов проде-

монстрировала многообещающие результаты благодаря их сравнительно более высокой эффективности против СРБ. Q3 обладал самой высокой цитотоксической активностью. Токсичность исследуемых микроорганизмов зависела от природы и вида микроорганизма-мишени и гидрофобности молекул биоцида. Оценка цитотоксичности и антимикробных свойств показала повышенную активность за счет увеличения длины их алкильной цепи.

В работе ³ рассматривается потенциальное использование различных экстрактов травянистых растений, включая экстракт листьев бетеля (BLE), зеленый чай (GTE), куркуму (TE), змеиную траву (BGE), экстракты чеснока (GE) и экстракты дубовых галлов (ME) в качестве будущих биоцидных средств против СРБ, которые являются природными и нетоксичными. Исследование показало, что замедление роста было получено при добавлении 5 мл природных биоцидов на 100 мл культуры. Снижение прироста биомассы наблюдалось при использовании большинства протестированных биоцидов, что обусловлено более низким содержанием биомассы, допустимым для имбиря и чеснока. Рост планктона последовательно подавляли добавлением GTE, TE и BGE, при этом продукция биомассы снижалась более чем на 80% по сравнению с контрольными экспериментами. GRE увеличивал рост планктонных бактерий, в то время как GE индуцировал образование биопленок, что продемонстрировано увеличением производства биомассы более чем на 23.4 и 77.46 % соответственно. Эти результаты свидетельствуют о том, что экстракты куркумы, зеленого чая и змеиной травы являются потенциальными биоцидными агентами для смягчения СРБ, тем самым контролируя влияние МПС на металлические поверхности. Химическая стабильность, потенциальная токсичность и эффективность экстрактов требуют дальнейшего изучения для оптимизации их использования в реальных полевых условиях.

Сообщается ⁴, что биоцид хлорметил-метилизотиазолон (СМТ/МТ) широко используется для борьбы с микроорганизмами в промышленной очистке воды. Было показано, что он эффективен против различных типов бактерий, водорослей и грибов. В этой статье представлены результаты исследований эффективности планктонных и биопленочных биоцидов СМТ/МТ в отношении к различным штаммам *Desulfovibrio*. Результаты показали, что низкие уровни биоцида изотиазолон (1–6 частей на миллион активных) обеспечивают контроль СРБ в жидких лабораторных средах и на поверхностях в рециркулирующих системах биопленки. Биоцид изотиазолон столь же высокоэффективен против СРБ, как и против других слизиобразующих бактерий, таких

как *Pseudomonas*, пока биоцид стабилен в системе и уровни сульфидов низки. В кислых системах (с высоким содержанием сульфидов) происходит разложение биоцида и снижается его антимикробная эффективность. Представлен основной путь деградации СМТ/МТ сульфидом. Обсуждается важность чистоты системы (накопления биопленки) для эффективности биоцида.

В работе⁵ изучено влияние температуры (20, 37 и 50 °C) и давления (1, 100 и 200 атм) на штамм СРБ, выделенный из нефтяного пласта на Аляске. Для определения эффективности биоцидов в этих условиях исследовали влияние различных концентраций (100, 200 и 500 ppm) биоцидов изотиазолона (ИТЗ) и формальдегида (ФА) на планктонные популяции СРБ. Наибольшая скорость роста бактерий составила $0.26 \pm 0.03 \text{ ч}^{-1}$ при 37 °C и давлении 100 атм. Статистическая оценка показала, что температура оказывала большее влияние на размножение бактерий, чем давление. Эффективность как ФА, так и ИТЗ в борьбе с планктонными популяциями СРБ была сопоставима, за исключением температуры 37 °C/200 атм, при которой ФА оказалась более эффективной. Эффективность обоих биоцидов снижалась с увеличением числа клеток, что наблюдалось при 37 °C/100 атм.

Экстремальные условия и наличие детерминированных субстратов на нефтяных месторождениях способствуют росту специфического микробиома. В этих местах обычно встречаются сульфатредуцирующие бактерии (СРБ) и кислотообразующие бактерии (АКБ), которые могут нанести вред важным процессам из-за увеличения скорости коррозии, биообрастания и биозакисания резервуара. Биоциды, такие как глутаровый альдегид, дибромнитрилопропионамид (DBNPA), сульфат тетракис(гидроксиметил)фосфония (THPS) и хлорид алкилдиметилбензиламмония (ADBAC), обычно используются на нефтяных месторождениях для подавления неконтролируемого микробного роста. Цель работы⁶ заключалась в оценке различий между составами микробиомов и их устойчивостью к стандартным биоцидам в четырех разных пробах пластовой воды Бразилии: двух из морского нефтяного месторождения в Юго-Восточной Бразилии и двух из разных наземных нефтяных месторождений в Северо-Восточной Бразилии. Оценку микробиома проводили с помощью секвенирования ампликона 16S рРНК. Для оценки биоцидной устойчивости была проанализирована минимальная ингибирующая концентрация (МИК) стандартных биоцидов с использованием обогащенных консорциумов СРБ и АКБ из проб пластовой воды. Результаты показали важные различия с точки зрения таксономии, но схожие функциональные характеристики, что

указывает на большое разнообразие микробиомов. Консорциумы АКБ и СРБ продемонстрировали различные уровни устойчивости к биоцидам. Эти результаты помогут адаптировать биоцидную обработку на нефтяных месторождениях.

Отмечается⁷, что закисление нефтяных пластов за счет микробного восстановления сульфата до сульфида нежелательно, так как усиливает коррозию металлической инфраструктуры, используемой для добычи и переработки нефти. Закисление водохранилища можно предотвратить или устранить путем закачки нитратов или биоцидов, хотя закачка биоцидов в водоемы обычно не производится. Однако неизвестно, может ли комбинированное применение этих реагентов обеспечить синергетический контроль закисления коллектора. Чтобы решить эту проблему, авторы работы использовали заполненные песком биореакторы с восходящим потоком, в которые вводили 2 мМ сульфата и летучих жирных кислот (ЛЖК, по 3 мМ ацетата, пропионата и бутирата) при скорости потока 3 или 6 объемов пор (PV) в день. Импульсное введение биоцидов глутарового альдегида (Glut), хлорида бензалкония (BAC) и кокодиамин использовали для контроля закисания. Контроль закисления определяли как время восстановления (RT), необходимое для восстановления концентрации водного сульфида 0.8–1 мМ (из 1.7–2 мМ перед импульсом). Импульсы были либо в течение длительного времени (120 ч) при низкой концентрации (длинный-низкий), либо в течение короткого времени (1 ч) в высокой концентрации (короткий-высокий). Стратегия короткого максимума давала лучший контроль закисления с Glut, тогда как стратегия длинного низкого была лучше с кокодиамином. Непрерывное введение только 2 мМ нитрата не было эффективным, поскольку 3 мМ ЛЖК могут полностью восстановить как 2 мМ нитрата до нитрита, так и N₂, а затем 2 мМ сульфата до сульфида. Никакого синергизма не наблюдалось для коротко-высокоимпульсных биоцидов и непрерывно вводимого нитрата. Тем не менее, использование непрерывного нитрата и биоцида с длительным низким импульсом дало синергетический контроль закисления с BAC и Glut, на что указывало увеличение RT в присутствии, по сравнению с отсутствием нитратов. Повышенное производство нитритов, повышающее эффективность контроля закисания биоцидами, является наиболее вероятной причиной такого синергизма.

Устойчивый к сульфиду штамм *F. Thiobacillus denitrificans* предотвращал накопление сульфида *Desulfovibrio desulfuricans*, когда оба организма выращивались в жидкой среде или в ядрах песчаника *Berea*. Штамм *T. denitrificans*

дикого типа не предотвращал накопление сульфидов, продуцируемого *D. desulfuricans*. Штамм F также предотвращал накопление сульфидов смешанной популяцией сульфатредуцирующих бактерий, обогащенных соляным раствором нефтяного месторождения. Балансы ферментации показали, что штамм F стехиометрически окислял сульфид, продуцируемый *D. desulfuricans*, и обогащение рассола нефтяного месторождения до сульфата. Эти данные позволяют предположить, что штамм F может эффективно контролировать образование сульфидов в нефтяных пластах и других средах⁸.

Для обработки биопленок требуется гораздо более высокая концентрация биоцида по сравнению с дозировкой, используемой для планктонных бактерий⁹. С ростом ограничений экологических норм и соображений безопасности при крупномасштабном использовании биоцидов, таких как применение на нефтяных месторождениях, крайне желательно более эффективное использование биоцидов. В работе⁹ было обнаружено, что зеленый усилитель биоцида этилендиаминдисульфонат (EDDS), который представляет собой биоразлагаемый хелатор, повышает эффективность глутарового альдегида при лечении биопленок сульфатредуцирующих бактерий СРБ. Эксперименты проводились в анаэробных флаконах объемом 100 мл с пробками из углеродистой стали. Штамм ATCC 14563 *Desulfovibrio desulfuricans* был использован для исследований. Биопленки на поверхности образцов визуализировали с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Экспериментальные результаты показали, что EDDS значительно снижает дозировку глутарового альдегида при ингибировании образования биопленки СРБ и при обработке образовавшейся биопленки на поверхности образцов из углеродистой стали.

Авторы работы¹⁰ сообщают, что СРБ обладают уникальной способностью дышать в анаэробных условиях, используя сульфат в качестве конечного акцептора электронов, восстанавливая его до сероводорода. СРБ процветают во многих природных средах (пресноводные отложения и соленые болота), глубоко под землей (нефтяные скважины и гидротермальные источники) и на перерабатывающих предприятиях в промышленных условиях. Благодаря своей способности изменять физико-химические свойства нижележащих металлов, СРБ могут вызывать проблемы с обрастанием, коррозией и закупоркой трубопровода. Коренные СРБ вызывают закисание нефти и потери попутного продукта, а затем и закрытие пострадавших нефтяных скважин. Сидячие клетки в биопленках в 1000 раз более устойчивы к биоци-

дам и вызывают в 100 раз большую коррозию, чем их планктонные аналоги. Чтобы эффективно бороться с проблемами, создаваемыми СРБ, важно понимать молекулярные механизмы образования биопленки и коррозии. Авторы исследовали критические гены, участвующие в формировании биопленки и микробиологически влияющие на коррозию, и классифицировали их по различным функциональным категориям и показали важность подходов к инженерии поверхности для контроля образования биопленки на металлических поверхностях¹⁰.

Рост 26 штаммов СРБ, выделенных из окружающей среды, ингибировали двумя катионными ПАВ, а именно Hyamine 2389 и Lutensit K-LC в концентрациях 166 мг/л и менее. Гиамин 1622 (катионный) ингибировал 21 штамм в концентрации 100 мг/л¹¹. Два штамма были устойчивы к 100 мг/л хлорамина Т, а 4 штамма были устойчивы к 60 мг/л. Перекись водорода в концентрации 583 мг/л была способна предотвратить рост 17 штаммов. Тесты на время уничтожения показали, что большинство штаммов были чувствительны ко всем протестированным биоцидам в течение первых нескольких минут воздействия, которое длилось примерно до одного часа при более низких концентрациях. Снижение температуры при воздействии на бактерии не оказывало существенного влияния на биоцидную эффективность испытываемых реагентов. Более высокие концентрации биоцидов могут потребовать снижения или повышения pH и присутствия органических веществ.

Когда переносимые водой бактерии собираются в достаточном количестве, они образуют пленку на поверхности трубопроводов, резервуаров и промышленного оборудования. Сульфатредуцирующие бактерии (СРБ) вносят основной вклад в микробную коррозию (MIC), особенно в средах с высокой концентрацией сульфатов, таких как морская вода. Больше проблем возникает, когда биопленка образует биообрастание, состоящее в основном из макрообрастающих организмов, таких как моллюски, усоногие раки и мидии. В работе¹² представлены результаты биоцидного действия некоторых легкодоступных природных непищевых бытовых отходов; отработанный горько-водный экстракт семян египетского люпина (L) и водные экстракты кожуры апельсина (O) и мандарина (M) против планктонных СРБ и *Brachidontes variabilis*. Три натуральных экстракта проявляют хорошую биоцидную активность в отношении СРБ и *B. variabilis* и проявляют низкое токсическое воздействие на нецелевые морские организмы (изоподы, амфиподы и десятиногие раки) по сравнению с химическими биоцидами, описанными в литературе.

Ряд антимикробных соединений, обычно используемых в охлаждающей воде, производстве бумаги и нефтепромысловых системах, оценивали на предмет их способности контролировать сидячие и планктонные СРБ ¹³. Хотя известно, что все протестированные биоциды эффективны против обычных планктонных и общих аэробных бактерий, большинство из них неспособны контролировать ни планктонные, ни сидячие СРБ. Кроме того, было обнаружено, что низкие уровни сульфидов, побочного продукта СРБ, оказывают некоторое влияние на эффективность биоцида.

Сообщается ¹⁴, что микробиологическая коррозия (МІС) широко распространена в нефтегазовой промышленности. Проблемные биопленки вызывают МІС и закисление коллектора. Для смягчения биопленок обычно требуется высокая концентрация биоцида по сравнению с планктонными клетками. Это вызывает экономические и экологические проблемы. Усилитель биоцида может сделать биоцид более эффективным при той же или меньшей дозировке биоцида. В работе ¹⁴ эквимоллярная смесь 100 частей на миллион (вес/вес) четырех *D*-аминокислот (*D*-метионина, *D*-тирозина, *D*-триптофана и *D*-лейцина), помеченных как *D*-mix, усиливала 100 частей на миллион тетракиссульфат фосфония гидроксиметилловой кислоты (ТНПС) против консорциума полевой биопленки на углеродистой стали С1018. Чтобы проверить химическую совместимость, *D*-аминокислоты были добавлены вместе с ТНПС и химическими веществами для повышения нефтеотдачи (полимер, ПАВ, ингибитор коррозии и ингибитор образования отложений) для обработки консорциума зрелой биопленки. После 7-дневного теста на удаление биопленки в анаэробных флаконах объемом 125 мл коктейль из 100 частей на миллион ТНПС + 100 частей на миллион *D*-mix продемонстрировал дополнительное логарифмическое снижение количества сидячих клеток по сравнению с обработкой только 100 частей на миллион ТНПС. Комбинация также обеспечила меньшую потерю веса и меньшую максимальную глубину ямы. Электрохимические испытания подтвердили данные о потере веса и точечной коррозии.

В работе ¹⁵ однородные сшитые хитозан/лигносульфонатные (CS/LS) наносферы со средним диаметром 150–200 нм были успешно использованы в качестве нового экологически чистого биоцида для ингибирования культуры смешанных СРБ, тем самым контролируя микробиологическую коррозию (МІС) углеродистой стали. Было обнаружено, что 500 мкг/мл наносфер CS/LS можно эффективно использовать для ин-

гибирования коррозии, вызванной СРБ, максимум до 85%, на что указывает двукратное увеличение сопротивления переносу заряда (R_{ct}) на образцах из углеродистой стали. Гидрофильная поверхность CS/LS может легко связываться с отрицательно заряженными бактериальными поверхностями, что приводит к инактивации или повреждению бактериальных клеток. Кроме того, пленкообразующая способность хитозана на поверхности образца, возможно, сформировала защитный слой для предотвращения образования биопленки, препятствуя первоначальному прикреплению бактерий, что приводит к уменьшению коррозии.

Целью работы ¹⁶ было определение коррозионного поведения чистой меди в присутствии *Desulfovibrio sp.* а также исследовать влияние глутарового альдегида (GD) и изотиазолинона (ISO) на коррозионное поведение чистой меди в присутствии этого штамма СРБ с использованием электрохимических методов. Электрохимические измерения чистой меди проводились через заданные промежутки времени (0, 8, 24, 48 и 96 ч) в течение периода экспозиции. Определены скорости коррозии чистой меди из анодных и катодных tafelевских скатов и коррозионный потенциал ($E_{корр}$). Биопленку и продукты коррозии на медных поверхностях наблюдали с помощью анализов с помощью сканирующей электронной микроскопии с полевой эмиссией (FESEM) и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDS). Влияние типов растворов (PC (среда Постгейта C) и SRB (*Desulfovibrio sp.*)) и времени воздействия меди и биоцидов (ISO или GD) на скорость коррозии чистой меди оценивали с помощью статистического анализа. В результате анализа FESEM наблюдалось образование биопленок на поверхности чистой меди, подвергшейся воздействию *Desulfovibrio sp.* культуры как с биоцидами, так и без них. Результаты показывают, что чистая медь подвергалась коррозии *Desulfovibrio sp.* Однако добавление GD или ISO к *Desulfovibrio sp.* привело к снижению скорости коррозии чистой меди. Также было замечено, что оба биоцида продемонстрировали сходное влияние на скорость коррозии чистой меди, вызванную *Desulfovibrio sp.*

В работе ¹⁷ приготовлено восемь составов из трех коммерческих материалов; катионные ПАВ, глутаровый альдегид и формалин. Состав с глутаровым альдегидом показал высокую активность в отношении восстановления СРБ даже при низкой концентрации (20 частей на миллион). Состав с катионным ПАВ показал высокую эффективность ингибирования для углеродистой стали и при концентрации 100 частей на миллион может

использоваться в качестве хорошего антикоррозионного ингибитора и как биоцид для СРБ.

Целью работы ¹⁸ являлась оценка использования биоцидов при микробиологической коррозии (МІС) углеродистой стали AISI 1020 СРБ в морской воде. Природный биоцид (чесночное масло) и коммерческий биоцид (глутаровый альдегид) использовали для борьбы с коррозией, вызываемой этими бактериями в морской воде. Микробный рост на стальной поверхности оценивали путем количественного определения сидячих СРБ с использованием метода наиболее вероятного числа (MPN). Действие биоцидов в процессе биокоррозии изучали методами спектроскопии электрохимического импеданса (ЭИС) и потенциодинамической поляризации. Образование биопленки и продукты коррозии на поверхности стали наблюдали с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Результаты показали, что хотя чесночное масло не было способно полностью ингибировать рост СРБ, оно продемонстрировало большее снижение процесса коррозии по сравнению с глутаровым альдегидом, что указывает на его возможное применение в качестве природного биоцида в этих условиях.

Сообщается ¹⁹, что образование сероводорода при добыче нефти является постоянной причиной беспокойства. В ряде случаев это явление происходит из-за действия СРБ. Различные методы, в том числе использование биоцидов и добавление нитратов, использовались для контроля активности этих микроорганизмов, но они дороги и имеют побочные эффекты. Другим методам ингибирования, таким как использование молибдата, уделялось гораздо меньше внимания. В этом исследовании был проведен кинетический тест на ингибирование восстановления сульфата и краткосрочные тесты для определения минимальной ингибирующей концентрации молибдата в жидкой среде, содержащей 10.4 и 20.8 мМ сульфата (1000 мг/л и 2000 мг/л) соответственно. Инокулят готовили из микробного консорциума СРБ с преобладанием *Desulfovibrio vulgaris*, обогащенного пластовой водой из нефтяных скважин бассейна Реконкаво, Бразилия. Используемые индикаторы бактериальной активности: восстановление сульфатов, образование сульфидов, цвет питательной среды, pH и окислительно-восстановительный потенциал. Испытания показали, что независимо от концентрации молибдата сульфатредукция ингибируется после первых часов от начала испытания. Конверсия сульфата в кинетическом эксперименте без молибдата составляет 78%, тогда как средняя конверсия в опыте с молибдатом составляет примерно 30% за 216 ч. Результаты краткосрочных испытаний показывают, что 0.08 мМ (12.8 мг/л)

молибдата при молярном соотношении молибдат/сульфат 0.004 достаточно для ингибирования активности сульфатредуцирующих бактерий в течение 168 ч.

Отмечается ²⁰, что нефте- и газопроводные системы часто выходят из строя из-за микробиологической коррозии (МІС). Химический биоцид является одним из распространенных методов борьбы с МІС. Однако этот метод является дорогостоящим, а дальнейшее использование химических биоцидов может привести к серьезному загрязнению окружающей среды. В попытке дезинфицировать *Desulfovibrio vulgaris* как вид, вовлеченный в микрофлору нефте- и газопроводов, в качестве потенциальной альтернативы используется ультрафиолетовое излучение. *Desulfovibrio vulgaris* (ATCC7757) культивировали в бульоне №1249 (модифицированная среда Барра) и среду доводили до pH 9.5 при 37 °C на основе оптимальных параметров роста СРБ. Образцы из углеродистой стали марки API 5L X70 размером 10×20×5 мм хранили в анаэробных флаконах вместе с питательной средой. Подготовленные образцы инкубировали в течение 11 сут с последующей экспозицией в ультрафиолете в течение 1 ч. Результаты исследования показали, что ультрафиолетовое (УФ) облучение является жизнеспособным вариантом для дезинфекции СРБ и может эффективно уменьшить рост СРБ.

В работе ²¹ показано, что микробиологическая коррозия (МІС) вызывает серьезную озабоченность в тяжелой металлургии. Ингибиторы и биоциды обычно используются для решения проблемы. Тем не менее, решения слишком дороги и могут создавать экологические проблемы. Воздействие ультразвуковых волн является одной из потенциальных альтернатив биоцидам для снижения риска МІС в трубопроводной системе. В этой работе было предложено сочетание ультразвуковой волны и зеленых биоцидов – глутарового альдегида и этанола для уничтожения СРБ в среде. *Desulfovibrio vulgaris* (ATCC7757) выращивали в анаэробных флаконах при 37 °C в течение одного дня с последующим воздействием различных способов смягчения. Результаты исследования показали, что комбинация ультразвука и биоцида может эффективно снизить дозировку биоцида во время обработки от коррозии. Эффективность смягчения на основе комбинации ультразвука и биоцида выше, чем на основе только биоцида, при этом подавление СРБ оказалось в 10 раз более эффективным в соответствии с уменьшением числа клеток планктонных СРБ. Ультразвуковой метод может стать реальной альтернативой в качестве эффективной помощи химическим ингибиторам и биоцидам для более экологичного контроля МІС.

Микробная биопленка и коррозия в системах охлаждения являются наиболее распространенными проблемами, которые повреждают дорогостоящее оборудование, вызывают потери производства и увеличивают затраты на техническое обслуживание. Сульфатредуцирующие бактерии считались основной группой бактерий, вовлеченных в микробиологическую коррозию (MIC). Авторы работы ²² исследовали выживаемость и количество СРБ, связанных с биопленкой, на образцах из оцинкованной стали, нержавеющей стали и меди, используемых при производстве систем охлаждения. Авторы также исследовали влияние монохлорамина на СРБ и на зрелые биопленки смешанных видов, сформированные на образцах, путем имитации условий рециркуляции охлаждающей воды из-за лучшего проникновения в биопленки, чем остаточный хлор. Был сделан вывод, что количество СРБ увеличивалось со временем в объемной воде и на поверхности ($P < 0.01$).

В работе ²³ показано, что биопленки представляют собой сообщества микроорганизмов, которые прилипают к поверхностям, избегая быстрого и эффективного биоцидного действия и вызывая ухудшение качества воды в распределительных сетях. Целью этой работы была оценка эффективности удаления биопленок в распределительных сетях питьевой воды; в качестве биоцидов использовали пероксид водорода и сульфат меди в различных концентрациях (H_2O_2 , 200, 1000 и 12000 мг/л; $CuSO_4$, 0.2, 0.6 и 1.0 мг/л) были применены к экспериментальной системе, используемой для формирования биопленки в распределительной системе Медельина, Колумбия. Время адгезии микроорганизмов к пилоту составило 20 дней. Было получено удаление биопленки на 99% при использовании концентрации H_2O_2 12000 мг/л при времени контакта 60 мин, потребляя 27% исходного H_2O_2 . С другой стороны, при использовании $CuSO_4$ достигается максимальное удаление: 67% при использовании концентрации 1.0 мг/л при времени контакта 60 мин, расходует 41% исходного $CuSO_4$ и подтверждается эффективность удаления пероксида водорода. Было показано, что H_2O_2 эффективно действует на бактериальные клетки, поскольку в трех использованных концентрациях наблюдалось значительное снижение количества гетеротрофных бактерий по сравнению с тремя тестируемыми концентрациями $CuSO_4$.

Воздействие диаминовых ($R_1-NH-R_2-NH_2$) биоцидов А и В на микробную популяцию нефтяного месторождения было исследовано с помощью обратного зондирования генома образца (RSGP) – метода, предназначенного для отслеживания множества бактерий нефтяного месторож-

дения в одиночном анализе. Исследования RSGP популяций сидячих микробов, соскобленных с проб коррозии, полученных с промышленных установок, обработанных биоцидами, показали преобладание видов *Desulfovibrio* или выбранных гетеротрофов. RSGP проб планктонной промышленной воды свидетельствовало о широком распространении микроорганизмов, которое изменялось при добавлении среды для роста СРБ, содержащих различные органические кислоты в качестве доноров электронов для сульфатредукции. Использование обогащенных лактатом, пропионатом или ацетатом *Desulfovibrio spp.*, *Desulfobulbus sp.* или *Desulfobacter spp.* соответственно. Обработка биоцидами планктонных популяций, питающихся лактатом или смесью органических кислот, показала устойчивость Lac6 и Eth3 к 400 ppm биоцида В и 40 ppm биоцида А ²⁴.

В работе ²⁵ показано, что микробная коррозия стала серьезной проблемой в нефтегазовой промышленности. Эта проблема возникает из-за постоянного использования заболачивания водой для повышения нефтеотдачи. Эта вода смачивает стенки нефтепроводов. Микробная коррозия также присутствует на объектах других отраслей промышленности, таких как ядерные энергетические реакторы и большинство гидроэнергетических установок. Увеличение корпоративной инфраструктуры также приводит к усилению микробной коррозии. Сульфатредуцирующие бактерии (СРБ) считаются основным видом бактерий, вызывающих коррозию трубопроводов. Из-за того, что микробная коррозия не до конца изучена, до недавнего времени не было четкого механизма, объясняющего, почему и как возникает микробная коррозия из-за сложности этой области. Новая теория биокаталитического катодного восстановления сульфатов основана на биоэлектрохимии. В этой теории биоэнергетика может объяснить, почему возникает микробная коррозия, а теория внеклеточного переноса электронов способна объяснить, как происходит микробная коррозия. Микробная коррозия может быть вызвана бактериями, восстанавливающими нитраты, что привело к аналогичной биокаталитической теории катодного восстановления нитратов. Оценка электронного посредника предназначалась для подтверждения прогрессирования внеклеточного переноса электронов, которое ожидалось при биокаталитическом катодном восстановлении сульфата. Медиаторы электронов, такие как рибофлавин и флавинадениндинуклеотид, ускоряют микробную коррозию, поддерживая транспорт электронов, окруженный поверхностью железа и биопленкой. В случае дефицита органического углерода элементарное железо заменяло органичес-

кий углерод в качестве источника энергии / донора электронов для СРБ. При чистом недопитании органическим углеродом была достигнута наибольшая глубина питтинга, что согласуется с оценкой биокаталитической катодной сульфатредукции. Растущим запросом и острой необходимостью в нефтегазовой отрасли является поиск эффективного метода предотвращения и/или смягчения микробной коррозии при разумных затратах.

Возвращаясь к глутаровому альдегиду, который является высокоэффективным биоцидом, в работе ²⁶ изучено его влияние на МІС стали Х80 было посредством испытаний на потерю веса, электрохимических измерений и методов анализа поверхности. Результаты показали, что глутаровый альдегид может эффективно облегчить проблему МІС, вызванную СРБ. После добавления 100 частей на миллион (ppm) глутарового альдегида количество клеток СРБ и скорость коррозии образцов значительно снижаются. Повреждения питтинговой коррозии, вызванные СРБ на поверхности стали Х80, контролируются глутаровым альдегидом.

Отмечается ²⁷, что биокоррозия угрожает углеродистой стали, нержавеющей стали и многим другим металлам. В биоперерабатывающей промышленности сосуды реакторов при переработке биомассы и биовыщелачивании подвержены МІС. МІС вызывается биопленками. На формирование и морфологию биопленок может влиять поток жидкости. Скорость жидкости влияет на распределение биоцида и МІС. Таким образом, перед полевыми испытаниями желательно оценить эффективность биоцида для снижения МІС в условиях потока. В этой работе для исследования биоцидного снижения МІС углеродистой стали С1018 при 25 °С в течение 7 дней с использованием обогащенной искусственной морской воды использовался настольный биореактор с замкнутым контуром. Консорциум биопленок нефтяных месторождений был проанализирован с использованием метагеномики. Консорциум биопленок выращивали анаэробно в проточной петле, которая имела сосуд для хранения культуральной среды и камеру для хранения образцов из углеродистой стали С1018. Пептид А (кодовое название) представлял собой химически синтезированный циклический 14-мерный пептид (*cys-ser-val-pro-tyr-asp-tyr-asn-trp-tyr-ser-asn-trp-cys*), основная 12-мерная последовательность которого возникла из диспергирующего биопленку белка, секретиру-

емого морским анемоном, который обладает внешней поверхностью, свободной от биопленки. Он использовался в качестве усилителя биоцида. Комбинация 50 ppm (мас./мас.) биоцида ТНPS (тетракис гидроксиметилфосфония сульфат) + 100 нМ (180 частей на миллиард по массе) пептида А приводила к дополнительному 1-логарифмическому снижению числа сидячих СРБ и кислотности. количество сидячих клеток, продуцирующих бактерии (АКБ), по сравнению с обработкой только ТНPS 50 ppm.

В нашей работе ²⁸ представлены результаты исследования возможностей применения нанокompозита на основе частиц алюминия размерностью 40–60 нм, 1-бутоксид-2-оксазолидинметоксипропана и раствора сульфанола для борьбы с коррозией, вызываемой СРБ. Биоцидные свойства разработанного нанокompозита были исследованы на образцах, полученных из закачиваемой, верхней и нижней пластовых вод и сырой нефти месторождения Биби-Эйбат Апшеронского полуострова (Азербайджанская Республика). По результатам тестов отмечена высокая эффективность и быстрота действия разработанного нанокompозита на микроорганизмы. Кроме того, в экспериментах выявлен синергетический эффект взаимодействия наночастиц алюминия и 1-бутоксид-2-оксазолидинметоксипропана в качестве биоцида. Дополнительно в ходе исследования была изучена эффективность растворов композиций в отношении бактерий *Desulfobacterium*, *Desulfonema*, *Mycobacterium lacticolum*, *Pseudomonas aeruginosa* и грибов *Aspergillus niger*, *Penicillium chryseogenum*, *Cladosporium resinae* и *Candida tropicalis* на образцах смазочного масла М-8 и эмульсионной смазочно-охлаждающей жидкости. Уровень противомикробной активности определялся по величине диаметра зоны угнетения микроорганизмов, составившей 3.0 см для бактерий и 1.0 см – для плесневых грибов. Сделан вывод об эффективности нанокompозита в качестве биоцида и о целесообразности его использования в качестве добавки к реагентам, повышающим коэффициент извлечения нефти.

Таким образом, биоцидные добавки находят самое широкое применение в нефте- и газодобывающей промышленности и являются одним из основных эффективных методов борьбы с микроорганизмами, в том числе и СРБ. В качестве биоцидов могут быть использованы соединения на растительной основе (экстракты зеленых растений), а также органические и неорганические соединения.

Литература

1. Vaithiyanathan Sh., Chandrasekaran K., Barik R.C. Green biocide for mitigating sulfate-reducing bacteria influenced microbial corrosion // *3-Biotech.*– 2018.– V.8.– Pp.495-499.
2. Neam N., Altalhi A., Mohammed N., Kana M. Growth Inhibition of Sulfate-Reducing Bacteria during Gas and Oil Production Using Novel Schiff Base Diquaternary Biocides: Synthesis, Antimicrobial, and Toxicological Assessment // *ACS Omega.*– 2022.– V.7, №44.– Pp.40098-40108.
3. Salwanis W., Insuirah N., Abdullah A. Natural Biocides for Mitigation of Sulphate Reducing Bacteria // *International Journal of Corrosion.*– 2018.– №2.– Pp.1-7.
4. Williams T. Efficacy of isothiazolone biocide versus sulfate reducing bacteria (SRB) // *NACE International Corrosion Conference Series.*– 2009.– Pp.17-19.
5. Cheung W.C., Beech I.B., Campbell S., Satherley J. The effect of industrial biocides on sulphate-reducing bacteria under high pressure // *International Biodeterioration & Biodegradation.*– 1994.– V.33, №4.– Pp.299-310.
6. Pereira G., Pilz-Junior H., Corcao G. The impact of bacterial diversity on resistance to biocides in oilfields // *Scientific Reports.*– 2021.– V.11.– Pp.23027-23032.
7. Xue Y., Voordouw G. Control of Microbial Sulfide Production with Biocides and Nitrate in Oil Reservoir Simulating Bioreactors // *Front. Microbiol.*– 2015.– V.6, №8.– Pp.1387-1396.
8. Montgomery A.D., McLnerney M., Sublette K.L. Microbial control of the production of hydrogen sulfide by sulfate-reducing bacteria // *Biotechnol. Bioeng.*– 1990.– V.35, №5.– Pp.533-539.
9. Wen J., Zhao K., Tingyue G., Raad I. A green biocide enhancer for the treatment of sulfate-reducing bacteria (SRB) biofilms on carbon steel surfaces using glutaraldehyde // *International Biodeterioration & Biodegradation.*– 2009.– V.63, №8.– Pp.1102-1106.
10. Tripathi A., Thakur P., Saxena P., Rauniyar Sh. Gene Sets and Mechanisms of Sulfate-Reducing Bacteria Biofilm Formation and Quorum Sensing With Impact on Corrosion // *Front. Microbiol.*– 2021.– V.29, №12.– Pp.754140-754149.
11. El-zanfaly H.T., Kassim F.A., Hassan H.M. The effect of selected biocides on sulfate-reducing bacteria // *Environmental Toxicology.*– 1986.– V.1, №4.– Pp.455-464.
12. Omran B., Fatthallah N., Gendy N., Shatoury E. Green Biocides against Sulphate Reducing Bacteria and Macrofouling Organisms // *J. Pure Appl. Microbiol.*– 2013.– V.7, №3.– Pp.2219-2232.
13. Grab L.A., Theis A.B. Comparative biocidal efficacy vs. sulfate-reducing bacteria // *Material Performance.*– 1993.– V.32, №6.– Pp.59-62.
14. Jia R., Yang D., Hasrizal B., Rahman A. Laboratory testing of enhanced biocide mitigation of an oilfield biofilm and its microbiologically influenced corrosion of carbon steel in the presence of oilfield chemicals // *International Biodeterioration & Biodegradation.*– 2017.– V.125.– Pp.116-124.
15. Rasheed P., Pandey R., Jabbar Kh., Samara A. Chitosan/Lignosulfonate Nanospheres as «Green» Biocide for Controlling the Microbiologically

References

1. Vaithiyanathan Sh., Chandrasekaran K., Barik R.C. [Green biocide for mitigating sulfate-reducing bacteria influenced microbial corrosion]. *3-Biotech.*, 2018, vol. 8, pp.495-499.
2. Neam N., Altalhi A., Mohammed N., Kana M. [Growth Inhibition of Sulfate-Reducing Bacteria during Gas and Oil Production Using Novel Schiff Base Diquaternary Biocides: Synthesis, Antimicrobial, and Toxicological Assessment]. *ACS Omega*, 2022, vol.7, no.44, pp.40098-40108.
3. Salwanis W., Insuirah N., Abdullah A. [Natural Biocides for Mitigation of Sulphate Reducing Bacteria]. *International Journal of Corrosion*, 2018, no.2, pp.1-7.
4. Williams T. [Efficacy of isothiazolone biocide versus sulfate reducing bacteria (SRB)]. *NACE International Corrosion Conference Series*, 2009, USA, pp.17-19.
5. Cheung W.C., Beech I.B., Campbell S., Satherley J. [The effect of industrial biocides on sulphate-reducing bacteria under high pressure]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 1994, vol.33, no.4, pp.299-310.
6. Pereira G., Pilz-Junior H., Corcao G. [The impact of bacterial diversity on resistance to biocides in oilfields]. *Scientific Reports*, 2021, vol.11, pp.23027-23032.
7. Xue Y., Voordouw G. [Control of Microbial Sulfide Production with Biocides and Nitrate in Oil Reservoir Simulating Bioreactors]. *Front. Microbiol.*, 2015, vol.6, no.8, pp.1387-1396.
8. Montgomery A.D., McLnerney M., Sublette K.L. [Microbial control of the production of hydrogen sulfide by sulfate-reducing bacteria]. *Biotechnol. Bioeng*, 1990, vol.35, no.5, pp.533-539.
9. Wen J., Zhao K., Tingyue G., Raad I. [A green biocide enhancer for the treatment of sulfate-reducing bacteria (SRB) biofilms on carbon steel surfaces using glutaraldehyde]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2009, vol.63, no.8, pp.1102-1106.
10. Tripathi A., Thakur P., Saxena P., Rauniyar Sh. [Gene Sets and Mechanisms of Sulfate-Reducing Bacteria Biofilm Formation and Quorum Sensing With Impact on Corrosion]. *Front. Microbiol.*, 2021, vol.29, no.12, pp.754140-754149.
11. El-zanfaly H.T., Kassim F.A., Hassan H.M. [The effect of selected biocides on sulfate-reducing bacteria]. *Environmental Toxicology*, 1986, vol.1, no.4, pp.455-464.
12. Omran B., Fatthallah N., Gendy N., Shatoury E. [Green Biocides against Sulphate Reducing Bacteria and Macrofouling Organisms]. *J. Pure Appl. Microbiol.*, 2013, vol.7, no.3, pp.2219-2232.
13. Grab L.A., Theis A.B. [Comparative biocidal efficacy vs. sulfate-reducing bacteria]. *Material Performance*, 1993, vol.32, no.6, pp.59-62.
14. Jia R., Yang D., Hasrizal B., Rahman A. [Laboratory testing of enhanced biocide mitigation of an oilfield biofilm and its microbiologically influenced corrosion of carbon steel in the presence of oilfield chemicals]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2017, vol.125, pp.116-124.
15. Rasheed P., Pandey R., Jabbar Kh., Samara A. [Chitosan/Lignosulfonate Nanospheres as «Green» Biocide for Controlling the Microbiologically

- Influenced Corrosion of Carbon Steel // *Materials*.– 2020.– V.13, №11.– Pp. 2484-2492.
16. Mert O., Sungur E., Nihal G., Cansever N. Biocides Effect on the Microbiologically Influenced Corrosion of Pure Copper by *Desulfovibrio sp.* // *Journal of Electrochemical Science and Technology*.– 2018.– V.9, №1.– Pp.44-50.
 17. Aiad I., El-Didamony G., Shaban S., Sayed A., Mahdy W. Synergistic Effect of Some Commercial Materials as Biocide and Corrosion Inhibitor for Petroleum Industry // *Middle East Journal of Applied Sciences*.– 2014.– V.4, №3.– Pp.436-442.
 18. Silva P., Senna L., Gonsalves M., Lago D. Microbiologically-Influenced Corrosion of 1020 Carbon Steel in Artificial Seawater Using Garlic Oil as Natural Biocide // *Materials Research*.– 2019.– V.22, №4.– Pp.131-137.
 19. Erisvaldo J., Lima L., Bernardes L., Almeida P. Inhibition of microbial sulfate reduction by molybdate // *Brasilian Journal of Petroleum and Gas*.– 2015.– V.9, №3.– Pp.95-120.
 20. Bakar A., Noor N., Yahava N., Mohd R. Disinfection of Sulfate Reducing Bacteria using Ultraviolet Treatment in Mitigating Microbiologically Influenced Corrosion // *Journal of Biological Sciences*.– 2014.– V.14, №3.– Pp.340-354.
 21. Rasol R., Noor N., Yahava N., Bakar A. Combination effects of ultrasound wave and biocide treatment on the growth of sulfate reducing bacteria (SRB) // *Desalination and Water Treatment*.– 2014.– V.52.– Pp.19-21.
 22. Sungur E., Turetgen I., Reza J., Cotu A. Monitoring and disinfection of biofilm-associated sulfate reducing bacteria on different substrata in a simulated recirculating cooling tower system // *Turkish Journal of Biology*.– 2010.– V.34, №4.– Pp.123-129.
 23. Rodriquez D., Penuela G., Morato J. Evaluation of the biocidal potential of hydrogen peroxide and copper sulphate for biofilm removal in drinking water systems // *Rev. Production + Limpia*.– 2013.– V.8, №1.– Pp.13-21.
 24. Telang A., Ebert S., Foght J., Westlake D. Effects of two diamine biocides on the microbial community from an oil field // *Canadian Journal of Microbiology*.– 1998.– V.44, №11.– Pp.69-76.
 25. El-Shamy A. A Review on: Biocidal Activity of Some Chemical Structures and Their Role in Mitigation of Microbial Corrosion // *Egyptian Journal of Chemistry*.– 2020.– V.63, №12.– Pp.5251-5267.
 26. Lanxuan L., Fu Q., Peng C., Boxin W. Effect of Glutaraldehyde as a Biocide against the Microbiologically Influenced Corrosion of X80 Steel Pipeline // *Journal of Pipeline Systems Engineering and Practice*.– 2022.– V.13, №3.– Pp.134-139.
 27. Wang Q., Unsal T., Kumseranee S., Punpruk S. Mitigation of carbon steel biocorrosion using a green biocide enhanced by a nature-mimicking anti-biofilm peptide in a flow loop // *Bioresources and Bioprocessing*.– 2022.– V.9.– Pp.67-82.
 28. Шамилов В.М., Бабаев Э.Р., Шамилов Ф.В. Исследование возможности применения многофункциональной композиции на основе наночастиц алюминия в качестве средства борьбы с бактериальной коррозией // *Территория Нефтегаз*.– 2019.– №3.– С.324-329.
 - Influenced Corrosion of Carbon Steel]. *Materials*, 2020, vol.13, no.11, pp.2484-2492.
 16. Mert O., Sungur E., Nihal G., Cansever N. [Biocides Effect on the Microbiologically Influenced Corrosion of Pure Copper by *Desulfovibrio sp.*]. *Journal of Electrochemical Science and Technology*, 2018, vol.9, no.1, pp.44-50.
 17. Aiad I., El-Didamony G., Shaban S., Sayed A., Mahdy W. [Synergistic Effect of Some Commercial Materials as Biocide and Corrosion Inhibitor for Petroleum Industry]. *Middle East Journal of Applied Sciences*, 2014, vol.4, no.3, pp.436-442.
 18. Silva P., Senna L., Gonsalves M., Lago D. [Microbiologically-Influenced Corrosion of 1020 Carbon Steel in Artificial Seawater Using Garlic Oil as Natural Biocide]. *Materials Research*, 2019, vol.22, no.4, pp.131-137.
 19. Erisvaldo J., Lima L., Bernardes L., Almeida P. [Inhibition of microbial sulfate reduction by molybdate]. *Brasilian Journal of Petroleum and Gas*, 2015, vol.9, no.3, pp.95-120.
 20. Bakar A., Noor N., Yahava N., Mohd R. [Disinfection of Sulfate Reducing Bacteria using Ultraviolet Treatment in Mitigating Microbiologically Influenced Corrosion]. *Journal of Biological Sciences*, 2014, vol.14, no.3, pp.340-354.
 21. Rasol R., Noor N., Yahava N., Bakar A. [Combination effects of ultrasound wave and biocide treatment on the growth of sulfate reducing bacteria (SRB)]. *Desalination and Water Treatment*, 2014, vol.52, pp.19-21.
 22. Sungur E., Turetgen I., Reza J., Cotu A. [Monitoring and disinfection of biofilm-associated sulfate reducing bacteria on different substrata in a simulated recirculating cooling tower system]. *Turkish Journal of Biology*, 2010, vol.34, no.4, pp.123-129.
 23. Rodriquez D., Penuela G., Morato J. [Evaluation of the biocidal potential of hydrogen peroxide and copper sulphate for biofilm removal in drinking water systems]. *Rev. Production + Limpia*, 2013, vol.8, no.1, pp.13-21.
 24. Telang A., Ebert S., Foght J., Westlake D. [Effects of two diamine biocides on the microbial community from an oil field]. *Canadian Journal of Microbiology*, 1998, vol.44, no.11, pp.69-76.
 25. El-Shamy A. [A Review on: Biocidal Activity of Some Chemical Structures and Their Role in Mitigation of Microbial Corrosion]. *Egyptian Journal of Chemistry*, 2020, vol.63, no.12, pp.5251-5267.
 26. Lanxuan L., Fu Q., Peng C., Boxin W. [Effect of Glutaraldehyde as a Biocide against the Microbiologically Influenced Corrosion of X80 Steel Pipeline]. *Journal of Pipeline Systems Engineering and Practice*, 2022, vol.13, no.3, pp.134-139.
 27. Wang Q., Unsal T., Kumseranee S., Punpruk S. [Mitigation of carbon steel biocorrosion using a green biocide enhanced by a nature-mimicking anti-biofilm peptide in a flow loop]. *Bioresources and Bioprocessing*, 2022, vol.9, pp.67-82.
 28. Shamilov V.M., Babayev E.R., Shamilov F.V. *Issledovaniye vozmozhnosti primeneniya mnogofunktsional'noy kompozitsii na osnove nanochastits alyuminiya v kachestve sredstva bor'by s bakterial'noy korroziyey* [Study of the possibility of using a multifunctional composition based on aluminum nanoparticles as a means of combating bacterial corrosion]. *Territoriya Neftegaz* [Neftegaz Territory], 2019, №3, pp.324-329.

Э. Р. Низаева (к.х.н., доц.), Ш. Ш. Джумаев (к.х.н., инж.)

**ТЕРМИЧЕСКАЯ ПЕРЕГРУППИРОВКА
АРИЛАЛЛИЛОВЫХ ЭФИРОВ**

Уфимский государственный нефтяной технический университет
кафедра общей, аналитической и прикладной химии
450064, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; e-mail: e-nizaeva@mail.ru

E. R. Nizaeva, Sh. Sh. Dzhumayev

THERMAL REARRANGEMENT OF ARYLALLYL ETHERS*Ufa State Petroleum Technological University**1, Kosmonavtov Str., 450064, Ufa, Russia; e-mail: e-nizaeva@mail.ru*

Проведена термическая перегруппировка арилаллиловых эфиров. Определено влияние заместителей в ароматическом ядре на конверсию эфиров и селективность образования *орто*-аллилфенолов. Установлено, что метильные группы в *мета*- и *пара*-положении ароматического ядра повышают активность эфиров в перегруппировке. При введении одного или двух атомов хлора в ядро активность субстрата возрастает в 2–3 раза и перегруппировка практически полностью завершается за 4–5 ч. Найдены условия проведения реакций, при которых выход продуктов перегруппировки составил 90–99 %.

Ключевые слова: арилаллиловые эфиры; *орто*-аллилфенолы; термическая перегруппировка.

Thermal rearrangement of arylallyl esters was carried out. The effect of substituents in the aromatic core on the conversion of esters and the selectivity of the formation of *ortho*-allylphenols was determined. It was found that methyl groups in the *meta*- and *para*-positions of the aromatic core increase the activity of esters in rearrangement. When one or two chlorine atoms are introduced into the nucleus, the activity of the substrate increases 2–3 times and the rearrangement is almost completely completed in 4–5 hours. The conditions of the reactions were found under which the yield of the rearrangement products was 90–99 %.

Key words: arylallyl esters; *ortho*-allylphenols; thermal rearrangement.

Работа выполнена в рамках госзадания Минобрнауки России в сфере научной деятельности, FEUR-2023-0006 «Разработка и создание малотоннажных продуктов и реагентов (ингибиторы коррозии и солеотложения, антиоксиданты, биоциды, присадки и др.) для процессов нефтегазовой химии и очистки водных сред от загрязнений, замещающих импортные вещества и материалы. Теоретические и экспериментальные подходы».

The work was carried out within the framework of the state task of the Ministry of Education and Science of Russia in the field of scientific activity, FEUR-2023-0006 «Development and creation of low-tonnage products and reagents (corrosion and scale inhibitors, antioxidants, biocides, additives, etc.) for the processes of oil and gas chemistry and the purification of aqueous media from pollution replacing imported substances and materials. Theoretical and experimental approaches».

Известно, что термическая перегруппировка аллилфениловых эфиров приводит к соответствующим *орто*-аллилфенолам, которые представляют значительный практический интерес¹. В частности, фенолы, содержащие различные (алкильные, арильные, алкоксиалкильные и др.) заместители в *орто*-положении широко используются при получении присадок и добавок к маслам, топливам, полимерам^{2,3}. Этим определяется важ-

ность и актуальность оптимизации перегруппировки арилаллиловых эфиров.

Мы изучили изомеризацию соответствующих эфиров метил-, хлор- и дихлорфенолов **1a–9a**. Их синтез провели по известной методике⁴. Изомеризацию проводили без катализатора и растворителя в инертной среде в стеклянном реакторе, оборудованном устройством для отбора проб.

Было установлено, что заместители в ароматическом ядре стимулируют образование соответствующих аллилфенолов (рис. 1).

Дата поступления 01.11.22

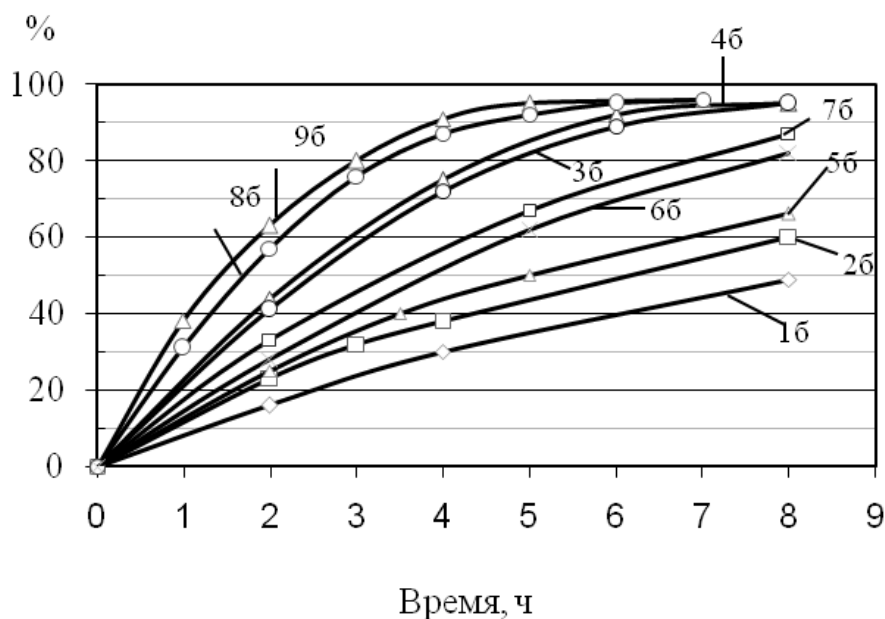


Рис. 1. Перегруппировка аллилфениловых эфиров **1а-9а**. Условия: температура 180 °С, без растворителя, стеклянный реактор, загрузка 0.1 моль эфиров **1а-9а**)

Лучшие результаты (количественный выход аллилфенолов **4б** и **9б** за 5 ч) получены при изомеризации эфиров 2-метил-4-хлорфенола **4а** и 4-метил-2-хлорфенола **9а**.

Отметим, что монозамещенные арилаллиловые эфиры **2а** и **5а** обладают наименьшей активностью, выходы соответствующих *орто*-замещенных фенолов **2б** и **5б** через 8 ч не превышали 60–65 % (рис.1).

Полученные результаты соответствуют известным данным об электронном сдвиге в ходе перегруппировки, которая облегчается с увеличением числа заместителей в ароматическом ядре ⁵.

Полученные *орто*-аллилфенолы **1б-9б**, как было показано ранее ⁶, могут быть использованы при создании композиций с высокой гербицидной и фунгицидной активностью.

Экспериментальная часть

Состав реакционных смесей анализировали методом ГЖХ на хроматографах «Chrom-5» и «Цвет-500М» с пламенно-ионизационным детектором, колонки из нержавеющей стали 1000×5 мм и 3000×5 мм, газ-носитель – азот, гелий. Неподвижные фазы: 1) 5% SE-30 на Inerton N-AW, 2) СКТФВ-803 на хроматоне N-AW-DMCS. Спектры ЯМР ¹H и ¹³C регистрировали на спектрометре «Bruker AM-300» (300.3 и 75.47 МГц соответственно). Химические сдвиги приведены в шкале δ (м.д.) относительно ТМС как внутреннего стандарта. Расшифровку ЯМР-спектров проводили с помощью программы ACDFull. ИК-спектры записаны на приборах «UR-20» и «Specord M-80» в

тонком слое или вазелиновом масле. Хромато-масс-спектры записывали на приборе «Hewlett Packard» при ионизирующем вращении 70 эВ (температура ионизирующей камеры 270 °С, температура прямого ввода 50–270 °С, скорость нагрева 10 °С/мин, стеклянный капилляр «Ultra» 50 м×2.5×10⁻⁴ м, расход гелия 3 мл/мин) и на приборе фирмы «Agilent» (газовый хроматограф 6890N и масс-селективный детектор 5973inert). Разделение образца проводили на колонке HP-5MS длиной 30 м с внутренним диаметром 0.25 мм и толщиной неподвижной жидкой фазы 0.25 мкм при постоянном давлении газа-носителя (16 psi). Ввод образца осуществлялся автоматическим дозатором фирмы «Agilent» 7683 в режиме с делением потока 1:10. Температура инжектора 250 °С. Программирование температуры термостата колонки осуществлялось с 30 до 60 °С со скоростью 20 °С/мин, далее до 250 °С со скоростью 6 °С/мин. Общее время анализа 47 мин. Для получения масс-спектров соединений использовали электронную ионизацию. Условия детектирования: температура ионного источника 230 °С; квадруполь 150 °С, переходного канала 280 °С; сброс растворителя 0–3 мин; энергия ионизирующих электронов 70 эВ; детектирование в режиме SCAN по полному ионному току; сканирование масс-спектров – от 45 до 600 а.е.м. Чистоту соединений оценивали по хроматограмме в принятых условиях в режиме сканирования по полному ионному току (TIC).

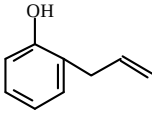
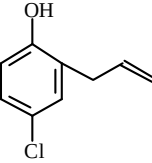
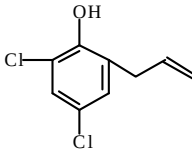
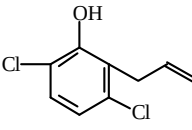
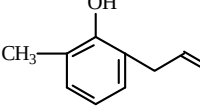
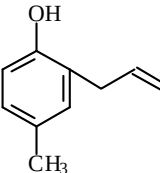
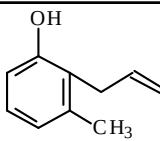
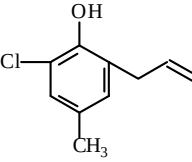
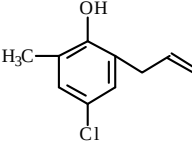
Термическую перегруппировку арилаллиловых эфиров **1а-9а** проводили в двугорлой колбе, снабженной обратным холодильником и термо-

метром при 180 и 200 °С. В качестве бани использовали сплав Вуда. В реакционную колбу загружали 0.1 моль арилаллилового эфира и кипятили в течение 4–9 ч. Ход реакции контролировали по данным ГЖХ. По окончании реакции продукты перегруппировки перегоняли в вакууме.

Физико-химические свойства *орто*-аллил-фенолов **16–96** (табл. 1) хорошо совпали с литературными данными ⁷. Анализ ИК-спектроскопии *орто*-аллилфенолов **16–96** выявил наличие гидроксильной группы в области 3470–3530 см⁻¹.

Таблица 1

Физико-химические характеристики *орто*-аллилфенолов

Структурная формула	$T_{\text{кип}}$	Выход, %
 16	70–72 °С (2 мм рт. ст.)	95
 26	103–104 °С (5 мм рт. ст.)	98
 36	114 °С (4 мм рт. ст.)	93
 46	110 °С (4 мм рт. ст.)	97
 56	118 °С (12 мм рт. ст.)	98
 66	117–119 °С (18 мм рт. ст.)	96
 76	89–90 °С (4 мм.рт.ст.)	95
 86	99–101 °С (14 мм рт. ст.)	97
 96	108–111 °С (14 мм рт. ст.)	98

Литература

1. Krenske E.H., Burns J.M., McGeary R.P. Claisen rearrangements of benzyl vinyl ethers: theoretical investigation of mechanism, substituent effects, and regioselectivity // *Org. Biomol. Chem.* – 2017. – V.15, №37. – Pp.7887-7893.
2. Berlin A.A., Kablov V.F., Pimerzin A.A., Zlotsky S.S. Key Elements in Polymers for Engineers and Chemists. From Data to Applications. – Toronto New Jersey: Apple Academic Press, 2014. – 433 p.
3. Горение, деструкция и стабилизация полимеров / Под ред. Заикова Г.Е. – СПб: Научные основы и технологии, 2008. – 422 с.
4. Ганиуллина Э.Р., Злотский С.С., Вороненко Б.И., Имашев У.Б. Аллиловые эфиры аллилфенолов // *Баш. хим. ж.* – 2008. – Т.15, №1. – С.120-122.
5. Dyachenko V.D., Baryshev B.N., Nenajdenko V.G. [3,3]-Sigmatropic rearrangements: a variety of methods and recent advances // *Russ. Chem. Rev.* – 2022. – V.91, №8. – RCR5039.
6. Ганиуллина Э.Р., Б.И. Вороненко, В.М. Кузнецов, Р.М. Мазитов, С.С. Злотский, Т.Ф. Дехтярь Гербицидная и биологическая активность *гем*-дихлорциклопропанов на основе арилаллиловых эфиров // *Баш. хим. ж.* – 2008. – Т.15, №3. – С.53-56.
7. Кипер Р.А. Физико-химические свойства веществ. – Хабаровск, 2013. – 1016 с.

References

1. Krenske E.H., Burns J.M., McGeary R.P. [Claisen rearrangements of benzyl vinyl ethers: theoretical investigation of mechanism, substituent effects, and regioselectivity]. *Org. Biomol. Chem.*, 2017, vol.15, no.37, pp.7887-7893.
2. Berlin A.A., Kablov V.F., Pimerzin A.A., Zlotsky S.S. [Key Elements in Polymers for Engineers and Chemists. From Data to Applications]. Toronto New Jersey, Apple Academic Press, 2014, 433 p.
3. *Gorenie, destruktziya i stabilizatsiya polimerov* [Combustion, destruction and stabilization of polymers]. Ed. Zaikov G.E. Saint Petersburg, Nauchnye osnovy i tekhnologii Publ., 2008, 422 p.
4. Ganiullina E.R., Zlotsky S.S., Voronenko B.I., Imashev U.B. *Allilovye efiry allilfenolov* [Allyl ethers of allylphenols]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2008, vol.15, no.1, pp.120-122.
5. Dyachenko V.D., Baryshev B.N., Nenajdenko V.G. [[3,3]-Sigmatropic rearrangements: a variety of methods and recent advances]. *Russ. Chem. Rev.*, 2022, vol.91, no.8, RCR5039.
6. Ganiullina E.R., Voronenko B.I., Kuznetsov V.M., Mazitov R.M., Zlotsky S.S., Dekhtyar' T.F. *Gerbitsidnaya i biologicheskaya aktivnost' gem.-dikhlorsiklopropanov na osnove arilallilovykh efirov* [Herbicidal and biological activity of heme-dichlorocyclopropanes based on arylallyl esters]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2008, vol.15, no.3, pp.53-56.
7. Kiper R.A. *Fiziko-khimicheskiye svoystva veshchestv* [Physico-chemical properties of substances]. Khabarovsk, 2013, 1016 p.

П. Б. Кадычагов (к.х.н., н.с.)^а, В. С. Овсянникова (к.х.н., с.н.с.)^б

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И МИКРОФЛОРЫ В ПОЧВАХ ВОКРУГ ТОМСКОГО НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО КОМБИНАТА

*Институт химии нефти Сибирского отделения Российской Академии наук,
^а лаборатория природных превращений нефти, ^б лаборатория коллоидной химии нефти
634055, Россия, г. Томск, пр. Академический, 4; e-mail: varja@ipc.tsc.ru*

P. B. Kadychagov, V. S. Ovsyannikova

STUDY OF THE COMPOSITION OF ORGANIC COMPOUNDS AND MICROFLORA OF SOILS AROUND THE TOMSK PETROCHEMICAL PLANT

*Institute of Petroleum Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences
4, Prospekt Akademicheskiiy Str., 634055, Tomsk, Russia; e mail: varja@ipc.tsc.ru*

Исследование состава органических компонентов и структуры микрофлоры в образцах почвы в непосредственной близости от предприятия «Томскнефтехим» показало, что суммарное содержание экстрагируемого метанолом и хлороформом вещества в верхнем слое варьирует в пределах 14–30 мг/кг почвы. На долю *n*-алканов приходится 7–20 %, в основном природного происхождения (высшие растения). Об антропогенном влиянии свидетельствует повышенное в 18–70 раз по сравнению с фоновым содержание нефтяных гопанов и стеранов, в 3–9 раз – полиароматических углеводородов, пирогенного происхождения (преобладание тетра- и пентациклических ПАУ над более легкими) углеводородов в исследуемых почвах, превышение ПДК в половине проб по бенз[*a*]пирену. В структуре почвенной микрофлоры присутствуют все группы, осуществляющие основные ступени разложения органического вещества: аммонификаторы (7–240 млн/г), амилотические микроорганизмы, использующие органическое вещество без азота (8–45 млн/г), педотрофы (5–15 млн/г), олигокарбофилы и олигонитрофилы (20–300 млн/г). Концентрации углеводородов в почвах около предприятия «Томскнефтехим», несмотря на превышение ПДК по отдельным компонентам, не оказывают токсического воздействия на почвенную микрофлору: высокая численность и достаточное разнообразие микрофлоры говорят о способности этих почв к самовосстановлению при попадании в них более высоких концентраций углеводородов.

Ключевые слова: *n*-алканы, ароматические углеводороды; кислородсодержащие органические соединения; почва, почвенная микрофлора, хромато-масс-спектрометрия; эколого-трофические коэффициенты.

The study of the composition of soil organic components and the structure of microflora in soil samples in the immediate vicinity of the Tomsk Petrochemical Plant («Tomskneftekhim» enterprise) shows that the total content of methanol and chloroform extractable matter in the upper layer varies from 14 to 30 mg/kg of soil. The share of *n*-alkanes accounts for 7–20 % of the content of organic matter, which is mainly of natural origin (higher plants). Anthropogenic influence is evidenced by the content of petroleum hopanes and steranes which is an 18–70 times higher compared to the background matter content. An estimated 3 to 9 times higher content of polyaromatic hydrocarbons (PAHs), a pyrogenic origin of soil pollutants (the predominance of tetra- and pentacyclic PAHs over lighter ones), and excess of MAC of benzo[*a*]pyrene in a half of the samples also testify to the man-induced impact. The structure of soil microflora includes all the main groups of microorganisms which carry out the organic matter decomposition at different stages. These are the following decomposers: ammonifiers (7–240 million/g), microorganisms that use organic matter without nitrogen (8–45 million/g), pedotrophs (5–15 million/g), oligocarbophils and oligonitrophils (20–300 ppm). The concentrations of hydrocarbons in soil sampled in the near vicinity of the «Tomskneftekhim» enterprise, although they exceed the MAC for some components, do not have a toxic effect on soil microflora. The high abundance and enough variety of microflora suggest a good restoration potential of these soils in the event of their pollution with hydrocarbons in higher concentrations.

Key words: *n*-alkanes, aromatic hydrocarbons; ecotrophic coefficients; gas chromatography-mass spectrometry; oxygen-containing organic compounds; soil; soil microflora.

Дата поступления 10.11.22

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

Нефтепереработка – важная отрасль российской промышленности. Опасными факторами на нефтеперерабатывающих предприятиях являются высокие уровни давления и температуры, агрессивность и токсичность многих реагентов и продуктов синтеза, что может приводить к авариям со значительными экологическими последствиями¹. Кроме того, даже современные системы экологической безопасности не могут гарантировать полной изоляции производства от окружающей среды: возможны выбросы нефтяных компонентов в атмосферу, вынос их с территории предприятия с ливневыми водами, утечками при транспортировке готовой продукции. Выпадающие с атмосферными осадками и аэрозолями поллютанты накапливаются в почве, которая долгое время сохраняет следы всех негативных влияний, меняющие ее физико-механические, химические и биологические показатели². Поэтому отслеживание уровня загрязнения прилегающей к предприятию территории является актуальной задачей. Одним из биологических показателей, а также основой самовосстановления является состояние микрофлоры, которая реагирует на любые воздействия изменением количественного и качественного состава, а также структуры микробного сообщества – соотношения эколого-трофических групп микроорганизмов³.

В связи с этим, целью данной работы было определение состава нефтезагрязняющих компонентов и оценка численности и соотношения основных эколого-трофических групп микроорганизмов в почвенном покрове вокруг нефтеперерабатывающего предприятия под Томском.

Материалы и методы исследования

В качестве объекта исследования был взят Томский нефтехимический комбинат (ТНХК, «Томскнефтехим») – одно из крупнейших нефтеперерабатывающих предприятий Томской области, открытый в 1980 г., в настоящее время входящий в состав компании СИБУР. Основная продукция предприятия – полимеры: полипропилен базовых и пищевых марок, полиэтилен низкой плотности пленочного и литьевого назначения, композиции полиэтилена кабельного назначения⁴.

«Томскнефтехим» расположен в 12 км к северу от г. Томска и в 6 км к востоку от г. Северск.

The work was carried out within the framework of the state task of the Institute of Petroleum Chemistry, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, funded by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (NIOKTR 121031500046-7).

Преобладающим направлением ветра в Томском районе является юго-западное, что препятствует попаданию воздушных выбросов от предприятия в эти города⁵⁻⁷.

Для выявления влияния ТНХК на экологическое состояние почвы были проанализированы образцы, отобранные с пяти точек в 1 км к северу от предприятия в качестве фона и по углам территории в 200–300 м от забора с северо-западной стороны (1), с юго-западной (2), с юго-восточной (3) и северо-восточной (4). Пробы почвы отбирали в конце вегетационного периода (октябрь) с глубины 0–10, 10–20 и 20–30 см.

В образцах с глубины 0–10 см анализировали содержание углеводов (УВ), во всех образцах – влажность и зольность почвы, содержание гумуса, рН и катионно-анионный состав водной вытяжки, содержание микрофлоры основных групп, формирующих почвенное плодородие.

Органическое вещество (ОВ) из проб почвы экстрагировали парами 7%-ного раствора метанола в хлороформе. Компонентный состав исследовали методом хроматомасс-спектрометрии на приборе 6890N/5973 фирмы «Agilent» с использованием дейтероаценафтена C₁₂D₁₀ в качестве внутреннего стандарта. Анализ проводили с помощью электронной ионизации при энергии электронов 70 эВ и температуре камеры 250 °С. Режим хроматографического разделения: изотерма 80 °С в течение 2 мин, затем нагрев со скоростью 3 °С/мин до 280 °С и изотерма на 25 мин. Температура инжектора 250 °С. Хроматографическая колонка капиллярная DB-5MS (30×0.25×0.25). Газ-носитель – гелий. Полученные данные обрабатывали с помощью программы *ChemStation*.

Влажность почвенных образцов определяли по ГОСТ 28268-89. Эти значения использовали для последующего пересчета содержания микрофлоры в образцах с разной влажностью на 1 г сухой почвы.

Зольность почв определяли гравиметрически после прокаливания в муфельной печи в течение 6 ч при 600 °С.

Содержание гумуса в почвах определяли по методу Тюрина⁸.

Для определения рН и катионно-анионного состава готовили водную вытяжку из почвы в соотношения 1:25⁹. рН определяли на иономере И-60 МИ со стеклянным электродом.

Содержание анионов и катионов определяли методом капиллярного электрофореза на приборе «Капель-105»^{10, 11}.

Численность трофических групп почвенной микрофлоры, осуществляющих разные стадии разложения органического вещества, определяли посевом на плотные среды: на мясопептонный агар (МПА) для учета аммонификаторов, использующих в качестве источника углерода и азота свежее органическое вещество (белки); на крахмало-амиачный агар (КАА) для учета группы микроорганизмов, разлагающих углеводы и усваивающих минеральный азот¹². Численность педотрофной микрофлоры, разлагающей гуминовые кислоты, определяли на почвенном агаре (ПА). Группу олигокарбофилов и олигонитрофилов, способную выживать при крайне низких концентрациях биогенных элементов, учитывали на голодном агаре (ГА)¹³. Для оценки особенностей почвообразующих процессов и экологического состояния почв рассчитывали трофические коэффициенты – соотношения численностей групп на указанных средах. Коэффициент минерализации – это отношение численностей КАА/МПА, коэффициент олиготрофности – ГА/МПА, коэффициент педотрофности – ПА/МПА¹⁴.

Результаты и их обсуждение

В составе органических соединений, выделенных из проб почв, были идентифицированы *n*-алканы и нафтеносодержащие органические соединения, представленные карбоновыми кислотами, метиловыми, этиловыми, пропиловыми эфирами карбоновых кислот, альдегидами и кетонами, а также нефтяные гопаны и стераны, полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) (табл. 1).

Максимальные суммарные содержания анализируемых органических веществ (ОВ) было определено в точках 1 и 3 на северо-западе и юго-во-

стоке от комбината (табл. 1). Доля *n*-алканов в пробах составляла 7–20 % от всех определяемых ОВ, причем нечетные гомологи преобладали над четными ($CPI = 3.2–3.4$), доминировали C_{27} , C_{29} и C_{31} с максимумом на C_{29} , что говорит об их нетехногенном происхождении (высшие растения)¹⁵. Исключение составила проба с фоновой точки, где разница между четными и нечетными гомологами велика и основной вклад в содержание пришелся на «горб» на кривой распределения в области $C_{21}–C_{27}$. Такое распределение характерно для старых деградированных загрязнений нефтепродуктами (рис. 1а).

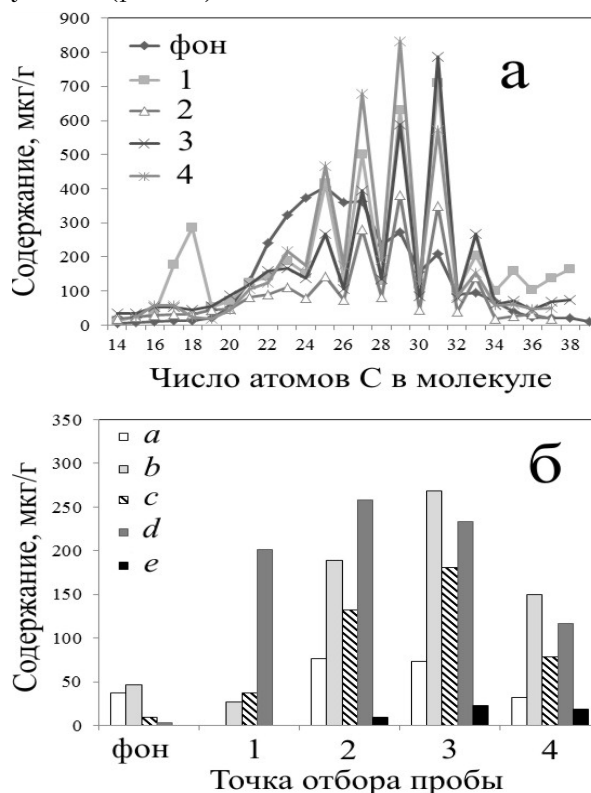


Рис. 1. Молекулярно-массовое распределение *n*-алканов (а) и содержание ПАУ разных классов (б) в почвах вокруг комбината «Томскнефтехим»: а – бициклические; б – трициклические; с – тетрациклические; d – пентациклические; e – гексациклические

Таблица 1

Состав органических компонентов в почвах вокруг комбината «Томскнефтехим»

Класс веществ	Содержание (мг/кг) в образцах из точек:				
	фон	1	2	3	4
<i>n</i> -Алканы	3.56	4.88	2.21	3.97	4.85
Нафтеносодержащие УВ	0.14	0.23	0.17	0.75	0.20
Нефтяные гопаны	0.06	4.19	1.55	1.44	1.29
Стераны	0.18	3.27	1.91	1.09	0.78
Полиароматические УВ	0.09	0.27	0.67	0.78	0.39
Карбоновые кислоты	1.87	1.88	1.12	2.55	1.03
Метиловые эфиры карбоновых кислот	1.96	2.14	1.78	3.33	1.43
Этиловые эфиры карбоновых кислот	3.83	4.02	2.90	5.87	2.46
Пропиловые эфиры карбоновых кислот	5.79	6.16	0.0	0.0	0.0
Кетоны	0.20	0.59	0.43	0.69	0.50
Альдегиды	0.29	2.34	1.68	2.69	1.35
Суммарное содержание ОВ	18.0	30.0	14.4	23.2	14.3
CPI – индекс нечетности <i>n</i> -алканов	1.2	3.3	3.2	3.3	3.4

Значимые отличия между фоном и остальными точками отбора выявлены для нефтяных гопанов и стеранов, содержание которых превышало фоновые значения в 20–70 и 4–18 раз соответственно.

Более подробно стоит остановиться на рассмотрении ПАУ, как бесспорно техногенной составляющей органического загрязнения почвы. На рис. 16 представлена диаграмма группового состава ПАУ в пробах почв, отобранных вокруг территории «Томскнефтехим». Несмотря на наличие деградированного загрязнения, суммарно меньше всего ПАУ в фоновой пробе. Из проб, отобранных вокруг комбината, меньше всего ПАУ в пробе из точки 1 (северо-западный угол комбината), к тому же, в этой единственной пробе не обнаружены бициклические ПАУ. Это вполне объяснимо, т.к. по розе ветров юго-восточное направление является минорным. Наибольшее содержание этих соединений приходится на точку 3 (юго-восточная). Вблизи этой точки находится не только «Томскнефтехим», но и тепловая станция ТЭЦ-3, продукты сгорания топлива которой тоже вносят определенный вклад.

Спектр полициклоароматических УВ (ПАУ) представлен широким рядом классов – от би- до

гексациклических (рис. 16). Преобладание тетра- и пентациклических ПАУ над более легкими свидетельствовало о пирогенном происхождении загрязнения исследуемых почв, возможно, вследствие сжигания легких отходов производства в факеле на самом ТНХК и близкого расположения тепловой станции ТЭЦ-3. Содержание бенз[а]пирена превышало ПДК в половине проб почвы.

В гомологических рядах кислородсодержащих соединений в образцах почв преобладают пальмитиновая и стеариновая кислоты, а также их эфиры в своих классах. Присутствующие в образцах альдегиды и кетоны распределены более равномерно. Больше всего суммарно кислородсодержащих соединений в образцах почв отобранных на северо-западе и юго-востоке предприятия (точки 1, 3).

Физико-химические анализы почвенных образцов показали, что содержание несгораемого остатка (зольность) варьировало в пределах от 92 до 97,5 %, как правило, возрастая вниз по профилю (рис. 2а). Лишь в точке 1, на юго-запад от комбината, нижний горизонт (20–30 см) содержал больше органического вещества, чем средний (10–20 см) (рис. 3а), что свидетельствует о его выносе из вышележащего горизонта при переувлажнении и осажде-

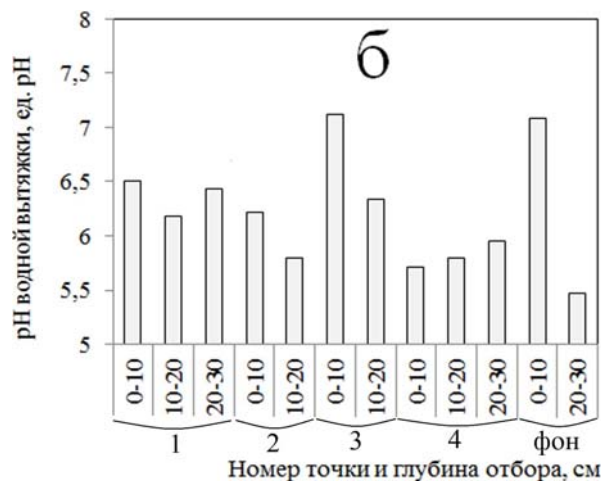
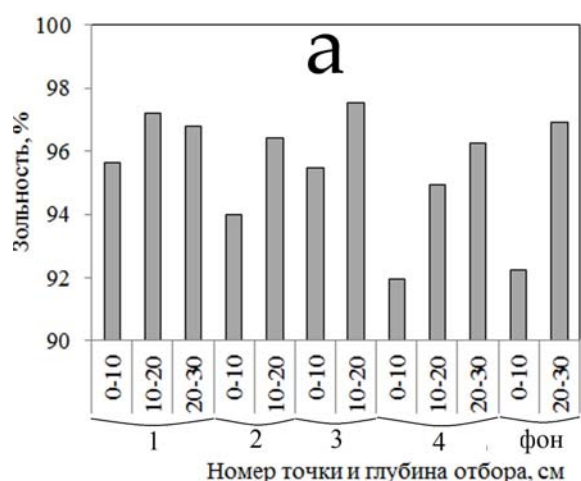


Рис. 2. Зольность образцов почв (а) и pH водной вытяжки (б) из почв в вокруг комбината «Томскнефтехим»

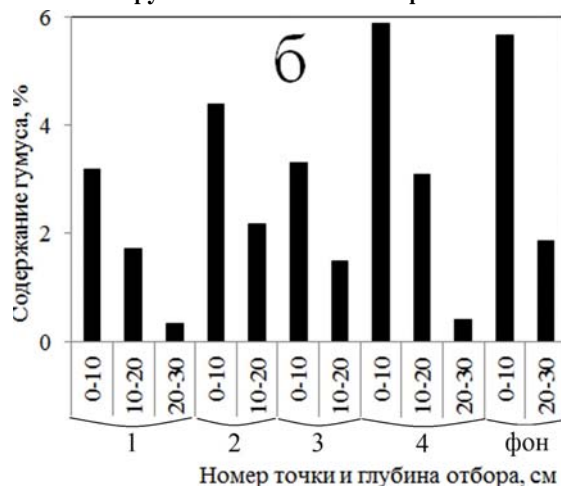
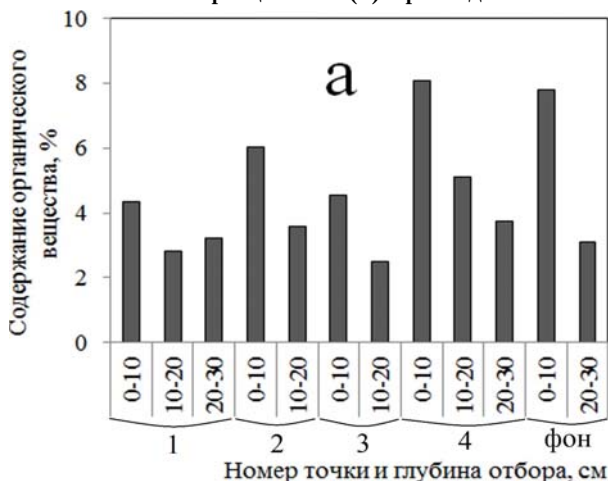


Рис. 3. Содержание органического вещества (а) и гумуса (б) в почвах вокруг комбината «Томскнефтехим»

нии в более глубоких слоях. Также вниз по профилю снижалось содержание гумуса (рис. 3 б) и pH водной вытяжки (рис. 26). Содержание гумуса в верхних слоях варьировало от 3 до 5.8 % в разных точках отбора, что нормально для дерново-подзолистых почв, характерных для юга Томской области.

В катионно-анионном составе водных вытяжек из проб почв присутствовали ионы аммония, калия, натрия, магния, кальция, хлориды и сульфаты (табл. 2). Нитрат-ион обнаружен в верхних горизонтах на всех точках отбора, но не определялся глубже 10 см в фоновой и юго-западной точках (3). Почвенные профили в разных местах отбора отличались как по содержанию компонентов, так и по характеру их распределения (убыванию или нарастанию концентрации вглубь по профилю). В целом, почвы во всех точках содержали достаточное для роста растений и питания почвенной микрофлоры количество минеральных компонентов.

Анализ почвенной микрофлоры показал достаточно высокое содержание всех исследуемых групп. Максимальной численностью (до 10–295 млн клеток/г) характеризовались в основном верхние слои, за исключением точки 4, где повышенное количество аммонификаторов и бактерий на КАА было отмечено глубже (рис. 4).

Значения эколого-трофических коэффициентов свидетельствовали о более активном разложении полисахаридов, чем белков (коэффициент минерализации выше единицы). Коэффициент минерализации ниже 1 в трех пробах мог быть следствием поступления свежего растительного опада в почву. Также на КАА было отмечено максимальное разнообразие видов микрофлоры: многочисленные пигментированные бактерии, актиномицеты, вегетативные формы, в отличие от МПА, где микрофлора была представлена 4-5 видами, с преобладанием почвенных бацилл. Судя по количественному и качественному составу

Таблица 2

Катионно-анионный состав водных вытяжек почв вокруг ТНХК

Точка отбора	Глубина, см	Содержание компонента, мг/кг почвы							
		NH ₄ ⁺	K ⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻
фон	0–10	4.5	25	16	26	101	23	45	288
	20–30	3.4	7	36	19	68	35	35	0
1	0–10	6.0	81	42	30	114	37	31	28
	10–20	4.3	25	32	19	71	38	96	10
	20–30	4.0	12	36	15	49	43	93	22
2	0–10	11.6	33	53	29	114	49	83	19
	10–20	16.9	32	106	25	101	84	123	17
3	0–10	3.4	53	65	35	115	36	76	13
	10–20	4.1	13	33	16	57	22	26	0
4	0–10	8.9	15	30	28	103	45	103	5
	10–20	9.9	11	26	17	68	16	50	5
	20–30	5.3	10	30	15	53	18	37	3

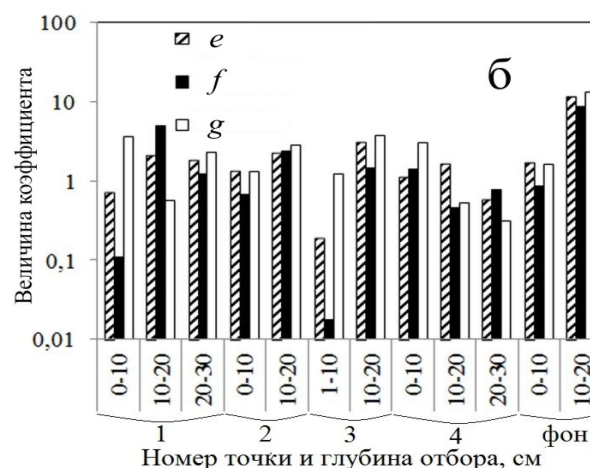
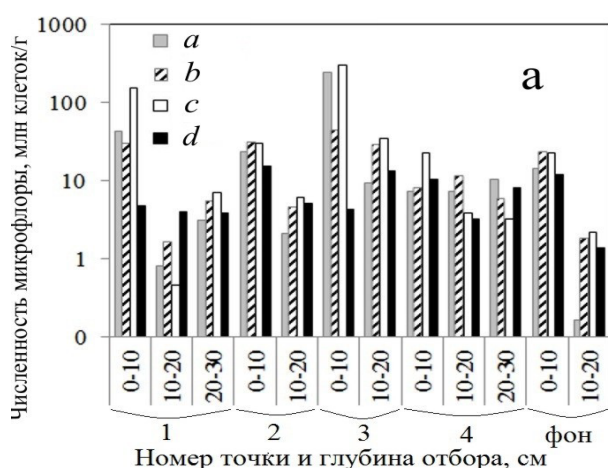


Рис. 4. Численность почвенной микрофлоры (а) и эколого-трофические коэффициенты (б) в почвах вокруг комбината «Томскнефтехим»: а – аммонификаторы; б – микроорганизмы, использующие минеральный азот; с – педотрофы; д – олиготрофы; е – коэффициент минерализации; ф – коэффициент педотрофности; г – коэффициент олиготрофности

микрофлоры, признаки угнетения антропогенным воздействием отсутствовали: высокая численность микрофлоры, разнообразие форм, отсутствие явного доминирования 1-2 видов, низкое содержание плесневых грибов.

Это, а также присутствие минерального и органического питания, свидетельствуют о хорошем потенциале микрофлоры к восстановлению в случае повреждающих воздействий.

Таким образом, УВ загрязнение почвы за счет производственной деятельности предприятия «Томскнефтехим» не превышает самоочищающей способности почвенной микрофлоры: микро-

флора характеризуется достаточно высоким разнообразием и численностью, наличием групп, осуществляющих все основные ступени разложения органического вещества.

Особенности углеводородного загрязнения – преобладание тетрациклических и пентациклических ПАУ над более легкими – свидетельствует о значительном вкладе веществ пирогенного происхождения. Источниками этих веществ могут служить как факел сжигания легких отходов производства на самом ТНХК, так и тепловая станция ТЭЦ-3 в непосредственной близости на востоке от предприятия и комплекс строй индустрии на юге.

Литература

1. Шахова Т.С., Язиков Е.Г., Таловская А.В. Химические элементы в почвах и почвогрунтах в окрестностях нефтеперерабатывающих заводов (на примере гг. Омск, Ачинск, Павлодар) // Вестник Забайкальского государственного университета. – 2018. – Т.24, №4. – С.67-75.
2. Бактыбаева З.Б., Сулейманов Р.А., Валеев Т.К., Рахматуллин Н.Р. Оценка воздействия нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности на эколого-гигиеническое состояние объектов окружающей среды и здоровье населения // Медицина труда и экология человека. – 2018. – №4. – С.12-26.
3. Горовцов А.В. Показатели структуры микробиоценоза почв г. Ростова-на-Дону как инструмент мониторинга состояния антропогенно-преобразованных почв // Научный журнал КубГАУ. – №89. – 2013. – С.303-315.
4. Сибур. Томскнефтехим. История. Доступно по адресу: <https://www.sibur.ru/TomskNeftehim/about/history/> (обращение 07.11.2022).
5. Трифонова Л.И., Изнаирская И.А., Курыгина Л.И. Климат Томска. – Л.: Гидрометеиздат, 1982. – 217 с.
6. Кижнер Л.И., Серая Н.Ю. Изменение режима ветра в Томске в начале XXI века // Труды Главной геофизической обсерватории им. А.И. Воейкова. – 2015. – №576. – С.102-113.
7. Архив погоды в Томске. Доступно по адресу: <https://world-weather.ru/archive/russia/tomsk/> (обращение 07.11.2022).
8. Некрасова О.А. Методы анализа органического вещества почв. – Екатеринбург: Уральский государственный университет, 2008. – 107 с.
9. Растворова О.Г., Андреев Д.П., Гагарина Э.И., Касаткина Г.А., Федорова Н.Н. Химический анализ почв. – СПб.: Издательство С.-Петербургского университета, 1995. – 264 с.
10. Методика выполнения измерения массовой концентрации катионов цезия, калия, натрия, лития, магния, кальция, стронция и бария в пробах природных, питьевых и сточных вод и катионов аммония в пробах сточных вод с использованием системы капиллярного электрофореза «Капель» М 01-31-99. – СПб.: ООО «Люмэкс», 1999. – 34 с.
11. Методика выполнения измерения массовых концентраций хлорид-ионов, нитрит-ионов, сульфат-ионов, нитрат-ионов, фторид-ионов и фосфат-ионов в пробах природной, питьевой и сточной вод

References

1. Shakhova T.S., Yazikov E.G., Talovskaya A.V. *Khimicheskiye elementy v pochvakh i pochvogruntyakh v okrestnostyakh neftepererabatyvayushchikh zavodov (na primere gg. Omsk, Achinsk, Pavlodar)* [Chemical elements in soils and soils in the vicinity of oil refineries (on the example of the cities of Omsk, Achinsk, Pavlodar)]. *Vestnik Zabaykal'skogo gosudarstvennogo universiteta* [Bulletin of the Transbaikal State University], 2018, vol.24, no.4, pp.67-75.
2. Baktybaeva Z.B., Suleymanov R.A., Valeev T.K., Rakhmatullin N.R. *Otsenka vozdeystviya neftepererabatyvayushhey i neftekhimicheskoy promyshlennosti na ekologo-gigienicheskoe sostoyanie ob'ektov okruzhayushhey sredy i zdorov'e naseleniya* [Assessment of the impact of the oil refining and petrochemical industries on the ecological and hygienic state of environmental objects and public health]. *Meditzina truda i ekologiya cheloveka* [Occupational medicine and human ecology], 2018, no.4, pp.12-26.
3. Gorovtsov A.V. *Pokazateli struktury mikrobiotsenoza pochv g. Rostova-na-Donu kak instrument monitoringa sostoyaniya antropogenno-preobrazovannykh pochv* [Indicators of the structure of microbiocenosis of soils in the city of Rostov-on-Don as a tool for monitoring the state of anthropogenically transformed soils]. *Nauchnyi zhurnal KubGAU* [Scientific Journal of KubSAU], 2013, no.89, pp.303-315.
4. *Sibur. Tomsknefetekhim. Istoriya* [Sibur. Tomskneftekhim. History of the company]. Available at <https://www.sibur.ru/TomskNeftehim/about/history/> (accessed 07.11.2022).
5. Trifonova L.I., Iznairstskaya I.A., Kurygina L.I. *Klimat Tomsk* [Climate of Tomsk]. Leningrad, Gidrometeizdat Publ., 1982, 217 p.
6. Kizhner L.I., Seraya N.Yu. *Izmenenie rezhima vetra v Tomske v nachale XXI veka* [Changes in the wind regime in Tomsk at the beginning of the 21st century]. *Trudy Glavnoi geofizicheskoi observatorii im. A. I. Voeikova* [Proceedings of the Main Geophysical Observatory named after A.I. Voeikova], 2015, no.576, pp.102-113.
7. *Arkhiv pogody v Tomske* [Weather archive in Tomsk]. Available at: <https://world-weather.ru/archive/russia/tomsk/> (accessed 07.11.2022).
8. Nekrasova O.A. *Metody analiza organicheskogo veshchestva pochv. Rukovodstvo k laboratornym zaniatiyam* [Methods for the analysis of soil organic

- с применением системы капиллярного электрофореза «Капель» ПНД Ф 14.1:2:4.157-99. – М.: Госкомитет по охране окружающей среды, 1999. – 34 с.
12. Терещенко Н.Н., Акимова Е.Е., Минаева О.М. Современные методы оценки микробиологических свойств и экологического статуса почвы. – Томск: Издательский дом ТГУ, 2017. – 152 с.
 13. Методы почвенной микробиологии и биохимии. / Под.ред Д.Г. Звягинцева. – М.: Изд-во МГУ, 1991. – 304 с.
 14. Stakhurlova L.D., Svistovab I.D., Shcheglova D.I., Biological activity as an indicator of chernozem fertility in different biocenoses // *Eurasian Soil Science*. – 2007. – V.40, №6. – Pp.694-699.
 15. Зайнулгабидинов Э.Р., Игнатьев Ю.А., Петров А.М., Хабибуллин Р.Э. Особенности распределения нормальных алканов в современных дерново-подзолистых почвах // *Вестник технологического университета*. – 2015. – Т.18, №4. – С.271-274.
 9. Rastvorova O.G., Andreev D.P., Gagarina E.I., Kasatkina G.A., Fedorova N.N. *Khimicheskii analiz pochv* [Chemical analysis of soils]. St. Petersburg, St. Petersburg University Publ., 1995, 264 p.
 10. *Metodika vypolneniya izmereniya massovoy kontsentratsii kationov tseziya, kaliya, natriya, litiya, magniya, kal'tsiya, strontsiya i bariya v probakh prirodnykh, pityevykh i stochnykh vod i kationov ammoniya v probakh stochnykh vod s ispol'zovaniem sistemy kapillyarnogo elektroforeza «Kapel» M 01-31-99* [Method for measuring the mass concentration of cesium, potassium, sodium, lithium, magnesium, calcium, strontium and barium cations in samples of natural, drinking and waste water and ammonium cations in waste water samples using the Kapel capillary electrophoresis system M 01-31-99]. SPb., LLC «Lumeks» Publ., 1999, 34 p.
 11. *Metodika vypolneniya izmereniya massovykh kontsentratsii khlorid-ionov, nitrit-ionov, sul'fat-ionov, nitrat-ionov, ftorid-ionov i fosfat-ionov v probakh prirodnoy, pit'evoy i stochnoy vod s primeneniem sistemy kapillyarnogo elektroforeza «Kapel» PND F 14.1:2:4.157-99* [Method for measuring the mass concentrations of chloride ions, nitrite ions, sulfate ions, nitrate ions, fluoride ions and phosphate ions in samples of natural, drinking and waste water using the Kapel capillary electrophoresis system PND F 14.1: 2: 4.157-99]. Moscow: Gosudarstvennyi komitet po okhrane okruzhaiushchei sredy Publ., 1999, 34 p.
 12. Tereshchenko N.N., Akimova E.E., Minaeva O.M. *Sovremennyye metody otsenki mikrobiologicheskikh svoystv i ekologicheskogo statusa pochvy* [Modern methods for assessing soil microbiological properties and ecological status. Handbook]. Tomsk: Publishing House of TSU, 2017, 152 p.
 13. *Metody pochvennoy mikrobiologii i biokhimii* [Methods of soil microbiology and biochemistry]. Ed. by D.G. Zviagintsev. Moscow, MSU Publ., 1991, 304 p.
 14. Stakhurlova L.D., Svistovab I.D., Shcheglova D.I. [Biological activity as an indicator of chernozem fertility in different biocenoses]. *Eurasian Soil Science*, 2007, vol.40, no.6, pp.694-699.
 15. Zainulgabidinov E.R., Ignat'ev Yu.A., Petrov A.M., Khabibullin R.E. *Osobennosti raspredeleniya normal'nykh alkanov v sovremennykh derново-podzolistykh pochvakh* [Peculiarities of distribution of normal alkanes in modern soddy-podzolic soils]. *Vestnik tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of the Technological University], 2015, vol.18, no.4, pp.271-274.

М. Р. Шолидодов (к.х.н., н.с.)¹, Л. К. Алтунина (д.т.н., проф., зав.лаб.)^{1,2},
В. В. Козлов (к.х.н., с.н.с.)^{1,2}, В. А. Кувшинов (к.х.н., в.н.с.)¹, Л. А. Стасьева (н.с.)¹

НИЗКОЗАСТЫВАЮЩАЯ КИСЛОТНАЯ НЕФТЕВЫТЕСНЯЮЩАЯ КОМПОЗИЦИЯ НА ОСНОВЕ ПАВ И ГЛУБОКИХ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ ДЛЯ АРКТИКИ

¹ Институт химии нефти Сибирского отделения Российской Академии наук,
лаборатория коллоидной химии нефти
634055, г. Томск, Академический пр., 4; e-mail: sholidodov93@inbox.ru

² Национальный исследовательский Томский государственный университет,
кафедра высокомолекулярных соединений и нефтехимии
634050, г. Томск, пр. Ленина, 36; e-mail: kozlov_vv2004@mail.ru

M. R. Sholidodov¹, L. K. Altunina^{1,2}, V. V. Kozlov^{1,2}, V. A. Kuvshinov¹, L. A. Stasyeva¹

LOW FREEZING ACID OIL-DISPLACING COMPOSITION BASED ON SURFACTANTS AND DEEP EUTECTIC SOLVENTS FOR THE ARCTIC

¹ Institute of Petroleum Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences
4, Akademicheskii Prospekt Str., 634055, Tomsk, Russia; e-mail: sholidodov93@inbox.ru

² National research Tomsk State University
36, Prospekt Lenina Str., 634050, Tomsk, Russia; e-mail: kozlov_vv2004@mail.ru

Представлены результаты исследований глубоких эвтектических растворителей (ГЭР) в системе «борная кислота–глицерин–карбамид», составляющей основу низкозастывающей нефтевытесняющей композиции ПАВ для увеличения нефтеотдачи пластов и лабораторных исследований влияния композиции на основе ПАВ и ГЭР на фильтрационные характеристики неоднородного пласта терригенного коллектора Русского месторождения. В результате исследований была создана низкозастывающая нефтевытесняющая композиция пролонгированного действия на основе ПАВ и ГЭР, применимая для различных геолого-физических условий месторождений, в том числе в Арктической зоне РФ. Эффективность композиции оценивали применительно к участкам месторождения, находящимся на ранней и поздней стадиях разработки. Установлено, что использование композиции на основе ПАВ и ГЭР приводит к выравниванию фильтрационных потоков с увеличением охвата пласта, восстановлению первоначальной проницаемости и, как следствие, к существенному приросту коэффициента нефтевытеснения как при низких, так и при высоких температурах.

Ключевые слова: Арктика; глубокие эвтектические растворители; «зеленая химия»; методы увеличения нефтеотдачи пластов; нефтевытесняющая композиция; ПАВ; тяжелые и высоковязкие нефти; эвтектика.

Дата поступления 15.11.22

The results of studies of deep eutectic solvents (DES) in the «boric acid–glycerol–urea» system, which form the basis of a low-pour oil-displacing surfactant composition for enhanced oil recovery, and laboratory studies of the effect of a composition based on surfactants and DES on the filtration characteristics of a heterogeneous formation of a terrigenous reservoir of the Russkoe field, are presented. As a result of the research, a low-setting oil-displacing composition of prolonged action based on surfactants and GER was created, applicable to various geological and physical conditions of deposits, including in the Arctic zone of the Russian Federation. The effectiveness of the composition was evaluated in relation to the areas of the field that are at the early and late stages of development. It has been established that the use of a composition based on surfactants and HES leads to equalization of filtration flows with an increase in reservoir coverage, restoration of the initial permeability and, as a result, to a significant increase in the oil displacement factor both at low and high temperatures.

Key words: Arctic; deep eutectic solvents; enhanced oil recovery methods; eutectics; «green chemistry»; heavy and high viscosity oils; oil-displacing composition; surfactants.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии нефти Сибирского отделения Российской Академии наук, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (НИОКТР №121031500048-1).

Исследование выполнено при поддержке Программы развития Томского государственного университета (Приоритет-2030).

Важнейшим резервом сырьевой базы нефтяной отрасли как в России, так и в других нефтедобывающих странах мира являются тяжелые и высоковязкие нефти, запасы которых составляют более 1 трлн т. На территории России запасы нефти с вязкостью более 30 мПа·с составляют 7.3 млрд т, большая часть которых сосредоточена в республиках Коми и Татарстан, Тюменской области ¹⁻³. В последние годы особое внимание уделяется арктической зоне Российской Федерации, где сконцентрированы значительные залежи нефти (около 83 млрд барр. нефти или 13% ее мировых запасов), в том числе тяжелой ⁴. Исходя из этого, огромные запасы и потенциальные ресурсы углеводородов в арктических регионах РФ в последнее время приобретают все большую значимость. По мере истощения легкодоступных для разработки мировых запасов природного газа и нефти, арктические регионы, несмотря на суровый климат и трудности освоения, становятся все более перспективными источниками углеводородов. Для разработки нефтяных месторождений Арктики и северных регионов РФ требуются новые методы, способные эффективно применяться в разных климатических условиях, особенно при низких температурах.

В последние годы в зарубежных источниках появились сведения о лабораторных испытаниях нового класса аналогов ионных жидкостей для интенсификации процессов нефтевытеснения, называемых глубокими эвтектическими растворителями (ГЭР) ⁵⁻⁸. Однако работ по созданию реагентов и технологий для увеличения нефтеотдачи на основе ГЭР крайне мало, а в промышленном масштабе до сих пор ни в мире, ни в России они не реализованы.

ГЭР представляет собой эвтектическую смесь кислот и оснований Льюиса или Бренстеда, которая имеет более низкую температуру плавления по сравнению с температурой плавления отдельных компонентов за счет образования межмолекулярной водородной связи, наличия объемных несимметричных ионов с малой энергией решетки, комплексообразования и делокализации заряда, происходящих посредством донорно-акцепторных водородных связей. Один из компонентов

The work was carried out within the framework of the state task of the Institute of Petroleum Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, funded by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (no.121031500048-1).

The study was supported by the Development Program of Tomsk State University (Priority 2030).

ГЭР выступает в роли акцептора водородных связей, другой – их донора ⁹⁻¹¹. ГЭР, по сравнению с ионными жидкостями, имеют такие преимущества, как биоразлагаемость и биосовместимость, возможность использования в качестве «зеленых» растворителей, химическая совместимость с водой, простота приготовления, нетоксичность и низкая температура плавления.

Таким образом, методы повышения нефтеотдачи, основанные на применении низкозастывающих кислотных нефтевытесняющих композиций ГЭР, представляются весьма перспективными для разработки месторождений северных регионов и арктической зоны.

Для решения проблемы увеличения нефтеотдачи месторождений северных регионов и арктической зоны в Институте химии нефти СО РАН на принципах «зеленой химии» разрабатываются фундаментальные основы и новые физико-химические методы увеличения нефтеотдачи пластов с использованием обработки нефтяного пласта новыми кислотными низкотемпературными нефтевытесняющими композициями на основе ПАВ и ГЭР ¹²⁻¹⁵. Их применение позволяет увеличить коэффициент извлечения нефти и охвата пласта воздействием, улучшить проницаемость породы коллектора, а также облегчает транспортировку композиций в сложно доступные регионы, в частности, арктическую зону.

В настоящей работе представлены результаты разработки и исследования системы ГЭР «борная кислота–глицерин–карбамид», лежащей в основе кислотной нефтевытесняющей композиции ПАВ. Представлены также результаты лабораторных испытаний влияния низкозастывающей кислотной нефтевытесняющей композиции на основе ПАВ и ГЭР, разработанной в ИХН СО РАН, на фильтрационные характеристики неоднородного пласта месторождения Русское с тяжелой и высоковязкой нефтью.

Материалы и методы

Определение температуры кристаллизации.

При разработке новой кислотной нефтевытесняющей композиции ПАВ на основе тройной

системы ГЭР, для создания ГЭР были использованы химические реагенты (глицерин, карбамид и борная кислота) марки «х.ч.» (табл. 1).

Таблица 1
Физико-химические характеристики реагентов

Реагенты	Химическая формула	Молекулярная масса, г/моль	Температура плавления, °С
Глицерин	$C_3H_8O_3$	92	17.9
Карбамид	$(NH_2)_2CO$	60	132.0
Борная кислота	H_3BO_3	62	170.9

Для создания ГЭР были построены фазовые диаграммы состояния бинарных систем. Для этого готовили смеси компонентов в мольном отношении 1:10–10:1 с последующим их нагреванием или охлаждением и определением температуры плавления или кристаллизации.

Для определения температуры кристаллизации в диапазоне от комнатной температуры до минус 70 °С смесь реагентов вместе с датчиком прибора измерения температуры помещали в жидкостный термостат с температурой на 3–5 °С ниже ожидаемой температуры кристаллизации.

Плотность растворов композиций определяли пикнометрическим методом и плотномером EASY D40.

Определение значений водородного показателя рН проводили потенциометрическим методом с применением стеклянного электрода с использованием микропроцессорного лабораторного рН-метра производства HANNA Instruments.

Исследование реологических свойств ГЭР и композиции на основе ПАВ и ГЭР проводили в интервале температур 20–150 °С методами вибрационной вискозиметрии с использованием вискозиметра «Реокинетика» с камертонным датчиком, ротационной вискозиметрии с использованием вискозиметров HAAKE Viscotester iQ (измерительная система коаксиальных цилиндров CC25 DIN/Ti) и Реотест-2.1.М (измерительная система коаксиальных цилиндров S/S1) при различных скоростях сдвига (при изменении скорости сдвига от 10 до 1200 с⁻¹ или при скорости сдвига 3 с⁻¹).

Лабораторные исследования низкозастывающей кислотной нефтewытесняющей композиции

проводили на установке для изучения фильтрационных характеристик применительно к тяжелой и высоковязкой нефти Русского месторождения. Подробное описание методики проведения фильтрационных испытаний приведены в ранее опубликованной работе ¹⁴.

Для исследования влияния низкозастывающей кислотной нефтewытесняющей композиции было подготовлено две модели неоднородного пласта Русского месторождения. Каждая модель состояла из двух колонок, имеющих различные значения абсолютной газовой проницаемости.

Колонки заполняли дезинтегрированным терригенным керновым материалом с размером зерна 0.16–0.50 мм при помощи вибростенда (ГЕОЛ-3915100000).

Далее измеряли величины газовой проницаемости по методике (ГОСТ 23409.6-78). Затем колонки последовательно насыщали моделями пластовой воды и пластовой нефти (термостабилизированная нефть с добавлением 18% мас. керосина) Русского месторождения (табл. 2).

Величина значений газовой проницаемости колонок в модели неоднородного пласта находилась в диапазоне 0.500–0.832 мкм². Отношение проницаемостей жидкости в колонках при фильтрации модели пластовой воды 2.44:1–1.46:1. Вязкость изовязкозной модели нефти находилась в диапазоне 40.00–49.00 мПа/с. Начальная нефтенасыщенность подготовленных колонок, составляющих модели пласта, составляла от 58.61 до 65.74 %.

Результаты и их обсуждение

Для создания нефтewытесняющей композиции на основе ГЭР (глицерина, карбамида и борной кислоты) ранее нами были исследованы и построены диаграммы фазового состояния двухкомпонентных систем («карбамид–борная кислота», «карбамид–глицерин» и «борная кислота–глицерин») и трехкомпонентной системы («борная кислота–глицерин–карбамид») ¹⁶.

Подробности исследования зависимости температуры плавления от мольного соотношения компонентов в двухкомпонентных ГЭР «борная кислота–карбамид», «карбамид–глицерин» и «глицерин–борная кислота» приведены в работе ¹⁶.

Таблица 2

Характеристики моделей неоднородного пласта

№ модели эксперимента	№ колонки	Газопроницаемость колонки, мкм ²	Отношение проницаемостей моделей	Вязкость, мПа/с / плотность нефти, г/см ³	Поровый объем, см ³	Начальная нефтенасыщенность, %
1	1	0.832	2.44:1	40.00 / 0.853	49.75	58.61
	2	0.341			54.10	65.74
2	1	0.500	1.46:1	49.00 / 0.920	44.89	63.83
	2	0.343			49.09	60.31

Установленные зависимости температуры плавления и кристаллизации бинарных систем от мольного соотношения их компонентов позволили построить фазовые диаграммы и определить точки эвтектики, характеризующиеся более низкой температурой кристаллизации, чем у отдельных компонентов (табл. 3).

Таблица 3

**Эвтектический состав
двухкомпонентных систем**

Система ГЭР	$T_{пл.}$ эвтектики, °C	Эвтектическое соотношение, мол. %
Борная кислота:карбамид	67.0	60 : 40
Борная кислота:глицерин	минус 26.5	30 : 70
Глицерин:карбамид	минус 26.8	60 : 40

В двух- и трехкомпонентной системах за счет взаимодействия глицерина и борной кислоты образуется более сильная комплексная глицерин-борная кислота ($pK = 5.7-6.5$), по сравнению с борной кислотой ($pK = 9.2$) (рис. 1).

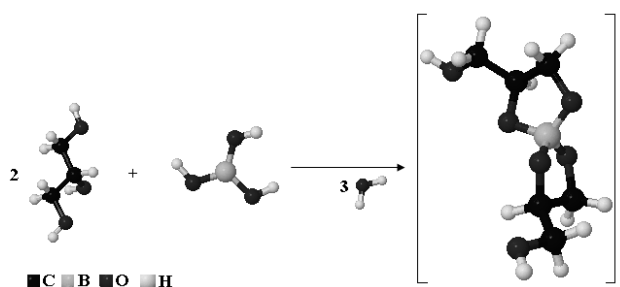


Рис. 1. Схема донорно-акцепторного взаимодействия «борная кислота–глицерин» с образованием комплексной глицеринборной кислоты

Молекула глицеринборной кислоты в композиции способна взаимодействовать с катионами металлов за счет гидроксильных спиртовых групп глицерина и образовывать растворимые внешнесферные циклические комплексы с ионами металлов. С ионами Ca^{2+} , Mg^{2+} и др. комплексная глицеринборная кислота образует водорастворимые соли (рис. 2) ^{3, 12}.

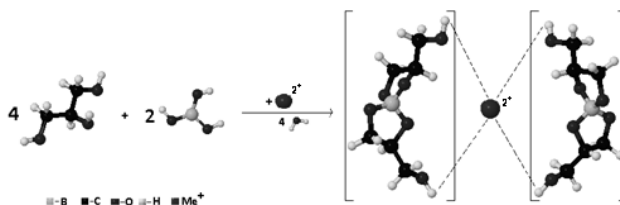


Рис. 2. Схема взаимодействия глицеринборной кислоты с катионом металла в растворе с образованием растворимого внешнесферного циклического комплекса

На основе полученных диаграмм двухкомпонентных ГЭР была построена фазовая диаграмма

трехкомпонентного ГЭР «борная кислота–глицерин–карбамид». Установлено, что при соотношении компонентов (18% мол. борной кислоты, 38% мол. карбамида и 44% мол. глицерина), соответствующему эвтектическому составу в бинарных системах, температура кристаллизации существенно ниже, чем у смесей с другим соотношением компонентов, и составляет минус 36.8 °C.

На рис. 3 представлена схема донорно-акцепторного взаимодействия трехкомпонентной системы «борная кислота–глицерин–карбамид».

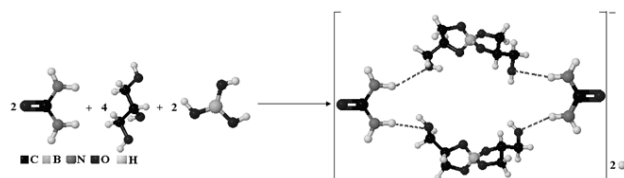


Рис. 3. Схема донорно-акцепторного взаимодействия трехкомпонентной системы «борная кислота–глицерин–карбамид»

Следует отметить, что тройная система ГЭР «борная кислота–глицерин–карбамид» приводит к усилению кислотности композиции, повышению ее буферной емкости, расширению диапазона буферного действия в кислой области pH и увеличению продолжительности ее действия в пласте.

На основе эвтектического состава трехкомпонентного ГЭР была создана низкозастывающая кислотная нефтewытесняющая композиция.

Композиция готовилась путем растворения трехкомпонентной системы ГЭР эвтектического состава в пластовой воде. Содержание воды в композиции составляет 15%. В состав разрабатываемой композиции для увеличения ее отмывающей способности и облегчения доступа к породе-коллектору введены неионогенные и анионактивные ПАВ (НПАВ и АПАВ), при этом НПАВ обеспечивает совместимость с минерализованными пластовыми водами, а АПАВ – способность работать при высоких пластовых температурах.

Установленные физико-химические характеристики кислотной низкотемпературной нефтewытесняющей композиции на основе ГЭР приведены в табл. 4.

Композиция совместима с минерализованными пластовыми водами, имеет низкую температуру застывания (минус 20–минус 50 °C), низкое межфазное натяжение на границе с нефтью. Плотность композиции можно регулировать от 1100 до 1300 кг/м³, вязкость – от десятков до сотен мПа·с. Полученная композиция обладает замедленной реакцией с карбонатными породами и карбонатным цементом терригенного коллектора, а ее высокая нефтewытесняющая способность, совместимость с минерализованными пластовыми водами,

Таблица 4

**Физико-химические характеристики
низкотемпературной нефтewытесняющей композиции на основе ГЭР**

№	Характеристика	Значение	Методы испытаний
1	Внешний вид	Подвижная прозрачная жидкость, без осадка	
2	Плотность при 20 °С, кг/м ³	от 1100 до 1300	по ГОСТ 1895.1
3	Вязкость при 20 °С, мПа·с	от десятков до сотен	по ГОСТ 33-2000
4	Водородный показатель, ед. рН	2.4	по ГОСТ 22567.5
5	Температура кристаллизации композиции, °С	до минус 50	по ГОСТ 1895.5

Таблица 5

**Прирост коэффициента нефтewытеснения
в зависимости от объема оторочки закачанной композиции на основе ГЭР**

Модель	T, °С	№ закачки	Объем закачанной композиции, V _{пор}	ΔK _с , %		
				1 колонка	2 колонка	среднее по моделям
1	23	1	0.5	12.0	26.0	19.1
		2	0.5	1.3	9.7	5.5
		за счет температуры		8.0	11.3	9.6
	150	3	0.5	0	5.6	2.8
		4	0.5	3.3	8.1	5.7
2	23	1	0.477	9.0	6.4	7.7
	150	за счет температуры		8.4	6.0	7.2
		2	0.478	8.0	7.3	7.6

снижение набухаемости глин приводят к доотмыву остаточной нефти, как из высокопроницаемых, так и низкопроницаемых зон пласта.

Низкотемпературная нефтewытесняющая композиция на основе ГЭР является классической ньютоновской жидкостью (рис. 4), т.е. ее вязкость не зависит от скорости сдвига.

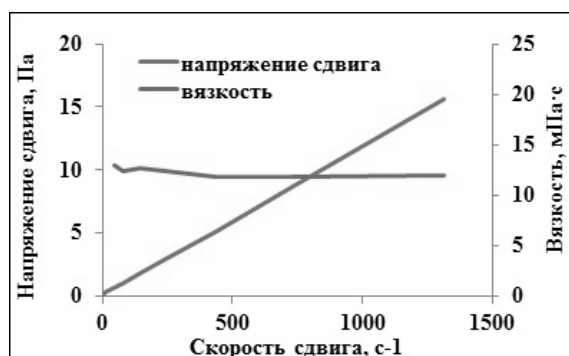


Рис. 4. Реологические кривые течения и зависимость вязкости от скорости сдвига низкотемпературной нефтewытесняющей композиции на основе ГЭР

На рис. 5 представлены результаты определения растворимости дезинтегрированной карбонатной породы коллектора в низкотемпературной нефтewытесняющей композиции на основе ГЭР, изменения рН среды до и после термостатирования в течение 6 ч при различных температурах с карбонатным коллектором.

Из рис. 5а следует, что в зависимости от времени растворимость карбонатных пород в композиции увеличивается. С увеличением температуры

выше 70 °С композиция на основе ГЭР эволюционирует в щелочную композицию (рис. 5б) вследствие гидролиза карбамида, входящего в состав композиции, с образованием углекислого газа и аммиачной буферной системы в интервале рН 9–10, оптимальной для целей нефтewытеснения за счет снижения межфазного натяжения и разжижения высоковязких слоев или пленок на границах нефть–вода.

Для оценки нефтewытесняющей способности низкотемпературной нефтewытесняющей композиции на основе ГЭР были проведены лабораторные фильтрационные испытания применительно к условиям Русского месторождения.

В табл. 5 и на рис. 6–9 представлены закономерности влияния низкозастывающей кислотной нефтewытесняющей композиции на фильтрационные характеристики модели пласта Русского месторождения.

Эксперименты проводились следующим образом. Через водонефтенасыщенную модель неоднородного пласта, состоящую из двух колонок с различной газовой проницаемостью, при температуре 23 °С в направлении «пласт–скважина» проводили фильтрацию модели пластовой воды со скоростью нагнетания воды 1 см³/мин. При этом на выходе из модели пласта вытеснялась нефть. Фильтрацию продолжали до полной обводненности продукции на выходе из модели.

Затем в направлении «скважина–пласт» при 23 °С закачивали оторочку (в первую модель неоднородного пласта последовательно закачали две

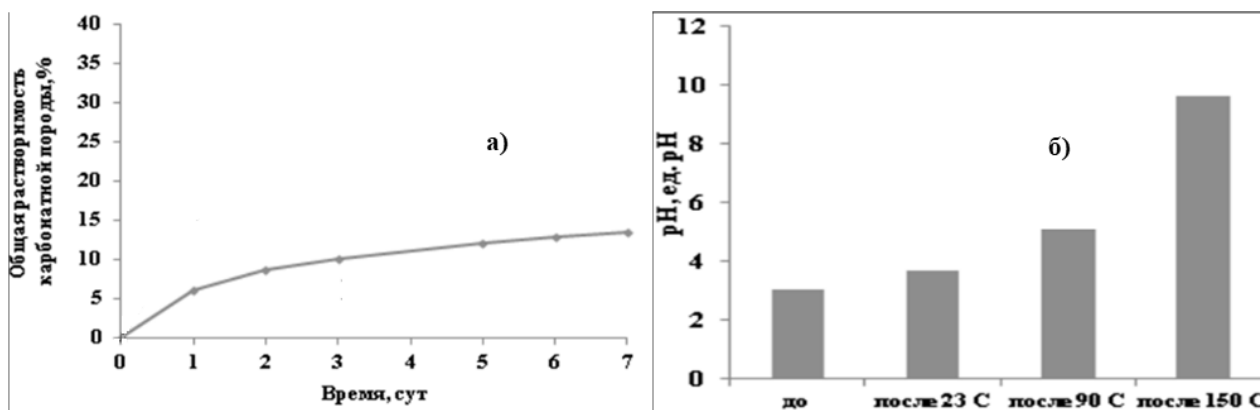


Рис. 5. а – Растворимость дезинтегрированной карбонатной породы коллектора в низкотемпературной нефтewетесняющей композиции на основе ГЭР в зависимости от продолжительности его обработки при 25 °С; б – изменение рН до и после термостатирования в течение 6 ч при различных температурах с карбонатным коллектором

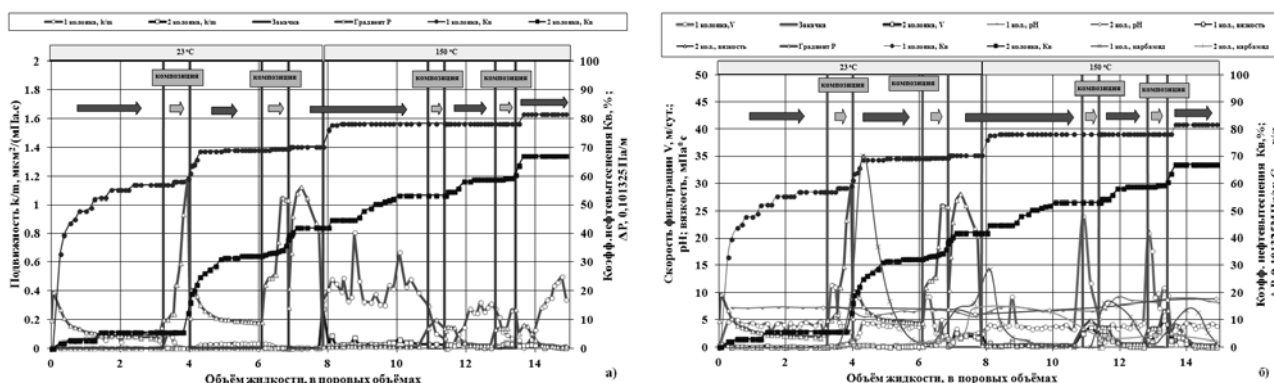


Рис. 6. Фильтрационные характеристики модели пласта Русского месторождения: изменение подвижности (а) и скорости фильтрации (б) при 23 и 150 °С при обработке композицией на основе ГЭР. Газовая проницаемость модели: 1 колонка – 0.832 мкм²; 2 колонка – 0.341 мкм²

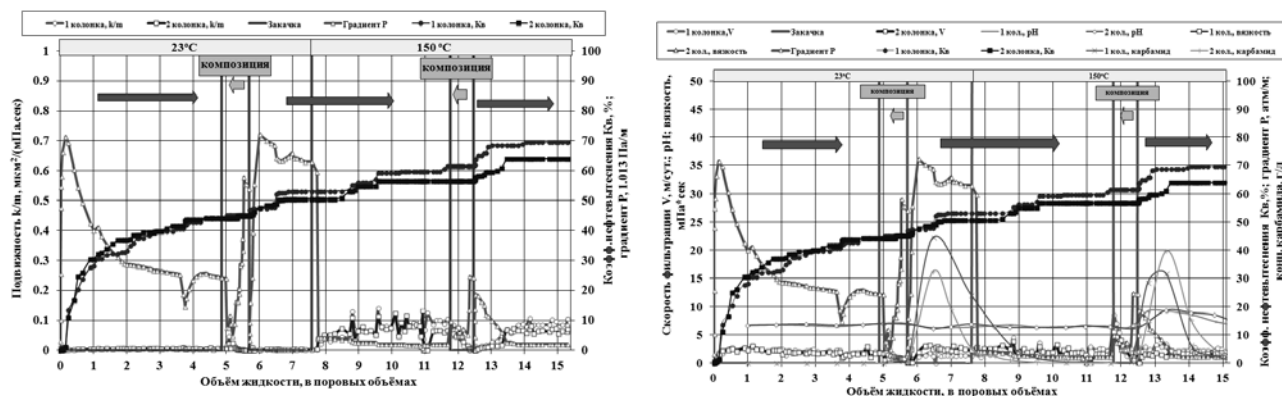


Рис. 7. Фильтрационные характеристики модели пласта Русского месторождения: изменение подвижности (а) и скорости фильтрации (б) при 23 и 150 °С после закачки композиции на основе ГЭР. Газовая проницаемость модели: 1 колонка – 0.500 мкм²; 2 колонка – 0.343 мкм²

оторочки) низкозастывающей кислотной нефтewытесняющей композиции на основе ГЭР в объеме, равном 0.5 объема пор модели пласта. После этого модели неоднородного пласта выдерживали в течение суток, после чего возобновляли фильтрацию модели пластовой воды через модель пласта. Обработка моделей неоднородного пласта нефтewытесняющей композицией привела к дополнительному вытеснению нефти. Прирост коэффициента вытеснения нефти за счет обработки композицией составил от 9.0 до 13.3 % для высокопроницаемых колонок и от 6.4 до 35.7 % для низкопроницаемых колонок (табл. 5).

Далее было проведено моделирование процесса нефтewытеснения при комплексном воздействии нефтewытесняющей композиции и тепловой обработкой. Для этого температуру моделей неоднородного пласта подняли до 150 °C и термостатировали в течение суток, после чего продолжили фильтрацию пластовой воды Русского месторождения. Прирост коэффициента вытеснения нефти за счет фильтрации пластовой воды при 150 °C составил от 0.8 до 8.4 % для высокопроницаемых колонок и от 6.0 до 11.3 % – для низкопроницаемых колонок.

После этого в модели неоднородного пласта при 150 °C закачали оторочки композиции (в 1 модели пласта – две оторочки). После возобновления вытеснения нефти водой наблюдался прирост коэффициента вытеснения нефти: от 3.3 до 8.0 % для высокопроницаемых колонок и от 2.8 до 13.7 % – для низкопроницаемых колонок.

В табл. 5 показана зависимость прироста коэффициента нефтewытеснения от объема оторочки закачанной композиции на основе ГЭР.

Проведен анализ содержания компонентов композиции в водных пробах фильтрата, отобранных на выходе из модели неоднородного пласта. После закачки композиции значение водородного показателя внутри модели пласта снижается с 7.4 до 5.6 ед. pH, а затем (после нагревания до 150 °C и выдержки) в результате гидролиза карбамида смещается в щелочную область, достигая 9.2 ед. pH.

На рис. 8 и 9 представлено изменение значения pH до и после закачки композиции на основе ГЭР при 23 и 150 °C.

Количество карбамида в пробах отобранной воды по итогам эксперимента составляет от 49 до 55 % от начального его содержания в композиции по первой и второй колонкам, соответственно,

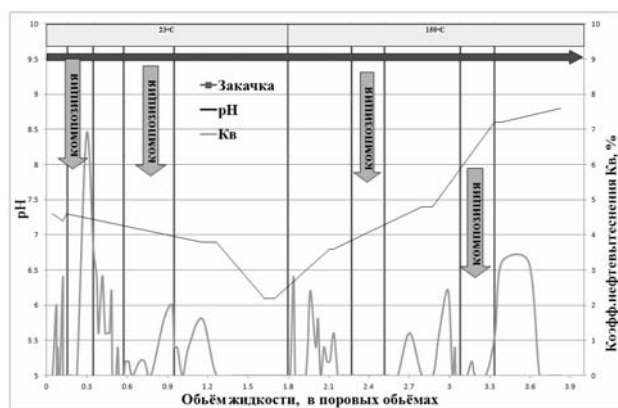
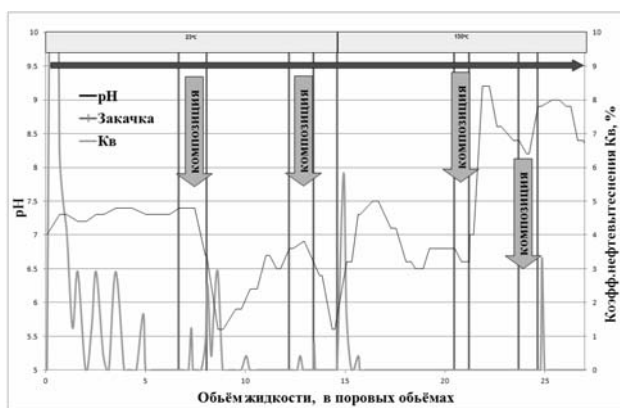


Рис. 8. Изменение значения pH до и после закачки композиции на основе ГЭР в модель пласта: а – газопроницаемостью 0.832 мкм²; б – газопроницаемостью 0.341 мкм² при 23 и 150 °C

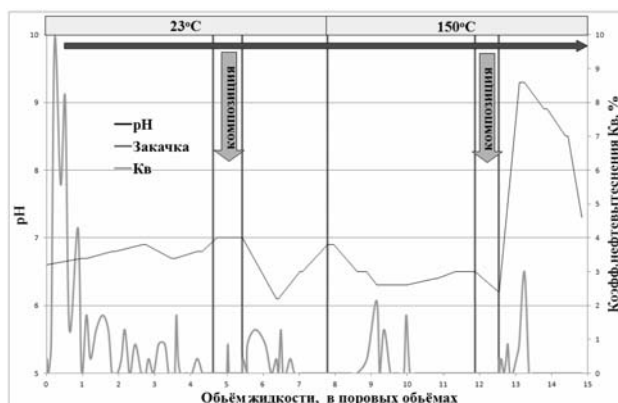
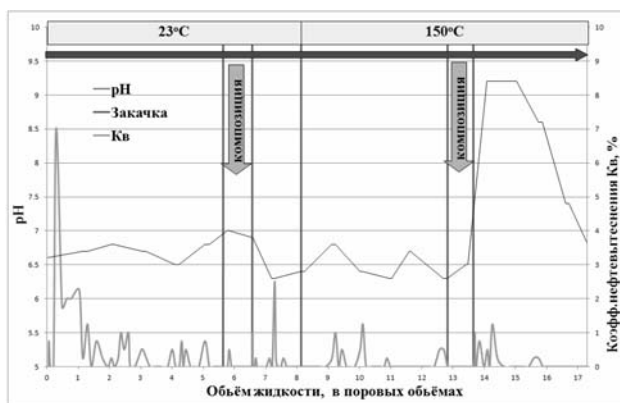


Рис. 9. Изменение значения pH до и после закачки композиции на основе ГЭР в модель пласта: а – газопроницаемостью 0.500 мкм²; б – газопроницаемостью 0.343 мкм² при 23 и 150 °C

свидетельства о неполной степени гидролиза карбамида.

Таким образом, на основе результатов исследования бинарных систем изучено фазовое состояние тройной системы ГЭР «борная кислота–глицерин–карбамид» и определено эвтектическое соотношение ее компонентов (18 : 44 : 38 % мол.). На основе тройной системы ГЭР была приготовлена низкозастывающая нефтewытесняющая композиция, обладающая уникальными свойствами, обеспечивающими такие преимущества, как высокая

нефтewытесняющая способность; комплексное воздействие на пласт (взаимодействие с породой коллектора и пластовыми флюидами); регулируемая вязкость; эволюция под действием пластовых условий с формированием щелочной буферной системы высокой емкости, приводящей к образованию благоприятных условий для работы ПАВ; способность к выравниванию и перераспределению фильтрационных потоков; и, наконец, низкая температура замерзания, что актуально для применения в арктической зоне и северных районах.

Литература

1. Ященко И.Г., Полищук Ю.М. Трудноизвлекаемые нефти: физико-химические свойства и закономерности размещения. – Томск: Спектр, 2014. – 154 с.
2. Полищук Ю.М., Ященко Г.И. Высоковязкие нефти: анализ пространственных и временных изменений физико-химических свойств // Нефтегазовое дело. – 2005. – №1. – С.1034-1052.
3. Алтунина Л.К., Кувшинов В.А., Стасьева Л.А., Кувшинов И.В. Тенденции и перспективы развития физико-химических методов увеличения нефтеотдачи месторождений тяжелой нефти // Химия в интересах устойчивого развития. – 2018. – Т.26, №3. – С.261-277.
4. Развитие Арктики: Материалы Экспертного совета при правительстве РФ «Развитие Арктики и Северного морского пути», 2010. Электронный ресурс <http://будущее-арктики.рф/razvitie-arktiki/> (дата обращения: 06.08.2016).
5. Smith E.L. Abbott A.P., Ryder K.S. Deep eutectic solvents (DESs) and their applications // Chem. Rev. – 2014. – V.114. – Pp.11060-11082.
6. Mohsenzadeh A., Al-Wahaibi Y., Al-Hajri R., Jibril B. Effects of concentration, salinity and injection scenario of ionic liquids analogue in heavy oil recovery enhancement // J. Petrol. Sci. Eng. – 2015. – V.133. – Pp.114-122.
7. Mohsenzadeh A., Al-Wahaibi Y., Al-Hajri R., Jibril B., Mosavat N. Sequential deep eutectic solvent and steam injection for enhanced heavy oil recovery and *in-situ* upgrading // Fuel. – 2017. – V.187. – Pp.417-428.
8. Mohsenzadeh A., Al-Wahaibi Y. M., Jibril B., Al-Hajri R. The novel use of deep eutectic solvents for enhancing heavy oil recovery // Journal of Petroleum Science and Engineering. – 2015. – V.130. – SPE-169730-MS.
9. Hadj-Kali M.K., Al-khidir K.E., Wazeer I., El-blidi L., Mulyono S., AlNashef I.M. Application of deep eutectic solvents and their individual constituents as surfactants for enhanced oil recovery // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. – 2015. – V.487. – Pp.221-231.
10. Marcus Y. Deep Eutectic Solvents. – Switzerland AG: Springer Cham, 2019. – 200 p.
11. Qin H., Hu X., Wang J., Cheng H., Chen L., Qi Z. Overview of acidic deep eutectic solvents on synthesis, properties and applications // Green Energy & Environment. – 2020. – V.5, №1. – Pp.8-21.
12. Kuvshinov V.A., Altunina L.K., Stasieva L.A., Kuvshinov I.V. Acidity study of donor-acceptor

References

1. Yashchenko I.G., Polishchuk Yu.M. *Trudnoizvlekaemye nefiti: fiziko-khimicheskie svoystva i zakonomernosti razmeshcheniya* [Hard-to-recover oils: physical and chemical properties and distribution patterns]. Tomsk: Spektr Publ., 2014, 154 p.
2. Polishchuk Yu.M., Yashchenko G.I. *Vysokoviazkie nefiti: analiz prostranstvennykh i vremennykh izmeneniy fiziko-khimicheskikh svoystv* [High-viscosity oils: analysis of spatial and temporal changes in physical and chemical properties]. *Neftgazovoe delo* [Oil and gas business], 2005, no.1, pp.1034-1052.
3. Altunina L.K., Kuvshinov V.A., Stasyeva L.A., Kuvshinov I.V. [Trends and Prospects of Physicochemical Methods for Enhanced Oil Recovery of Heavy Oil Fields]. *Chemistry for Sustainable Development*, 2018, vol.26, no.3, pp.240-255.
4. *Razvitie Arktiki. Materialy Ekspertnogo soveta pri pravitel'stve RF «Razvitie Arktiki i Severnogo morskogo puti»* [Development of the Arctic. Materials of the Expert Council under the Government of the Russian Federation «Development of the Arctic and the Northern Sea Route»]. Available at: <http://budushchee-arktiki.rf/razvitie-arktiki/> (accessed 06.08.2016).
5. Smith E.L. Abbott A.P., Ryder K.S. [Deep eutectic solvents (DESs) and their applications]. *Chem. Rev.*, 2014, vol.114, pp.11060-11082.
6. Mohsenzadeh A., Al-Wahaibi Y., Al-Hajri R., Jibril B. [Effects of concentration, salinity and injection scenario of ionic liquids analogue in heavy oil recovery enhancement]. *J. Petrol. Sci. Eng.*, 2015, vol.133, pp.114-122.
7. Mohsenzadeh A., Al-Wahaibi Y., Al-Hajri R., Jibril B., Mosavat N. [Sequential deep eutectic solvent and steam injection for enhanced heavy oil recovery and *in-situ* upgrading]. *Fuel*, 2017, vol.187, pp.417-428.
8. Mohsenzadeh A., Al-Wahaibi Y. M., Jibril B., Al-Hajri R. [The novel use of deep eutectic solvents for enhancing heavy oil recovery]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2015, vol.130, SPE-169730-MS.
9. Hadj-Kali M.K., Al-khidir K.E., Wazeer I., El-blidi L., Mulyono S., AlNashef I.M. [Application of deep eutectic solvents and their individual constituents as surfactants for enhanced oil recovery]. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2015, vol.487, pp.221-231.
10. Marcus Y. [Deep Eutectic Solvents]. Switzerland AG, Springer Cham, 2019, 200 p.

- complexes of boric acid with polyols for oil displacing compositions // *J. Sib. Fed. Univ. Chem.*– 2019.– V.12, №3.– Pp.364-373.
13. Al-Rujaibi O., Al-Wahaibi Y., Pourafshary P., Al-Hajri R., and Mosavat N. Simulation study of wettability alteration by deep eutectic solvent injection as an EOR agent for heavy oil reservoirs // *Journ. of Petroleum Science and Engineering*.– 2016.– V.144.– Pp.66-75.
 14. Sholidodov M.R., Kozlov V.V., Altunina L.K., Kuvshinov V.A. and Stas'eva L.A. Laboratory testing of acidic EOR oil-displacing compositions based on surfactants, inorganic acid adduct and polyols // *J. Sib. Fed. Univ. Chem.*– 2022.– V.15, №2.– Pp.186-196.
 15. Altunina L.K., Kuvshinov V.A., Stasyeva L.A., Kuvshinov I.V., Kozlov V.V., Sholidodov M.R. Advanced compositions for increasing oil recovery on the principles of «green chemistry» // *AIP Conference Proceedings*.– 2022.– V.2509.– Rep.020015.
 16. Sholidodov, M.R., Altunina L.K., Kozlov V.V., Chernova U. V. Deep eutectic solvents as a basis for chemical oil-displacing compositions // *AIP Conference Proceedings*.– 2022.– V.2509.– Rep.020177.
 11. Qin H., Hu X., Wang J., Cheng H., Chen L., Qi Z. [Overview of acidic deep eutectic solvents on synthesis, properties and applications]. *Green Energy & Environment*, 2020, vol.5, no.1, pp.8-21.
 12. Kuvshinov V.A., Altunina L.K., Stasyeva L.A., Kuvshinov I.V. [Acidity study of donor-acceptor complexes of boric acid with polyols for oil displacing compositions]. *J. Sib. Fed. Univ. Chem.*, 2019, vol.12, no.3, pp.364-373.
 13. Al-Rujaibi O., Al-Wahaibi Y., Pourafshary P., Al-Hajri R., and Mosavat N. [Simulation study of wettability alteration by deep eutectic solvent injection as an EOR agent for heavy oil reservoirs]. *Journ. of Petr. Science and Engineering*, 2016. vol.144, pp.66-75.
 14. Sholidodov M.R., Kozlov V.V., Altunina L.K., Kuvshinov V.A. and Stas'eva L.A. [Laboratory testing of acidic EOR oil-displacing compositions based on surfactants, inorganic acid adduct and polyols]. *J. Sib. Fed. Univ. Chem.*, 2022, vol.15, no.2, pp.186-196.
 15. Altunina L.K., Kuvshinov V.A., Stasyeva L.A., Kuvshinov I.V., Kozlov V.V., Sholidodov M.R. [Advanced compositions for increasing oil recovery on the principles of «green chemistry»]. *AIP Conference Proceedings*, 2022, vol.2509, report 020015.
 16. Sholidodov, M.R., Altunina L.K., Kozlov V.V., Chernova U. V. [Deep eutectic solvents as a basis for chemical oil-displacing compositions]. *AIP Conference Proceedings*, 2022, vol.2509, report 020177.

А. Р. Ахмедова (вед. инж.) ¹, О. В. Серебренникова (д.х.н., проф., зав. лаб.) ²

ФЕНИЛАЛКАНЫ В МОРСКИХ НЕФТЯХ ВОСТОЧНОЙ СИБИРИ

¹ Сибирский научно-исследовательский институт геологии, геофизики и минерального сырья,
отдел геологии и нефтегазоносности мезозоя

630091, г. Новосибирск, Красный пр., 67; e-mail: ahmedova-sniiggims@yandex.ru

² Институт химии нефти Сибирского отделения Российской Академии наук,
лаборатория природных превращений нефти

634055, г. Томск, Академический пр., 4; e-mail: ovs49@yahoo.com

A. R. Akhmedova ¹, O. V. Serebrennikova ²

PHENYLALKANES IN MARINE OILS OF THE EASTERN SIBERIA

¹ Siberian Research Institute of Geology, Geophysics and Mineral Resources
67, Krasnyi Prospect Str., 630091, Novosibirsk, Russia; e-mail: ahmedova-sniiggims@yandex.ru

² Institute of Petroleum Chemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences
4, Akademicheskii Prospekt Str., 634055, Tomsk, Russia; e-mail: ovs49@yahoo.com

Изомеры фенилалканов с числом атомов углерода в молекуле от C₁₆ до C₁₉ были идентифицированы методом хромато-масс-спектрометрии в нефтях центральной части Восточной Сибири, отобранных из отложений рифея, венда и кембрия. Фенилалканы определены во всех изученных нефтях и характеризуются близким распределением гомологов. Однако их содержание меняется в широких пределах от 3.9 до 27.5 % относительно суммы моноциклических ароматических углеводородов. Анализ результатов показал отсутствие связи содержания фенилалканов с возрастом вмещающих нефть отложений и степенью термической преобразованности нефти. Возможно, различие в содержании фенилалканов связано с составом биопродуцентов, из которого формировалось исходное органического вещества, или условиями осадконакопления.

Ключевые слова: Восточная Сибирь; моноциклические ароматические углеводороды; нефть; Сибирская платформа; фенилалканы.

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

Phenylalkane isomers extend from C₁₆ to C₁₉ have been identified by chromato-mass-spectrometry in the oils of the central part of The Eastern Siberia. The samples have been selected from the Riphean, Vendian and Cambrian deposits. Phenylalkanes have been identified in all oils studied. Oils show similar distribution of phenylalkanes homologues. However, the content of phenylalkanes varies widely from 3.9 to 27.5 % relative to the amount of monocyclic aromatic hydrocarbons. The analysis of the results showed the absence of a relationship between the content of phenylalkanes and the age of deposits and oil thermal maturity degree. Perhaps, the difference in the content of phenylalkanes depends on the organic matter input or depositional environment.

Key words: Eastern Siberia; monocyclic aromatic hydrocarbons; petroleum; phenylalkanes; Siberian platform.

The results of the research were obtained within the framework of the state task of the Institute of Petroleum Chemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, funded by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (no. 121031500046-7).

Линейные алкилбензолы – фенилалканы (ФА) представляют собой производные бензола с алкильным заместителем, разветвленным по α -связи к бензольному кольцу. Долгое время эти соединения в нефтях и органическом веществе (ОВ) пород связывали с техногенной природой, т.к. они входят в состав промышленных масел и моющих средств ^{1, 2}. Однако наличие их в породах, сформированных во времена, когда такие моющие средства еще отсутствовали, ставит под сомнение предположение об этом единственном источнике ФА.

Отдельные гомологи ФА были обнаружены в экстрактах незрелых осадков ³, высокосернистых углей ⁴ и в гидротермальной нефти ⁵. ФА состава C_{13} – C_{35} были идентифицированы в донных отложениях и их пиролизатах, а также в ОВ пород и сырых нефтях Австралии ⁶. 3-фенил-4-метилалканы были найдены в нефтях и продуктах термолитизации керогенов ^{7, 8}. ФА состава C_{17} – C_{19} обнаружены при исследовании экстрактов 30 аргиллитов ⁹ и в асфальтите Ивановского месторождения ¹⁰. В более поздних работах ФА были идентифицированы в современных осадках, отобранных в области распространения газовых гидратов Мексиканского залива ¹¹, в экстрактах ураноносных пород Китая ¹², в торфах юга Западной Сибири (болото «Темное», которое удаленно от возможных источников техногенного загрязнения) ¹³ и в образцах придонной воды оз. Байкал ¹⁴.

Несмотря на то, что биологические предшественники ФА однозначно не установлены, возможными биопродуцентами могут быть археи, в том числе наземные термофильные формы *Thermoplasma acidophilum*, ассоциированные с анаэробным окислением метана ⁶. Повышение содержания ФА зафиксировано также в торфах, подвергающихся интенсивному микробиальному воздействию ¹³. На модельных экспериментах показано образование ФА в результате взаимодействия первичных спиртов C_{11} – C_{13} с бензолом при участии глинистых минералов в качестве катализатора, реакция идет по карбоний-ионному механизму ¹⁵.

В работах ^{12, 13, 16, 17} выявлены корреляции между содержанием ФА в осадке, условиями накопления и различным составом биопродуцентов, из которых формировалось исходное ОВ. Так, при изучении ОВ пород верхней юры и нижнего мела северо-восточного обрамления Сибирской платформы (низовье р. Оленек) ¹⁶ были выделены разновозрастные осадочные толщи, отличающиеся содержанием в них ФА. Авторы предполагают, что повышение содержания ФА в породах обусловлено регрессией морского бассейна, т.к. сопровождается характерной сменой литологического

состава осадков, фаунистических, и палинологических ассоциаций.

Повышенное содержание ФА в торфах болота «Темное» фиксируется на участках, где наблюдается существенная бактериальная переработка ОВ в периоды обсыхания поверхности болота ¹³.

При изучении состава биомолекул (в том числе и ФА) ¹⁷ в колонке карбонатных отложений озера Доронинское (Восточная Сибирь) была выявлена прямая связь содержания ФА с периленом ($R^2 = 0.86$), на основании чего высказано предположение о возможном родоначальнике ФА – лигнине, содержащем моноциклические ароматические структурные звенья, которые трансформировались под воздействием продуцирующих перилен грибов-базидиомицетов.

В работе ¹² при изучении ОВ отложений литологического состава были выявлены различия в распределении ФА C_{15} – C_{19} и других геохимических параметров, указывающие на отличия в составе биопродуцентов ОВ в этих отложениях.

Таким образом, в последнее десятилетие наблюдается повышенный интерес к ФА как к соединениям, имеющим биогеохимический источник. В дальнейшем данные о содержании и составе ФА могут применяться в различных геохимических работах, сопровождающих разведку и поиск нефти и газа.

Нефти морского генезиса центральной части Восточной Сибири, являющиеся древнейшими на планете (возраст вмещающих отложений от 509 до 1100 млн лет), залегают в отложениях рифея, венда и кембрия, и составляют основу сырьевой базы нефтепровода Восточная Сибирь – Тихий океан. Нефтематеринское вещество этих нефтей было сформировано в восстановительных условиях морского бассейна с повышенной соленостью. Основные биопродуценты состояли преимущественно из бактерий и водорослей ^{18, 19}. На фоне достаточно полной характеристики моно-, би- и триароматических соединений в нефтях Восточной Сибири ^{20–23}, данные о составе ФА приведены только для единичных образцов нефтей Среднеботубинского месторождения ²⁰.

Целью настоящей работы является определение индивидуального состава ФА и их вклада в состав моноциклических ароматических углеводородов морских нефтей центральной части Восточной Сибири.

Материалы и методы

Объектами исследования были нефти (всего 26 проб) трех основных нефтегазоносных областей (НГО) центральной части Восточной Сибири: Непско-Ботубинской, Байкитской и Катангской.

В тектоническом плане НГО занимают одноименные структуры: Катангская седловина, Байкитская и Непско-Ботубобинская антеклизы и часть Предпатомского прогиба. На территории Непско-Ботубобинской НГО продуктивны породы терригенного комплекса венда (V_1 , V_2), карбонатного венд-кембрийского (V_2 – E_1) и нижнекембрийско-

го (E_1) комплексов. В пределах Катангской НГО продуктивны вендские отложения терригенного комплекса, а Байкитской НГО – карбонаты рифейского (R) комплекса и терригенно-карбонатный комплекс венда. Список образцов приведен в примечании к табл. 1.

Таблица 1

**Содержание отдельных групп моноаренов и гомологов фенилалканов
в нефтях Восточной Сибири**

№ образца	Состав АБ, % от суммы моноаренов					Состав ФА, % от суммы C_{16} – C_{19}			
	н-АБ	ФА	н-АТ	н-АК	ФТБ	C_{16}	C_{17}	C_{18}	C_{19}
1	13.6	20.6	40.4	24.3	1.1	16.7	33.5	35.4	14.4
2	12.5	19.3	41.3	25.5	1.4	17.4	33.0	35.3	14.3
3	12.0	8.2	51.5	26.8	1.4	18.3	23.8	32.9	25.1
4	14.1	4.9	55.2	24.9	0.9	20.0	19.9	36.2	23.9
5	16.7	4.3	49.7	28.9	0.3	29.9	32.3	26.8	11.0
6	15.8	3.9	55.9	21.8	2.7	20.6	23.5	29.0	26.8
7	17.8	5.0	52.9	21.5	2.8	23.0	25.5	28.0	23.5
8	21.4	20.3	37.2	18.8	2.2	16.8	32.8	35.8	14.5
9	16.2	27.5	36.6	17.6	2.2	15.5	34.0	37.1	13.3
10	29.7	11.5	40.4	14.7	3.7	16.0	34.7	35.1	14.2
11	25.0	15.7	39.0	17.6	2.7	16.5	33.3	34.7	15.5
12	24.4	5.9	46.3	21.8	1.6	26.2	21.0	29.4	23.4
13	29.1	13.4	38.8	16.3	2.4	16.7	31.8	36.0	15.5
14	26.8	6.4	42.3	21.2	3.3	20.5	25.0	29.7	24.8
15	22.5	7.4	45.7	22.6	1.8	21.8	21.4	32.9	23.8
16	28.0	7.9	42.3	18.9	2.9	18.4	26.8	32.6	22.2
17	29.1	11.6	40.3	15.4	3.6	19.4	30.8	34.3	15.5
18	19.6	15.6	42.0	19.9	2.9	15.6	33.2	36.2	15.0
19	22.9	7.5	41.8	25.6	2.2	20.2	26.7	32.8	20.3
20	32.0	15.4	36.6	12.8	3.2	15.2	31.8	37.3	15.6
21	27.7	12.6	39.7	16.7	3.3	16.0	31.2	36.7	16.0
22	25.4	18.4	37.0	17.0	2.1	18.2	34.7	34.4	12.7
23	29.9	8.8	40.1	17.5	3.7	18.3	26.5	32.8	22.3
24	26.6	4.9	46.7	18.4	3.4	18.9	19.8	36.0	25.3
25	25.5	5.4	43.7	22.7	2.8	20.8	26.8	28.4	24.0
26	23.9	8.1	39.2	24.1	4.7	18.8	22.6	36.4	22.2

Примечание. № образца:

Байкитская НГО, R: 1 – Юрубченская-8, 2271–2284 м; 2 – Юрубченская-108, 2500 м; 3 – Вэдрэшевская-5, 2329–2360 м; 4 – Юрубченская-5, 2285–2295 м; 5 – Сейсморазведочная-1, 3284–3289 м;

Катангская НГО, V₁: 6 – Собинская-32, 2648–2651 м; 7 – Ванаварская-1, 3103.9–3147 м; 8 – Желиндуковская-103, 2587–2638 м; 9 – Собинская-14, 2643–2652 м;

Непско-Ботубобинская НГО:

V₁: 10 – Мирнинская-736, 2150–2161 м; 11 – Верхнечонская-96, 1612–1620 м; 12 – Талаканская-803, 1505–1545 м; 13 – Иллегинское-421-1, 2019–2027 м; 14 – Восточно-Алинское-304-3П, 1449–1463 м; 15 – Дулисьминская-4, 2542–2547 м;

V₂: 16 – Иреляхская-737, 2144–2154 м; 17 – Тас-Юряхская-560, 1939–1946 м; 18 – Верхнечонская-55, 1604–1620 м; V₂– E_1 : 19 – Восточно-Кийская-181, 2158–2190 м; 20 – Верхневилочанская-677, 1709–1722 м;

E_1 : 21 – Кугаская-364-0, 1315–1321 м; 22 – Среднеботубобинская-25, 1425–1452 м; 23 – Среднеботубобинская-25, 1480 м; 24 – Талаканская, 808, 988.1–1067.1 м; 25 – Центрально-Талаканская-827, 1084–1101 м; 26 – Нижнекембрийская-187, 1772–1836 м.

Изучение состава ФА в нефтях проводилось методом хромато-масс-спектрометрии гексановой фракции, полученной методом адсорбционной хроматографии на оксиде алюминия (IV степени активности по Брокману). Условия анализа описаны в ²². Соединения идентифицировали по полным масс-спектрам. Для этого использовали спектро-структурные корреляции, приведенные в ^{24, 25}, и компьютерную библиотеку масс-спектров NIST 2005. Масс-фрагментограммы моноциклических ароматических углеводородов (моноаренов) получены по m/z 91 – *n*-алкилбензолы и ФА, m/z 105 – *n*-алкилтолуолы, m/z 119 – *n*-алкилсилолы и m/z 106, 120, 134 – фитанилбензолы и их метилзамещенные гомологи. Относительные содержания отдельных групп моноаренов (табл. 1) рассчитывались как отношение сумм площадей пиков каждой группы к их сумме.

Результаты и их обсуждение

В составе моноаренов морских нефтей Восточной Сибири идентифицированы алкилбензолы (*n*-АБ), алкилтолуолы (*n*-АТ) и алкилсилолы (*n*-АК) с алифатической цепью нормального строения, содержащей от 5 до 21 и выше атомов углерода. Распределение моноаренов унимодальное с максимумом в низкомолекулярной области C_{13} – C_{17} , что отражает состав ненасыщенных жирных кислот биопродуктов: бактерий и водорослей ^{2, 20, 21}. Особенностью состава моноаренов исследованных нефтей является повышенное содержание *n*-АБ C_{21} и *n*-АТ C_{22} по сравнению с соседними гомологами, что может быть связано с дополнительным источником этих соединений ^{20, 21}. В составе моноаренов доминируют *n*-АТ, а *n*-АБ и *n*-АК содержатся в близких концентрациях (табл. 1). Наряду с ними в низкой относительной концентрации присутствуют моноарены, содержащие регулярную изопреноидную цепь C_{20} – фитанилбензолы (ФТБ).

Фенилалканы обнаружены во всех изученных нефтях, что показало широкое распространение этих необычных алкилбензолов. Содержание ФА в составе моноаренов варьирует в довольно широких пределах (от 3.9 до 27.5 %, в среднем 11.2%). Максимальные вариации в их концентрации зафиксированы в нефтях из отложений рифея и нижнего венда Байкитской и Катангской НГО. На рис. 1 приведены примеры масс-фрагментограмм с максимальным (обр. №9) и минимальным (обр. №7) содержанием фенилалканов.

В изученных нефтях фенилалканы присутствуют в виде четырех групп изомеров с молекулярной массой (M): $C_{16}H_{26}$, $M = 218$; $C_{17}H_{28}$, $M = 232$; $C_{18}H_{30}$, $M = 246$; $C_{19}H_{32}$, $M = 260$.

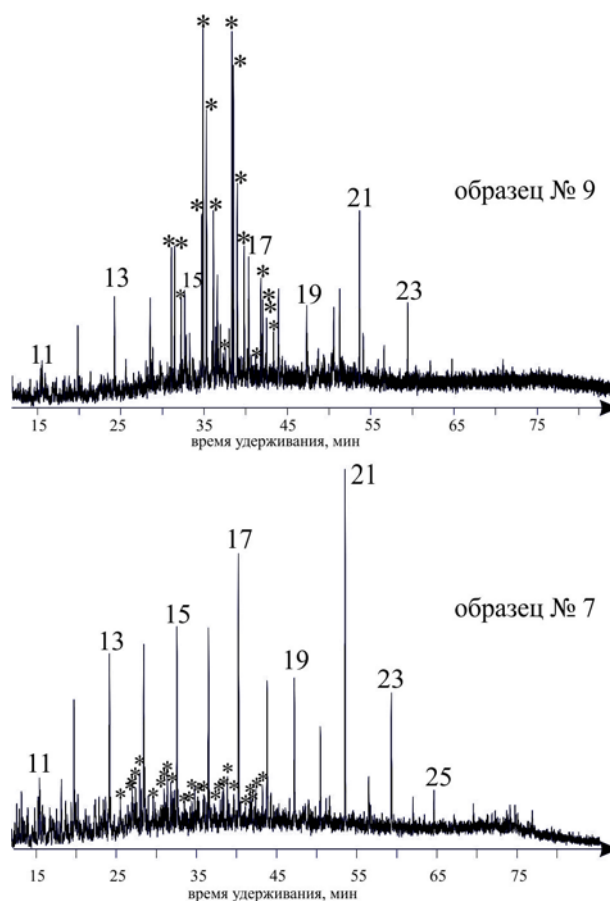


Рис. 1. Масс-фрагментограммы моноаренов нефтей (№ образца в табл. 1) по m/z 91. Цифрами обозначены *n*-алкилбензолы состава C_{11} – C_{25} , * – фенилалканы состава C_{16} – C_{19}

Каждая группа состоит из 5 изомеров (кроме ФА C_{16} , среди которых не был обнаружен 6-фенилдекан), отличающихся положением фенильного (C_6H_5 -) заместителя в алкильной цепи. В масс-спектрах этих соединений присутствуют осколочные ионы, соответствующие бензильному разрыву основной цепи и алкильного заместителя в α -положении. При этом образуется стабильный тропилий-катион с $m/z = 91$, и различные осколочные ионы, m/z которых зависит от строения алкильной цепи. В отличие от *n*-АБ, ФА характеризуются крайне низкой интенсивностью «псевдомолекулярного» иона $m/z = 92$, который образуется в результате перегруппировочного процесса (перегруппировка Мак-Лафферти) ²⁵. На рис. 2 показан пример фрагментации и масс-спектры фенилалканов C_{17} .

На масс-фрагментограмме по $m/z = 91$ (рис. 3) изомеры в каждой группе расположены от наиболее симметричных соединений (пики 5, 10, 15), в которых фенильный заместитель находится в середине алкильной цепи ($R_1 \approx R_2$) – 6-фенилалканы к наименее симметричным 2-фенилалканам (пики 4, 9, 14, 19).

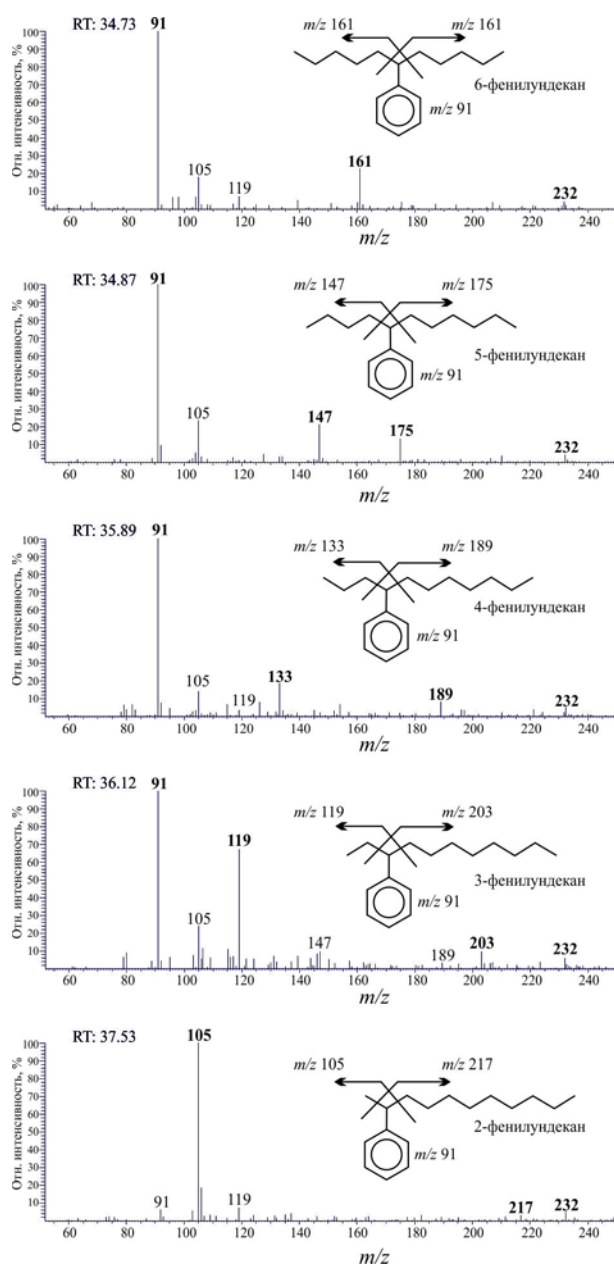


Рис. 2. Структурные формулы, схемы фрагментации и масс-спектры изомеров фенилундекана C_{17} (обр. №9 в табл. 1). *RT* – время удерживания, мин

Анализ распределения идентифицированных групп моноциклических ароматических УВ в нефтях отдельных НГО показывает преобладание *n*-АТ в составе моноаренов нефтей всех исследованных областей. При переходе от нефтей рифея Байкитской НГО к нефтям венда Катангской и разновозрастным нефтям Непско-Ботубинской НГО среднее содержание *n*-АБ, ФТБ увеличивается, а *n*-АТ падает (рис. 4). По сравнению с остальными в нефтях рифея Байкитской НГО повышено содержание *n*-АК.

Максимальные средние значения относительного содержания ФА присущи нефтям ниж-

него венда Катангской НГО, а минимальные – нефтям нижнего венда и нижнего кембрия Непско-Ботубинской НГО. Это указывает на отсутствие связи количества ФА с возрастом вмещающих нефть отложений, а сопоставление распределения в нефтях ФА с ранее полученными данными о термической преобразованности соответствующих нефтей²³ – на отсутствие зависимости их содержания от термической истории нефти.

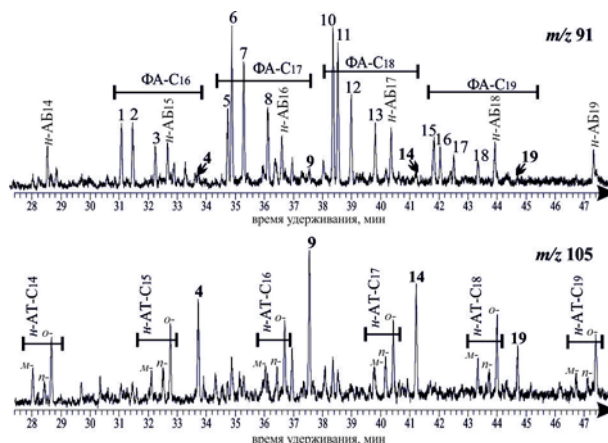


Рис. 3. Масс-фрагментограммы моноаренов нефти (обр. №9 в табл. 1). Положение алкильного заместителя в *n*-АТ: *m*- – мета-(1,3-); *p*- – пара-(1,4-); *o*- – орто-(1,2-); ФА – фенилалканы C_{16} – C_{19} ; пики ФА: 6-фенилалканы – 5, 10, 15; 5-фенилалканы – 1, 6, 11, 16; 4-фенилалканы – 2, 7, 12, 17; 3-фенилалканы – 3, 8, 13, 18; 2-фенилалканы – 4, 9, 14, 19

Среди ФА во всех изученных нефтях преобладают гомологи C_{18} и C_{17} (табл. 1). В составе изомеров C_{18} доминирует 6-фенилдодекан, C_{17} – 5-фенилундекан, 5- и 4-фенилдеканы присутствуют в максимальной близкой концентрации в составе изомеров C_{16} , а 6- и 5-фенилтридеканы – в составе C_{19} .

Таким образом, анализ наличия фенилалканов в морских нефтях центральной части Восточной Сибири, залегающих в отложениях от рифейского до кембрийского возраста, показал их повсеместное распространение и единообразный состав в различных нефтях. Содержание ФА в нефтях не зависит от возраста вмещающих отложений и термической истории нефти. Различие в содержании ФА в нефтях Восточной Сибири может быть связано с условиями накопления и составом биопродуктов, формировавших исходное нефтематеринское ОВ, но обоснование этого требует дальнейших исследований. Тем не менее, анализ и сопоставление содержания ФА в нефтях и рассеянном органическом веществе пород может в дальнейшем найти применение при идентификации нефтематеринских толщ, генерировавших соответствующие нефти.

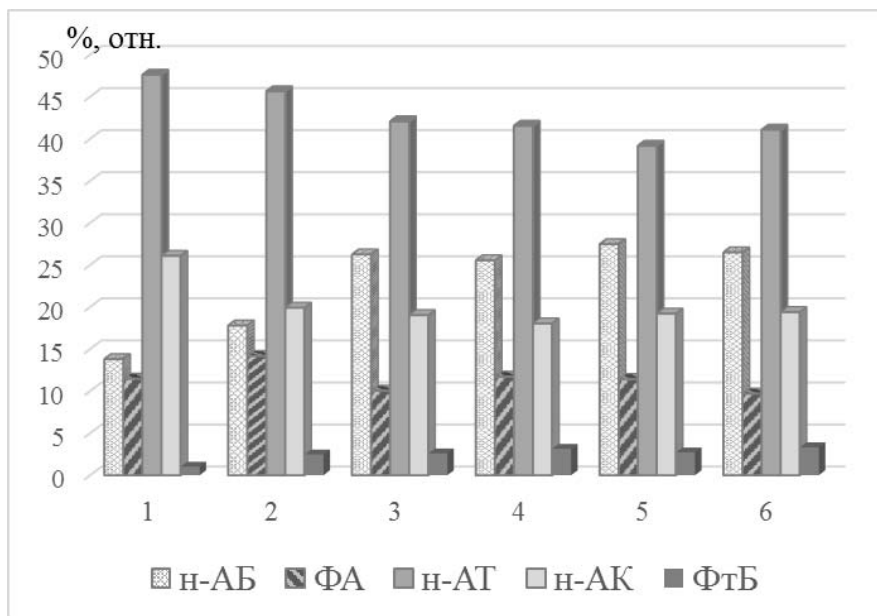


Рис. 4. Содержание отдельных групп моноаренов в нефтях, залегающих в разновозрастных отложениях в пределах отдельных НГО (средние значения): 1 – R; Байкитская НГО; 2 – V₁, Катангская НГО; 3–6 – Непско-Ботубобинская НГО: 3 – V₁; 4 – V₂; 5 – V₂–Є₁; 6 – Є₁

Литература

1. Eganhouse R.P., Blumfield D.L., Kaplan I.R. Long-chain alkylbenzenes as molecular tracers of domestic waste in the marine environment // *Environmental Science and Technology*. – 1983. – V.17, №9. – Pp.523-530.
2. Peters K.E., Walters C.C., Moldowan J.M. The biomarker guide. – New York: Cambridge University Press, 2005. – 1155 p.
3. Vella A.J., Holzer G. Distribution of isoprenoid hydrocarbons and alkylbenzenes in immature sediments – evidence for direct inheritance from bacterial algal sources // *Organic geochemistry*. – 1992. – V.18, №2. – Pp.203-210.
4. Gorchs R., Olivella M.A., de las Heras F.X.C. New aromatic biomarkers in sulfur-rich coal // *Organic Geochemistry*. – 2003. – V.34, №12. – Pp.1627-1633.
5. Venkatesan M.I., Ruth E., Rao P.S., Nath B.N. Rao B.R. Hydrothermal petroleum in the sediments of the Andaman Backarc Basin, Indian Ocean // *Applied Geochemistry*. – 2003. – V.18, №6. – Pp.845-861.
6. Ellis L., Langworthy T.A., Winans R.E. Occurrence of phenylalkanes in some Australian crude oils and sediments // *Organic Geochemistry*. – 1996. – V.24, №1. – Pp.57-69.
7. Коржов Ю.В., Головкин А.К., Туров Ю.П. Изучение состава нефтяных алкилбензолов методом хромато-масс-спектрометрии // *Известия СО АН СССР. Серия Химические Науки*. – 1989. – Вып.4. – С.19-24.
8. Головкин А.К., Конторович А.Э., Певнева Г.С. Геохимическая характеристика нефтей Западной Сибири по составу алкилбензолов // *Геохимия*. – 2000. – Т.38, №3. – С.282-293.

References

1. Eganhouse R.P., Blumfield D.L., Kaplan I.R. [Long-chain alkylbenzenes as molecular tracers of domestic waste in the marine environment]. *Environmental Science and Technology*, 1983, vol.17, no.9, pp.523-530.
2. Peters K.E., Walters C.C. and Moldowan J.M. [The biomarker guide]. New York, Cambridge University Press, 2005, 1155 p.
3. Vella A.J., Holzer G. [Distribution of isoprenoid hydrocarbons and alkylbenzenes in immature sediments – evidence for direct inheritance from bacterial algal sources]. *Organic geochemistry*, 1992, vol.18, no.2, pp.203-210.
4. Gorchs R., Olivella M.A., de las Heras F.X.C. [New aromatic biomarkers in sulfur-rich coal]. *Organic Geochemistry*, 2003, vol.34, no.12, pp.1627-1633.
5. Venkatesan M.I., Ruth E., Rao P.S., Nath B.N. Rao B.R. [Hydrothermal petroleum in the sediments of the Andaman Backarc Basin, Indian Ocean]. *Applied Geochemistry*, 2003, vol.18, no.6, pp.845-861.
6. Ellis L., Langworthy T.A., Winans R.E. [Occurrence of phenylalkanes in some Australian crude oils and sediments]. *Organic Geochemistry*, 1996, vol.24, no.1, pp.57-69.
7. Korzhov Yu.V., Golovko A.K., Turov Yu.P. *Izucheniye sostava neftyanykh alkilbenzolev metodom khromato-mass-spektrometrii* [Studying the composition of petroleum alkylbenzenes by chromatography-mass spectrometry]. *Izvestiya SO AN SSSR. Seriya Khimicheskie Nauki* [News of the USSR Academy of Sciences. Chemical Sciences Series], 1989, no.4, pp.19-24.
8. Golovko A.K., Kontorovich A.E., Pevneva G.S. *Geokhimicheskaya kharakteristika neftei Zapadnoi Sibiri po sostavu alkilbenzolev* [Composition and

9. Антипенко В.Р. Термические превращения высоко-сернистого природного асфальта: Геохимические и технологические аспекты. – Новосибирск: Наука, 2013. – 184 с.
10. Антипенко В.Р., Голубина О.А., Гончаров И.В., Носова С.В. Особенности состава моноциклических ароматических углеводородов асфальтита Ивановского месторождения // Известия Томского политехнического университета. – 2006. – Т.309, №5. – С.73-76.
11. Wang C., Sun H., Song Zh., Zhang T. The distribution of phenylalkanes in the morden sediment associated with gas hydrate from the Gulf of Mexico // *Acta Oceanologica Sinica*. – 2008. – V.27, №6. – Pp.71-82.
12. Tuo J., Chen R., Zhang M., Wang X. Occurences and distributions of branched alkylbenenes in the Dongsheng sedimentary uranium ore deposits, China // *Journal of Asian Earth Sciences*. – 2010. – V.39, №6. – Pp.770-785.
13. Serebrennikova O.V., Preis Yu.I., Kadychagov P.B., and Gulaya E.V. Hydrocarbon Composition of the Organic Matter of Peats in the South of Western Siberia // *Solid Fuel Chemistry*. – 2010. – V.44, №5. – Pp.324-334.
14. Горшков А.Г., Маринайте И.И., Земская Т.И., Ходжер Т.В. Современный уровень нефтепродуктов в воде озера Байкал и его притоков // *Химия в интересах устойчивого развития*. – 2010. – Т.18, №6. – С.711-718.
15. Williams J.A., Dolcater D.L., Torkelson B. E., Winters J. C. Anomalous concentrations of specific alkylaromatic and alkylcycloparaffin components in West Texas and Michigan crude oils // *Organic Geochemistry*. – 1988. – V.13, №1-3. – Pp.47-59.
16. Каширцев В.А., Никитенко Б.Л., Пещевичкая Е.Б., Фурсенко Е.А., Шевченко Н.П. Органическая геохимия и микрофоссилии верхней юры и нижнего мела низовьев р. Оленек (северо-восточное обрамление Сибирской платформы, Арктическая Сибирь) // *Геология и геофизика*. – 2020. – Т.61, №12. – С. 1716-1734.
17. Серебренникова О.В., Борзенко С.В., Ельчанинова Е.А., Стрельникова Е.Б., Русских И.В. Вертикальное распределение биомолекул в карбонатных отложениях и бактериальном мате степного щелочного озера (Восточное Забайкалье) // *Геохимия*. – 2022. – Т.67, №5. – С.1-19.
18. Баженова Т.К., Дахнова М.В., Жеглова Т.П., Лебедев В.С., Можегова С.В., Ларкин В.Н., Назарова Е.С., Нечитайло Г.С., Грайзер Э.М., Киселев С.М., Киселева Ю.В., Горюнова Е.А., Борисова Л.Б. Нефтематеринские формации, нефти и газа докембрия и нижнего-среднего кембрия Сибирской платформы. – М.: ВНИГНИ, 2014. – 128 с.
19. Kelly A.E., Love G.D., Zumberge J.E., Summons R.E. Hydrocarbon biomarkers of Neoproterozoic to Lower Cambrian oils from eastern Siberia // *Organic Geochemistry*. – 2011. – V.42, №6. – Pp.640-654.
20. Петров Ал.А. Углеводороды нефти. – М.: Наука, 1984. – 263 с.
21. Иванова И.К., Каширцев В.А. Особенности распределения моноалкилбензолов состава C₁₂H₁₈–C₂₇H₄₈ в венд-кембрийских нефтях Сибирской платформы // *Геология нефти и газа*. – 2010. – Т.51, №11. – С.1539-1544.
22. distribution of alkyl naphthalenes in West Siberian oils]. *Geokhimiia* [Geochemistry International], 2000, vol. 38, no. 3, Pp.282 - 293.
9. Antipenko V.R. *Termicheskiye prevrashcheniya vysokosernistogo prirodnogo asfal'ta: Geokhimicheskiye i tekhnologicheskiye aspekty* [Thermal transformations of high-sulfur natural asphalt: Geochemical and technological aspects]. Novosibirsk, Nauka Publ., 2013, 184 p.
10. Antipenko V.R., Golubina O.A., Goncharov I.V., Nosova S.V. *Osobennosti sostava monotsiklicheskih aromaticheskikh uglevodorodov asfal'tita Ivanovskogo mestorozhdeniya* [Specifics of the composition of monocyclic aromatic hydrocarbons in asphaltite from The Ivanovskoe deposit]. *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta* [Bulletin of the Tomsk Polytechnic University], 2006, vol.309, no.5, pp.73-76.
11. Wang C., Sun H., Song Zh., Zhang T. [The distribution of phenylalkanes in the morden sediment associated with gas hydrate from the Gulf of Mexico]. *Acta Oceanologica Sinica*, 2008, vol.27, no.6, pp.71-82.
12. Tuo J., Chen R., Zhang M., Wang X. [Occurences and distributions of branched alkylbenenes in the Dongsheng sedimentary uranium ore deposits, China]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2010, vol.39, no.6, pp.770-785.
13. Serebrennikova O.V., Preis Yu.I., Kadychagov P.B., and Gulaya E.V. [Hydrocarbon Composition of the Organic Matter of Peats in the South of Western Siberia]. *Solid Fuel Chemistry*, 2010, vol.44, no.5, pp.324-334.
14. Gorshkov A.G., Marinaite I.I., Zemskaya T.I., Khodzher T.V. *Sovremennyyi uroven' nefteproduktov v vode ozera Baikal i ego pritokov* [Modern level of oil products in water of lake Baikal and its tributaries]. *Khimiya v interesakh ustoychivogo razvitiya* [Chemistry for Sustainable Development], 2010, vol.18, no.6, pp.711-718.
15. Williams J.A., Dolcater D.L., Torkelson B. E., Winters J. C. [Anomalous concentrations of specific alkylaromatic and alkylcycloparaffin components in West Texas and Michigan crude oils]. *Organic Geochemistry*, 1988, vol.13, no.1-3, pp.47-59.
16. Kashirtsev V.A., Nikitenko B.L., Peshchevitskaia E.B., Fursenko E.A., Shevchenko N.P. *Organicheskaya geokhimiya i mikrofossilii verkhnei yury i nizhnego mela nizov'ev r. Olenek* (severo-vostochnoe obramlenie Sibirskoi platformy, Arkticheskaya Sibir') [Organic geochemistry and microfossils of the upper jurassic and lower cretaceous strata in the lower reaches of the Olenek river (northeastern framing of the Siberian platform, Arctic Siberia)]. *Geologiya i geofizika* [Russian Geology and Geophysics], 2020, vol.61, no.12, pp.1716-1734.
17. Serebrennikova O.V., Borzenko S.V., El'chaninova E.A., Strel'nikova E.B., Russkikh I.V. *Vertikal'noe raspredelenie biomolekul v karbonatnykh otlozheniyakh i bakterial'nom mate stepnogo shcheloch'nogo ozera (Vostochnoe Zabaikal'e)* [Vertical distribution of biomolecules in carbonate sediments and bacterial mat of the steppe alkaline lake (Aastern Transbaikalia)]. *Geokhimiya* [Geochemistry International], 2022, vol.67, no.5, pp.1-19.
18. Bazhenova T.K., Dakhnova M.V., Zheglova T.P., Lebedev V.S., Mozhegova S.V., Larkin V.N., Nazarova E.S., Nechitailo G.S., Graizer E.M., Kiselev S.M., Kiseleva Iu.V., Goriunova E.A., Borisova L.B.

22. Ахмедова А.Р., Серебренникова О.В. Шиганова О.В. Состав углеводородов нефтей центральной части Восточной Сибири // Журнал Сибирского федерального университета: Химия. – 2018. – Т.2, №11. – С.230-248.
23. Ахмедова А.Р., Серебренникова О.В. Шиганова О.В. Особенности состава и свойств нефтей венд-нижнекембрийских и рифейских отложений центральной части Сибирской платформы // Химия в интересах устойчивого развития. – 2021. – Т.29, №4. – С.391-400.
24. Петров А.А., Головкина Л.С., Русинова Г.В. Масс-спектры нефтяных углеводородов. Справочник (атлас). – М.: Недра, 1986. – 312 с.
25. Вульфсон Н.С., Заикин В.Г., Микая А.И. Масс-спектрометрия органических соединений. – М.: Химия, 1986. – 312 с.
19. Kelly A.E., Love G.D., Zumberge J.E., Summons R.E. [Hydrocarbon biomarkers of Neoproterozoic to Lower Cambrian oils from eastern Siberia]. *Organic Geochemistry*, 2011, vol.42, no.6, pp.640-654.
20. Petrov Al.A. *Uglevodorody neftei* [Petroleum Hydrocarbons]. Moscow, Nauka Publ., 1984, 263 p.
21. Ivanova I.K., Kashirtsev V.A. *Osobennosti raspredeleniya monoalkilbenzolev sostava $C_{12}H_{18}$ – $C_{27}H_{48}$ v vend-kembriiskikh neftiakh Sibirskoi platformy* [Distribution of monoalkylbenzenes $C_{12}H_{18}$ – $C_{27}H_{48}$ in Vendian-Cambrian oils of the Siberian platform]. *Geologiya nefti i gaza* [Russian Oil And Gas Geology], 2010, vol.51, no.11, pp.1539-1544.
22. Akhmedova A.R., Serebrennikova O.V. Shiganova O.V. *Sostav uglevodorodov neftei tsentral'noi chasti Vostochnoi Sibiri* [Composition of hydrocarbons in oils from central part of the Eastern Siberia]. *Zhurnal Sibirskogo federal'nogo universiteta: Khimiya*. [Journal of Siberian Federal University. Chemistry], 2018, vol.2, no.11, pp.230-248.
23. Akhmedova A.R., Serebrennikova O.V. Shiganova O.V. *Osobennosti sostava i svoystv neftei vend-nizhnnekembriiskikh i rifeiskikh otlozhenii tsentral'noi chasti Sibirskoi platformy* [Features of the composition and properties of oils from Vendian-lower Cambrian and Riphean deposits in the central part of the Siberian platform]. *Khimiya v interesakh ustoichivogo razvitiya* [Chemistry for Sustainable Development], 2021, vol.29, no.4, pp.391-400.
24. Petrov Al.A., Golovkina L.S., Rusinova G.V. *Mass-spektry neftiannykh uglevodorodov. Spravochnik (atlas)* [Mass spectra of petroleum hydrocarbons. Reference book (atlas)]. Moscow, Nedra Publ., 1986, 312 p.
25. Vul'fson N.S., Zaikin V.G., Mikaia A.I. *Mass-spektrometriya organicheskikh soedineniy* [Mass spectrometry of organic compounds]. Moscow, Khimiya Publ., 1986, 312 p.

Ф. С. Керимова (с.н.с.), М. К. Мамедов (д.х.н., проф.),
М. Д. Ибрагимова (д.х.н., проф., зав.лаб.), Дж. Г. Исмаилова (с.н.с.)

СИНТЕЗ ТРИЦИКЛИЧЕСКИХ МОНО- И ДИЭФИРОВ ЩАВЕЛЕВОЙ КИСЛОТЫ

*Институт Нефтехимических процессов им. акад. Ю.Г. Мамедалиева,
лаборатория полифункциональных олигомеров и мономеров
AZ 1025, Республика Азербайджан, г. Баку, пр. Ходжалы, 30; e-mail: fax_8181@mail.ru*

F. S. Kerimova, M. K. Mamedov, M. D. Ibrahimova, J. H. Ismayilova

SYNTHESIS OF TRICYCLIC MONO- AND DIESTERS OF OXALIC ACID

*Institute of Petrochemical Processes named by Y.H.Mammadaliyev
30, Prospekt Khodzhalı Str., AZ 1025, Baku, Azerbaijan Republic; e-mail: fax_8181@mail.ru*

Исследована реакция синтеза трициклических моно- и диэфиров щавелевой кислоты. Синтез моноэфира щавелевой кислоты с трицикло[5.2.1.0-2,6]дец-3-ен-8(9)-олом (ТЦД) осуществлен реакцией этерификации в присутствии гетерогенного катализатора КУ-2-8 с выходом 84.2%. Хроматографическим методом анализа установлено, что щавелевая кислота стереоселективно присоединяется к ТЦД с образованием смеси 2-х *экзо-экзо* региомеров: трицикло[5.2.1.0.2.6]дец-3-ен-8-ил- и трицикло[5.2.1.0.2.6]дец-3-ен-9-иловых моноэфиров с преимущественным преобладанием содержания первого изомера (92–97 %). Диэфиры с выходом в пределах 67.2–82.5 % синтезированы взаимодействием полученного моноэфира с насыщенными одноатомными спиртами ряда C₂–C₆ в присутствии указанного катализатора КУ-2-8. Структуры полученных моно- и диэфиров подтверждены ИК-, ЯМР ¹H и ¹³C методами анализа, определены их физико-химические константы.

Ключевые слова: гетерогенный катализатор; диэфир; моноэфир; одноатомные насыщенные спирты; трицикло[5.2.1.0.2.6]дец-3-ен-8(9)-ол; щавелевая кислота; этерификация.

Эфиры дикарбоновых кислот нашли широкое применение в агрохимической и фармацевтической промышленности, в качестве биологически активных веществ, компонентов присадок к смазочным маслам, а также пластификаторов, стабилизаторов и модификаторов полимерных материалов, поверхностно-активных, а также душистых веществ и т.д.^{1–5} В частности, высококипящие эфиры ди-(трициклодеканметилол)а, полученные реакцией этерификации гидроксиметил-

In the presented work, the reaction of the synthesis of tricyclic mono- and diesters of oxalic acid was studied. Synthesis of oxalic acid monoester with tricyclo[5.2.1.0.2.6]dec-3-en-8(9)ol (TCD) was carried out by esterification in the presence of heterogeneous catalyst KU-2-8 with a yield of 84.2%. It was found by chromatographic method of analysis that oxalic acid stereoselectively adds to TCD with the formation of a mixture of 2 *exo-exo* regiomers: tricyclo[5.2.1.0.2.6]dec-3-en-8-yl- and tricyclo[5.2.1.0.2.6]dec-3-en-9-yl monoesters with predominant content of the first isomer (92–97 %). Diesters with a yield in the range of 67.2–82.5 % were synthesized by the interaction of the obtained monoester with saturated monohydric alcohols of the C₂–C₆ series in the presence of the specified catalyst KU-2-8. The structures of the obtained mono- and diesters were confirmed by IR, ¹H and ¹³C NMR methods of analysis, and their physicochemical constants were determined.

Key words: diester; esterification; heterogeneous catalyst; monoether; monohydric saturated alcohols; oxalic acid; tricyclo [5.2.1.0.2.6] dec-3-ene-8 (9)-ol.

трицикло[5.2.1.0.2.6]декана с малеиновой, адипиновой, малоновой, фталевой, терефталевой, янтарной и себаценовой кислотами, полученные с 50–60 % выходом, рекомендованы в качестве добавок к маслам^{6,7}. Синтезированные ранее нами бициклические моно- и диэфиры дикарбоновых кислот также рассматривались в качестве добавок к синтетическим маслам для улучшения их эксплуатационных свойств^{8–10}.

В данной статье приведены результаты исследований по синтезу моно- и диэфиров щавелевой кислоты реакцией этерификации трицикло-

Дата поступления 28.06.22

[5.2.1.02,6]дец-3-ен-8(9)ола с щавелевой кислотой и далее полученного моноэфира с одноатомными насыщенными спиртами C_2-C_6 в присутствии гетерогенного катализатора КУ-2-8 H^+ формы. В ранее проводимых исследованиях в ИНХП под руководством проф. М.К. Мамедова синтез трициклического моноэфира щавелевой кислоты осуществлен взаимодействием трицикло[5.2.1.02,6]дека-3.8-диена с щавелевой кислотой термически при высокой температуре ($140^\circ C$) и показано, что некоторые синтезированные моноэфиры обладают приятным запахом и могут быть применены в качестве синтетических душистых веществ ¹¹. Нами синтез указанного моноэфира осуществлен взаимодействием трициклического спирта с двухосновной кислотой в присутствии катализатора КУ-2-8 H^+ -формы при относительно низкой температуре.

Материалы и методы исследования

Получение трициклического моноэфира осуществлено реакцией этерификации трицикло[5.2.1.02,6]дец-3-ен-8(9)-ола (ТЦД) с щавелевой кислотой (ЩК) в присутствии гетерогенного катализатора КУ-2-8 H^+ -формы с получением трицикло[5.2.1.02,6]дец-3-ен-8(9)-илового моноэфира щавелевой кислоты (ТЦДМЭЩК) с 84.2% выходом. Исходный компонент трицикло[5.2.1.02,6]дец-3-ен-8(9)-ол в свою очередь был синтезирован гидролизом трициклодец-3-ен-8(9)-ил формиата по известному методу ¹² в присутствии 20%-ного раствора гидроксида натрия по схеме 1.

Реакция этерификации проводилась на экспериментальной установке, снабженной ловуш-

кой Дина-Старка, с использованием в качестве реакционной среды бензола (рис. 1). Окончание реакции определяли по прекращению выделения рассчитанного количества воды. Гетерогенный катализатор отделяли от смеси фильтрованием, далее катализат подвергали сначала атмосферной перегонке для удаления растворителя-бензола, а затем вакуумной – для выделения полученного моноэфира.

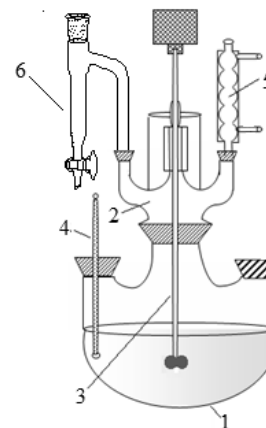


Рис. 1. Установка с насадкой Дина-Старка: 1 – колба; 2 – затвор; 3 – мешалка; 4 – термометр; 5 – обратный холодильник; 6 – насадка Дина-Старка

Для установления оптимальных условий реакции этерификации нами были проведены ряд опытов с изучением влияния мольного соотношения реагирующих компонентов **2** и **3**, количества катализатора КУ-2-8 H^+ -формы, взятого в расчете 2.5–4.0 % от массы трициклического спирта, и продолжительности реакции 2–5 ч на выход ТЦД эфира щавелевой кислоты. Результаты проведенных исследований приведены в табл. 1.

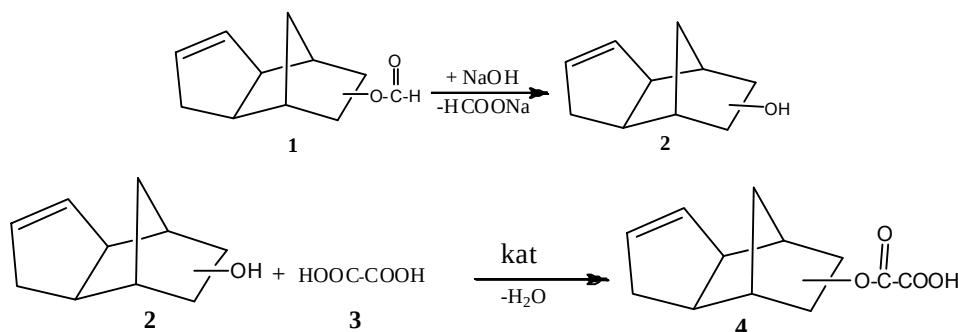


Схема 1

Таблица 1

Получение трицикло[5.2.1.02,6]дец-3-ен-8(9)-илового моноэфира этерификацией ТЦД с ЩК при мольном соотношении 0.5:0.5

Взято в реакцию, г/моль				Условия реакции		
КУ-2-8 H-формы, % мас.	ТЦД, г	ЩК, г	Бензол, мл	Температура, °C	Время реакции, ч	Выход ТЦДЩК, %
2.5	75	45	150	80-85	2	66.3
3.0	75	45	150	80-85	3	73.5
3.5	75	45	150	80-85	4	84.2
4.0	75	45	150	80-85	5	84.7

Степень чистоты синтезированных соединений определена с помощью ГЖХ анализа на хроматографе ЛХМ-8МД (длина колонки 1.5 м, жидкая фаза-10% полиэтиленгликольсукцинат на сферохроме, температура испарителя, колонки и детектора 250, 180, 120 °С соответственно, ток детектора 120 мА, скорость газа-носителя гелия – 60 мл/мин). Хроматографическим методом установлено, что щавелевая кислота стереоселективно присоединяются к ТЦД с образованием смеси 2-х экзо-экзо региомеров: трицикло[5.2.1.02.6]дец-3-ен-8-ил и трицикло[5.2.1.02.6]дец-3-ен-9-иловых

Для нахождения оптимальных условий реакции этерификации синтезированных диэфиров **11–16** на второй стадии изучены влияния мольного соотношения реагирующих компонентов **4** с **5–10**, количество катализатора КУ-2-8Н⁺-формы и продолжительности реакции на выход **11–16** и определены оптимальные условия синтеза соответствующих диэфиров: мольное соотношение ТЦД:НС 1:1, температура 80–85 °С, количество катализатора 5% мас. от массы моноэфира и продолжительность реакции 4 ч, до полного прекращения выделения воды. При этом выход диэфира достигает 82.5%. В табл. 3 показаны условия получения экзо-трицикло[5.2.1.02.6]дец-3-ен-8(9)-экзо-этилового диэфира щавелевой кислоты (ТЦДЭДЩК) на примере реакции этерификации с этиловым спиртом.

Физико-химические свойства трициклических диэфиров щавелевой кислоты

№	$T_{\text{пл}},$ °C / 5 мм рт. ст.	d_4^{20}	n_D^{20}	Найдено, %		Формула	Вычислено, %		Выход, %
				C	H		C	H	
11	74-75	1.0258	1.5124	67.15	6.72	$C_{14}H_{17}O_4$	67.45	6.87	82.5
12	78-79	1.0233	1.5132	66.67	7.02	$C_{15}H_{19}O_4$	66.89	7.11	80.4
13	81-82	1.0221	1.5178	66.62	7.04	$C_{15}H_{19}O_4$	66.89	7.11	78.3
14	84-85	1.0208	1.5102	66.10	7.35	$C_{16}H_{21}O_4$	66.29	7.63	77.6
15	87-88	1.0186	1.5216	69.60	7.62	$C_{17}H_{23}O_4$	70.08	7.95	74.2
16	90-92	1.0145	1.5235	69.70	7.95	$C_{18}H_{25}O_4$	70.79	8.25	69.2

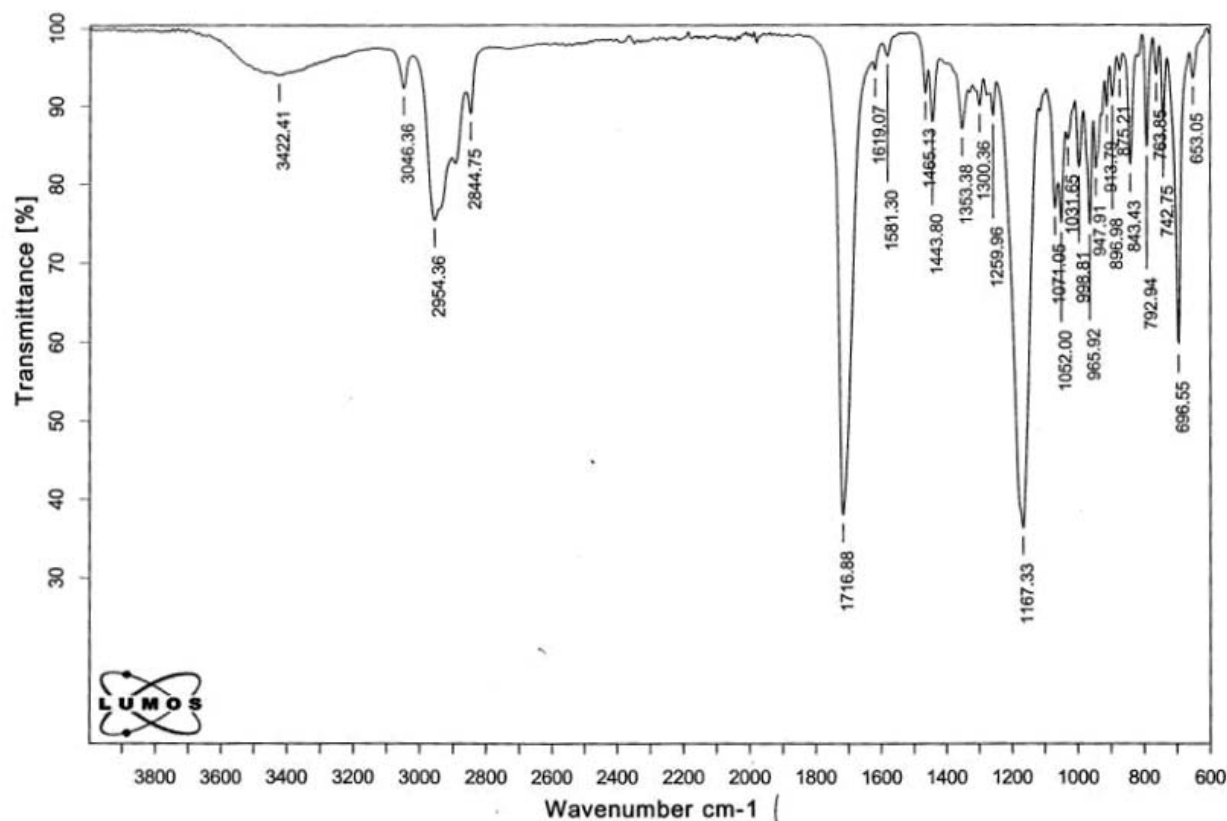


Рис. 2. ИК-спектр экзо-трицикло[5.2.1.02.6]дец-3-ен-8(9)-экзо-илового моноэфира щавелевой кислоты

В найденных оптимальных условиях осуществлен синтез и других диэфиров и определены также физико-химические константы (табл. 4).

Результаты и обсуждение

Структура синтезированных моно- и диэфиров подтверждены ИК- и ЯМР спектральными анализами. Спектры сняты на спектрофотометре LUMOS (фирма «Bruker», Германия), спектры ЯМР ^1H и ^{13}C – на приборе «Bruker AV 300» на частоте 300 МГц. В качестве растворителя использовали ацетон- d_6 .

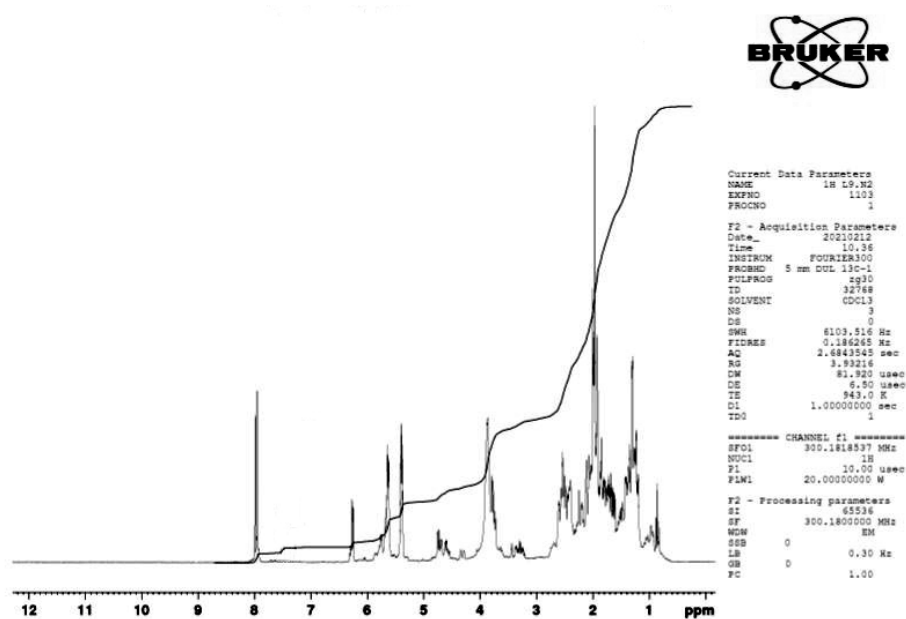
На рис. 2 приведен ИК-спектр трицикло[5.2.1.02.6]дец-3-ен-8(9)-илового моноэфира щавелевой кислоты. В ИК спектре моноэфира наблюдались следующие полосы поглощения: деформационные (1052, 1300, 1353 cm^{-1}) и валентные колеба-

ния (3422 cm^{-1}) ОН-групп, деформационные (696, 792, 846, 965 cm^{-1}) колебания С–Н-связи в циклическом кольце, деформационные (1300, 1353, 1443 cm^{-1}) и валентные (2844, 2954 cm^{-1}) колебания С–Н-связи CH_3 - и CH_2 - групп, валентные (1167 cm^{-1}) колебания С–О связи, а также валентные (1716 cm^{-1}) колебания -СО–СО- связи сложного эфира.

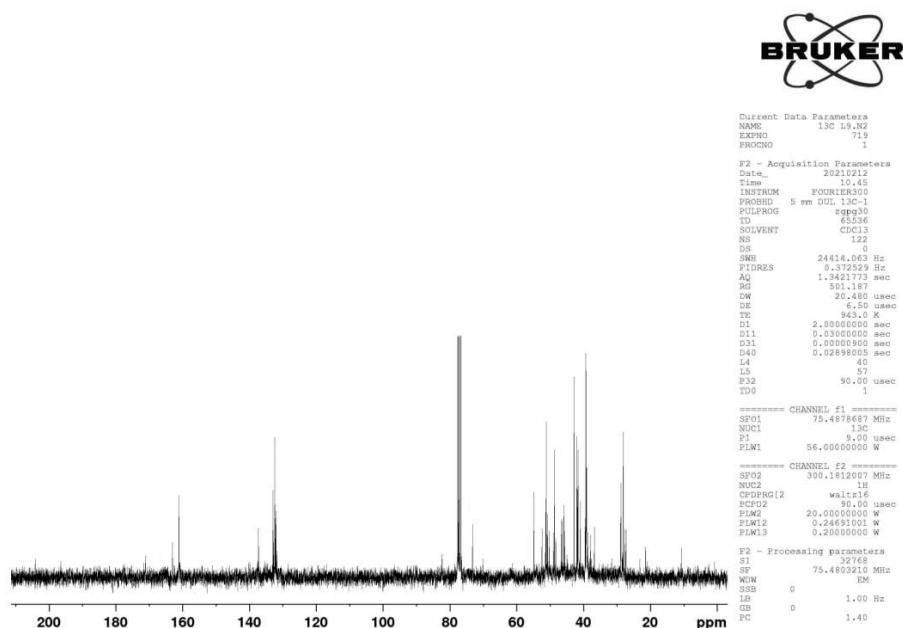
На рис. 3 в ЯМР ^1H (а) и ^{13}C (б) спектрах экзо-трицикло[5.2.1.02.6]дец-3-ен-8(9)-экзо-этилового диэфира щавелевой кислоты наблюдаются:

ЯМР ^1H , δ , м.д.: H^1 – 1.94, H^2 – 2.53, H^{3-4} – 5.38-5.64, H^5 – 2.38, H^6 – 1.49, H^7 – 2.05, H^8 – 4.60, H^9 – 1.96, H^{10} – 2.21, H^{13} – 3.86, H^{14} – 0.85;

ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: C^1 – 39.07, C^2 – 51.14, C^3 – 132.16, C^4 – 132.42, C^5 – 39.23, C^6 – 42.83, C^7 – 48.66, C^8 – 77.15, C^9 – 39.00, C^{10} – 28.01, C^{11-12} – 161.09, C^{13} – 54.78, C^{14} – 10.69.



a



b

Рис. 3. ЯМР ^1H (а) и ^{13}C (б) экзо-трицикло[5.2.1.02.6]дец-3-ен-8(9)-экзо-этилового диэфира щавелевой кислоты

Таким образом, реакцией этерификации трициклического спирта с щавелевой кислотой и далее полученного моноэфира с насыщенными одноатомными спиртами осуществлен синтез экзо-трицикло[5.2.1.02.6]дец-3-ен-8(9)-экзо-иловых моно- и диэфиров с выходом 69.2–82.5 % в присутствии гетерогенного катализатора КУ-2-8 H^+ -формы.

В присутствии указанного катализатора реакция этерификации осуществляется при 80–85 °С с получением как моно-, так и диэфиров с количественным выходом. Синтезированные соединения, представляющие собой прозрачные вязкие жидкости с бальзамическим запахом, могут быть предложены в качестве добавок к душистым веществам.

Литература

1. Iqbal M., Bakhsh Baloch I., Kaleem Baloch M. Preparation of Novel Monoesters of Succinic Acid from Succinic Anhydride using *p*-Toluensulphonic Acid as a Catalyst // *Chemistry Journal*.– 2012.– V.2, №2.– Pp.87-90.
2. Gryglewicz S., Oko F.A. Dicarboxylic acid esters as components of modern synthetic oils // *Industrial Lubrication and Tribology*.– 2005.– V.57, №3.– Pp.128-132.
3. Kandeel E.M. Synthesis and Performance of Glycerol Ester-Based Nonionic Surfactants // *Der Chemica Sinica*.– 2011.– V.2, №3.– Pp.88-98.
4. Salimon J., Ahmed W. A., Salih N., Ambar Yarmo M., Derawi D. Lubricity and Tribological Properties of Dicarboxylic Acid and Oleyl Alcohol Based Esters // *Sains Malaysiana*.– 2015.– V.44, №3.– Pp.405-412.
5. Ivleva E.A., Baimuratov M.R., Gavrilova V.S., Zhuravleva Y.A., Klimochkin Y.N., Kulikova I.A., Pozdnyakov V.V., Sheikina N.A., Tyshchenko V.A., Rudyak K.B. Diesters of Dicarboxylic Acids of the Adamantane Series: Synthesis, Physicochemical Properties, and Thermo-Oxidative Stability // *Petroleum Chemistry*.– 2015.– V.55, №8.– Pp.673-678.
6. Patent USA №20090305161A1. Liquid immersion lithography / Atsushi Nakamura, Yong Wang, Takayuki Tsuji // 2009.
7. Patent USA 7580111B2. Liquid for immersion exposure and immersion exposure method / Takashi Miyamatsu, Hiroaki Nemoto, Yong Wang // 2009.
8. Мамедов М.К., Исмаилова Дж. Г., Керимова Ф.С. Синтез бициклических диэфиров малоновой и янтарной кислот // *ЖОХ*.– 2017.– Т.87, №1.– С.17-19.
9. Мамедов М.К., Керимова Ф.С. Получение бициклических диэфиров щавелевой кислоты // *Azerbaijan Chemical Journal*.– 2016.– №2.– С.63-66.
10. Mamedov M.K., Yusifli V.S., Ismayilova R.A., Ismayilova J.G. Synthesis of bicyclic diesters of maleic acid // *Processes of Petrochemistry and oil Refining*.– 2017.– V.18, №3.– С.239-242.
11. Мамедов М.К. Получение и превращения трициклических сложных эфиров моно-карбоновых кислот // *ЖОрХ*.– 1995.– Т.31, №4.– С.528-532.
12. Мамедов М.К., Расулова Р.А., Синтез би- и трициклических моноэфиров дикарбоновых кислот // *ЖОрХ*.– 2006.– Т.42, №8.– С.1159-1162.

References

1. Iqbal M., Bakhsh Baloch I., Kaleem Baloch M. [Preparation of Novel Monoesters of Succinic Acid from Succinic Anhydride using *p*-Toluensulphonic Acid as a Catalyst]. *Chemistry Journal*, 2012, vol.2, no.2, pp.87-90.
2. Gryglewicz S., Oko F.A. [Dicarboxylic acid esters as components of modern synthetic oils]. *Industrial Lubrication and Tribology*, 2005, vol.57, no.3, pp.128-132.
3. Kandeel E.M. [Synthesis and Performance of Glycerol Ester-Based Nonionic Surfactants]. *Der Chemica Sinica*, 2011, vol.2, no.3, pp.88-98.
4. Salimon J., Ahmed W. A., Salih N., Ambar Yarmo M., Derawi D. [Lubricity and Tribological Properties of Dicarboxylic Acid and Oleyl Alcohol Based Esters]. *Sains Malaysiana*, 2015, vol.44, no.3, pp.405-412.
5. Ivleva E.A., Baimuratov M.R., Gavrilova V.S., Zhuravleva Y.A., Klimochkin Y.N., Kulikova I.A., Pozdnyakov V.V., Sheikina N.A., Tyshchenko V.A., Rudyak K.B. [Diesters of Dicarboxylic Acids of the Adamantane Series: Synthesis, Physicochemical Properties, and Thermo-Oxidative Stability]. *Petroleum Chemistry*, 2015, vol.55, no.8, pp.673-678.
6. Atsushi Nakamura, Yong Wang, Takayuki Tsuji. [Liquid immersion lithography]. Patent USA no.20090305161A1, 2009.
7. Takashi Miyamatsu, Hiroaki Nemoto, Yong Wang. [Liquid for immersion exposure and immersion exposure method]. Patent USA no.7580111B2, 2009.
8. Mamedov M.K., Kerimova F.S., Ismailova J.G. [Synthesis of Bicyclic Diesters of Malonic And Succinic Acids]. *Russian Journal of General Chemistry*, 2017, vol.87, no.1, pp.13-15.
9. Mamedov M.K., Kerimova F.S. *Polucheniye bitsiklicheskikh diefirov shchavелевой kisloty* [Synthesis of bicyclic diesters of oxalic acid]. *Azerbaijan Chemical Journal*, 2016, no.2, pp.63-66.
10. Mamedov M.K., Yusifli V.S., Ismayilova R.A. [Synthesis of bicyclic diesters of maleic acid]. *Processes of Petrochemistry and oil refining*, 2017, vol. 8, no.3, pp.239-242.
11. Mamedov M.K. Obtaining and transformation of tricyclic esters of mono-carboxylic acids // *Russian Journal of Organic Chemistry*, 1995, vol.31, no.4, pp.528-532.
12. Mamedov M.K., Rasulova P.A. [Synthesis Of Bi-And Tricyclic Monoesters Of Dicarboxylic Acids]. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2006, vol.42, no.8, pp.1137-1140.

В. С. Овсянникова (к.х.н., с.н.с.), А. Г. Щербакова (м.н.с.)

ВЛИЯНИЕ ГЛУБОКИХ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ И КОМПОЗИЦИЙ НА ИХ ОСНОВЕ НА ПЛАСТОВУЮ МИКРОФЛОРУ И БИОДЕГРАДАЦИЮ НЕФТИ

*Институт химии нефти Сибирского отделения Российской Академии наук,
лаборатория коллоидной химии нефти
634055, г. Томск, пр. Академический, 4; e-mail: varja@ipc.tsc.ru*

V. S. Ovsyannikova, A. G. Shcherbakova

THE EFFECTS OF DEEP EUTECTIC SOLVENTS AND COMPOSITIONS BASED ON THEM ON RESERVOIR MICROFLORA AND OIL BIODEGRADATION

*Institute of Petroleum Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences
4, Akademicheskij Prospekt Str., 634055, Tomsk, Russia; e-mail: varja@ipc.tsc.ru*

Биотестирование глубоких эвтектических растворителей (ГЭР), их компонентов и готовых кислотных композиций на их основе показало стимулирующее влияние по отношению к пластовой углеводородокисляющей (УОБ) микрофлоре и угнетение группы сульфатвосстанавливающей (СВБ) микрофлоры. Пентаэритрит, карбамид и борная кислота в концентрациях 1 и 0.1 %, что соответствует их содержанию в готовых и десятикратно разбавленных кислотных композициях, за 1 сутки контакта вызвали 5–8-кратное увеличение численности группы УОБ и 2–8-кратное снижение численности СВБ. Глицерин в концентрации 7 и 0.7 % обеспечил рост УОБ в 5 и 500 раз и не оказал влияния на группу СВБ. Бинарные системы компонентов, непосредственно являющиеся ГЭР, оказывали меньшее стимулирующее влияние на группу УОБ и более выраженное подавляющее на группу СВБ, в отличие от индивидуальных компонентов. Влияние на пластовую микрофлору готовых кислотных композиций ГБК и ПБК зависело от их концентрации: в 5- и 10-кратном разбавлении вызывали слабый рост УОБ и угнетали СВБ, а в 20–50 кратном разбавлении стимулировали рост и активность УОБ и не влияли на рост СВБ. Композиции для терригенных коллекторов с добавлением плавиковой кислоты оказывали сильный бактерицидный эффект на обе исследуемые группы микрофлоры. В присутствии 0.5%-ной композиции ГБК отмечена повышенная численность УОБ при биодеградационных вязких нефтях, что сопровождалось более глубокими изменениями их структурного состава.

Ключевые слова: биодегградация нефти; глубокие эвтектические растворители; кислотные композиции; пластовая микрофлора; сульфатредуцирующие бактерии; увеличение нефтеотдачи; углеводородокисляющие бактерии.

Biotesting of deep eutectic solvents (DES), their components and prepared DES-based acid compositions showed stimulating effects on reservoir hydrocarbon-oxidizing (HOB) microflora and an inhibitory effect on sulfate-reducing (SRB) microflora. Pentaerythritol, carbamide, and boric acid at concentrations of 1 and 0.1%, which corresponded to their contents in the prepared and tenfold diluted acidic compositions, in 1 day of contact caused a 5–8-fold increase in the number of the HOB group and a 2–8-fold decrease in the number of SRB. Glycerol at a concentration of 7 and 0.7 % provided an increase in HOB by 5 and 500 times and had no effect on the SRB group. In contrast to individual components binary systems of the components, which were directly DES, had a less stimulating effect on the HOB group and a more pronounced inhibitory effect on the SRB one. The effects of prepared GBC and PBC acid compositions on the reservoir microflora depended on their concentrations: in 5- and 10-fold dilutions they caused a slight increase in HOB and inhibited SRB, while in 20–50-fold dilution they stimulated HOB growth and activity and had no effect on SRB growth. Composition variations for terrigenous reservoirs, with the addition of hydrofluoric acid, had a strong bactericidal effect on both microflora groups under study. At biodegradation of viscosity oils in the presence of 0.5% of the DES composition we observed increased number of HOB, which was accompanied by deeper changes in their structural composition.

Key words: acid systems; deep eutectic solvents; enhanced oil recovery; hydrocarbon-oxidizing bacteria; oil biodegradation; reservoir microflora; sulfate-reducing bacteria.

Дата поступления 14.11.22

Башкирский химический журнал. 2023. Том 30. №1

57

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (НИОКТР № 121031500048-1).

К настоящему времени в структуре нефтяных запасов тяжелые и высоковязкие нефти стали важным резервом мировой добычи углеводородов, поэтому разработка и совершенствование методов увеличения нефтеотдачи являются актуальными задачами¹. Коллектив Института химии нефти СО РАН разрабатывает новые композиции с регулируемыми физико-химическими, поверхностно-активными и реологическими свойствами для применения в широком диапазоне климатических условий, включая северные регионы и Арктику.

Новым направлением стало использование в составе таких композиций глубоких эвтектических растворителей (ГЭР), состоящих из многоосновных кислот и кислот Льюиса с координирующими растворителями (полиолами), карбамидом и полициклическим амином. Свойство эвтектики может быть использовано для получения жидких и твердых товарных форм нефтевытесняющих и гелеобразующих композиций с температурой застывания в области минус 20–минус 60 °С, что технологически и экономически выгодно с точки зрения транспортировки, хранения и экологических последствий^{2,3}.

Такие композиции могут содержать вещества как участвующие в микробном метаболизме (глицерин, карбамид), так и угнетающие его (соединения бора и фтора), поэтому представляло интерес установить влияние композиций на основе ГЭР на микрофлору нефтяного пласта.

Влияние этих и других веществ и их сочетаний в качестве ГЭР на живые организмы, в том числе на бактерии и грибы, ранее уже исследовалось^{4,5}.

Так, глицерин, как побочный продукт производства биодизеля, может быть использован в качестве субстрата для синтеза ПАВ бактериями *Rhodococcus erythropolis* и *Acinetobacter calcoaceticus*⁶.

Исследование антибактериальной и противогрибковой активности боратов показало снижение вирулентности холерного вибриона, угнетение роста кокков *Staphylococcus pseudintermedius*, возбудителя гнойных кожных инфекций, снижение устойчивости бактерий к антибиотикам, фунгицидное действие на грибы родов *Aspergillus sp.*, *Penicillium sp.*, *Trichoderma sp.* и др.⁷.

Продукт конденсации полиглицерина и хитозана в присутствии борат-ионов имеет антибиотическую активность в отношении некоторых бактерий (*Pseudomonas aeruginosa* и *Staphylococcus aureus*)⁸.

The work was carried out within the framework of the state task of the Institute of Petroleum Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, funded by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (no. 121031500048-1).

Исследование ГЭР на основе насыщенных жирных кислот (каприновой, миристиновой, лауриновой и стеариновой) показало их антимикробный эффект против грамположительных бактерий и дрожжевых клеток *Candida albicans*, что объясняется растворением/дестабилизацией мембран⁹.

Целью данной работы была оценка влияния композиций на основе ГЭР и их компонентов на пластовую микрофлору. Для этого было проведено их тестирование на группах углеводородокисляющих бактерий (УОБ) как возможных агентов увеличения нефтеотдачи, и серувосстанавливающих бактерий (СВБ) как коррозионно-опасной группы, а также исследовано влияние кислотной композиции на основе ГЭР на биодеградацию нефтей.

Материалы и методы исследования

В качестве тест-объектов были взяты сообщества углеводородокисляющей и сульфатвосстанавливающей пластовой микрофлоры.

Группу аэробных УОБ выделяли из пластовых флюидов на плотной агаризованной среде с нефтью в качестве единственного источника углерода и энергии, отдельные штаммы отсеивали на скошенный агар. Перед экспериментом ассоциацию культур готовили в виде суспензии в минеральной среде Мюнца с гексадеканом¹⁰.

Группу СВБ выделяли из пластовой воды и хранили на жидкой селективной среде Таусона^{11,12}.

Для изучения влияния композиций на основе ГЭР и их компонентов на разные группы микрофлоры готовили суспензии клеток на соответствующих жидких средах. На основе суспензий делали растворы композиций и их компонентов. Численность клеток в исходной суспензии и после суток контакта с тестируемым веществом определяли посевом: чашечным методом на плотную среду Мюнца для УОБ, методом предельных разведений на жидкую среду Таусона для СВБ. Учет УОБ вели подсчетом числа колоний через 5–7 сут, СВБ – через 25–30 сут по методу Мак-Креди¹².

Исследовано влияние кислотных композиций ГБК и ПБК, а также варианты их составов для теригенных коллекторов, с добавлением плавиковой кислоты – ГБК-Ф и ПБК-Ф. Компонентами композиций являются полиолы глицерин и пентаэритрит (ПЭР), карбамид, борная кислота (БК), ПАВ и плавиковая кислота.

В данной работе исследовано влияние на пластовую микрофлору глицерина (7 и 0.7 %), пентаэритрита, карбамида, и борной кислоты (1 и 0.1 %), а также бинарных систем «борная кислота–глицерин», «борная кислота–карбамид» и «борная кислота–пентаэритрит» в определенных соотношениях компонентов: 1.44% БК + 8.56% глицерина, 4% БК + 5.9% карбамида, 3.13% БК + 6.87% ПЭР, а также десятикратно разбавленные системы. В молярном эквиваленте соотношения соответствуют точкам эвтектики ¹³.

Влияние на микрофлору готовых композиций ГБК, ПБК, ГБК-Ф и ПБК-Ф исследовали при их 5-, 10-, 20- и 50-кратном разведении, что моделировало разбавление нагнетаемой и пластовой водой при закачке.

Влияние слабого раствора композиции ГБК (0.5%) на биодegradацию исследовали на примере нефтей трех месторождений: Ашальчинского, Кармального и Усинского. Все они, наряду с высокой вязкостью, имеют повышенное содержание смол (18–26 % мас.) и асфальтенов (5–8 % мас.) (табл. 1).

Ассоциацию УОБ культивировали на жидкой среде Мюнца в течение 45 сут с контролем численности посевом каждые 3-4 сут. В конце опыта остаточную нефть извлекали хлороформом. Освобожденный от растворителя экстракт исследовали методом ИК-спектроскопии на ИК-Фурье спектрометре Nikolet-5700 с Raman-модулем в диапазоне от 400 до 4000 см⁻¹. По оптическим плотностям в характеристических областях рассчитывали относительное содержание структурных фрагментов. Изменение структурного состава нефтей оценивали по набору спектральных коэффициентов:

$C_1 = D_{1610}/D_{720}$ – коэффициент ароматичности, отношение содержания алкилбензолов к содержанию *n*-алканов;

$C_2 = D_{750}/D_{720}$ – коэффициент относительной интенсивности поглощения полициклических аренов (ПАУ) и *n*-алканов;

$C_3 = D_{720}/D_{1380}$ – коэффициент относительной интенсивности поглощения метиленовых и метильных групп;

$A1 = D_{825}/D_{750}$ – коэффициент относительно-го содержания три- и полиаренов;

$A2 = D_{875}/D_{720}$ – коэффициент относительно-го содержания триаренов и алканов;

$A3 = D_{825}/D_{875}$ – коэффициент относительной интенсивности поглощения три- и биаренов;

$A4 = (D_{720} + D_{1380})/D_{1610}$ – коэффициент относительного содержания моноаренов и алканов;

$K_o = D_{1710}/D_{1380}$ – коэффициент относительного содержания карбонильных групп (коэффициент окисленности) ^{14, 15}.

Результаты и их обсуждение

Исследование влияния компонентов ГЭР и композиций на их основе на пластовую микрофлору показало, что глицерин индивидуально и в сочетании с борной кислотой вызвал рост численности УОБ в 3–600 раз, а пентаэритрит – в 2–5 раз (табл. 2). Большой эффект отмечен в присутствии низких концентраций компонентов – 0.7% глицерина и 0.1% ПЭР.

Таблица 2
Влияние компонентов ГЭР и их бинарных систем на численность углеводородокисляющей и серовосстанавливающей пластовой микрофлоры

Вариант опыта: компонент (концентрация)	Численность бактерий, млн клеток/см ³	
	УОБ	СВБ
Исходная взвесь	7	0.25
ПЭР (1%)	35	0.03
ПЭР (0.1%)	37	0.25
Глицерин (7%)	40	0.25
Глицерин (0.7%)	4000	0.25
Карбамид (1%)	23	0.11
Карбамид (0.1%)	28	0.70
БК (1%)	25	0.03
БК (0.1%)	60	0.07
БК (4%) + карбамид (6%)	24	0.0003
БК (0.4%) + карбамид (0.6%)	180	0.11
БК (3.13%) + ПЭР (6.87%)	12	0.003
БК (0.3%) + ПЭР (0.7%)	20	0.11
БК (1.44%) + глицерин (8.56%)	24	0.011
БК (0.14%) + глицерин (0.86%)	800	0.07

Примечание: БК – борная кислота; ПЭР – пентаэритрит

Физико-химические характеристики нефтей

Таблица 1

Показатели	Месторождение		
	Ашальчинское	Кармальское	Усинское
Плотность, кг/м ³	978	959	981
Кинематическая вязкость при 20 °С, мм ² /с	2044	1809	3852
Компонентный состав, % мас.			
Углеводороды (УВ)	67.6	70.3	73.9
Насыщенные УВ	13.3	5.4	4.3
Смолы силикагелевые	26.2	24.5	18.0
Асфальтены	6.2	5.2	8.1

СВБ на присутствие глицерина не отреагировали, малые дозы пентаэритрита (0.1%) оказали слабое стимулирующее влияние, а от 0.7% и выше – подавляющее, как индивидуально, так и в составе бинарной системы с борной кислотой. Глицерин может окисляться широким спектром микроорганизмов, в том числе пластовыми УОБ. Коллективом авторов ¹⁶ на примере сточных вод был показан устойчивый рост СВБ в присутствии лишь очень низких концентраций глицерина (ниже 0.15%), более высокие концентрации угнетали рост СВБ. Вероятнее всего, в данной работе сыграла роль продолжительность контакта (1 сут). Возможно, при длительном контакте с тестируемыми концентрациями глицерина (0.7 и 7%) численность клеток СВБ снизилась бы.

О биологическом окислении пентаэритрита информации мало, описана биodeградация тетранитрата пентаэритрита сообществом почвенных ДНБ ¹⁷.

Присутствие карбамида в низких концентрациях (0.1 и 0.6 %) индивидуально и в составе бинарной системы с борной кислотой оказало стимулирующее влияние как на УОБ, так и СВБ, вызвав рост численности в 4–25 и 2–4 раза соответственно. Пластовые воды нефтяных месторождений дефицитны по азоту и фосфору, поэтому добавление источника азота обычно вызывает рост пластовой микрофлоры. Под действием более высоких концентраций карбамида (1 и 6 %), в том числе в составе бинарной системы с 4% борной кислоты, отмечен рост УОБ в 4 раза и снижение численности СВБ в 2 и 800 раз соответственно. В последнем случае токсичное влияние на СВБ оказала борная кислота, так как ее влияние на СВБ в большинстве вариантов опыта было отрицательным: численность снижалась в 8–80 раз, в отличие от группы УОБ, на которую борная кислота не оказала подавляющего действия.

Отличие бинарных систем от индивидуальных компонентов ГЭР заключалось в менее выраженном стимулирующем влиянии на группу УОБ и более выраженном подавляющем влиянии на группу СВБ. Причиной угнетения микрофлоры могли быть такие явления, как делокализация заряда и накопление однозарядных ионов, которые могли вызвать локальное повреждение клеточных мембран и увеличение их проницаемости, свободный поток ионной жидкости в цитоплазму и окислительно-восстановительный стресс. Сила токсичного влияния ГЭР на клетки бактерий, растений и животных зависит от концентраций и соотношений их компонентов ^{4, 6}.

Готовые кислотные композиции ГБК и ПБК на основе глицерина и пентаэритрита в слабом разбавлении – в 5 и 10 раз – по отношению к УОБ

были нейтральны или вызывали слабый рост, а в более сильном разбавлении – в 20 и 50 раз – вызвали рост в 2–6 и 5–9 раз соответственно (рис. 1). Микрофлора группы СВБ в присутствии 5- и 10-кратно разбавленных композиций снижала численность в 50 и 3 раза соответственно. В 20- и 50-кратных разбавлениях обе композиции утрачивали бактерицидные свойства по отношению к СВБ.

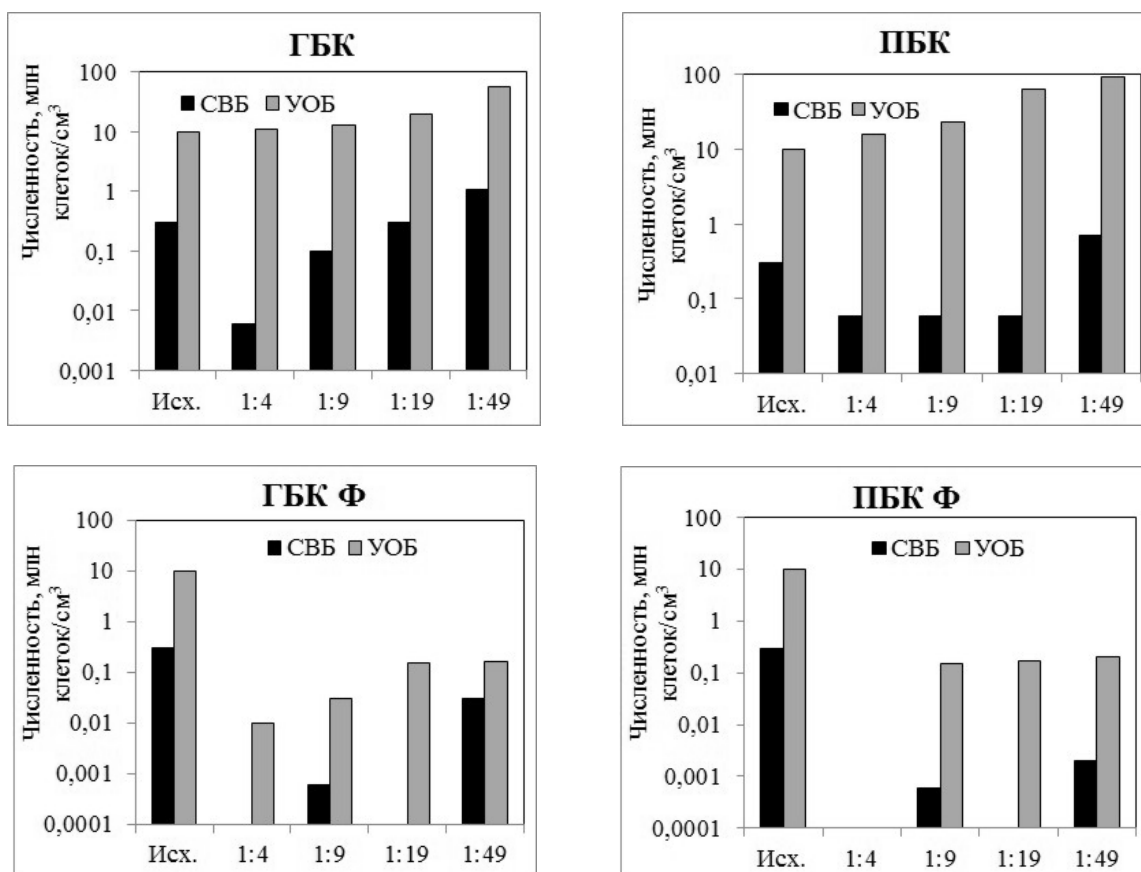
Те же композиции с добавлением 3% HF (ГБК-Ф и ПБК-Ф) проявили ярко выраженный бактерицидный эффект по отношению к УОБ и СВБ, полностью их уничтожив или снизив численность в 10–1000 раз, в зависимости от концентрации (рис. 1).

Бактерицидные свойства ионов фтора используются в стоматологии, водоочистке, модификации материалов ¹⁸. В почве присутствие фторидов в количестве выше, чем 10 мг/кг ведет к обеднению видового разнообразия микрофлоры и снижению интенсивности микробиологических процессов (азотфиксации, нитрификации) ^{19, 20}.

Влияние сильно разбавленной композиции ГБК (0.5%) на биodeградацию нефтей исследовано при культивировании ассоциации УОБ с нефтями Ашальчинского, Кармальского и Усинского месторождений, характеризующихся высокой вязкостью и с высоким содержанием смол и асфальтенов (рис. 2).

Динамика изменения численности микрофлоры имела несколько максимумов, соответствующих окислению соединений с разной биодоступностью – насыщенным, ароматическим и гибридным УВ, так как нефти представляют собой сложные смеси. На протяжении практически всего опыта (45 сут) в присутствии композиции ГБК наблюдалась повышенная по сравнению с контролем численность бактерий, вероятно, вследствие утилизации глицерина в составе композиции, как более доступного по сравнению с УВ субстрата. О биоокислении нефтей под влиянием микрофлоры судили по изменению их структурного состава, исследованного методом ИК-спектromетрии (табл. 3).

После биodeградации отмечено увеличение коэффициента ароматичности C_1 и A_2 (рост соотношения аклилбензолов к *n*-алканам и снижение соотношения ПАУ и триаренов к *n*-алканам) и окисленности CO , а также снижение коэффициентов A_3 и A_4 , характеризующих соотношение три- к биаренам и моноаренов к алканам. Максимальные изменения структурного состава отмечены в присутствии ГБК при деструкции нефтей Ашальчинского и Кармальского месторождений, затронувшие также коэффициент C_3 , характеризующий относительную длину алкильных фрагментов.



Исх. – исходная численность; 1:4, 1:9 1:19, 1:49 – разбавление композиций

Рис. 1. Влияние композиций на основе ГЭР на численность углеводородокисляющей и серовосстанавливающей микрофлоры

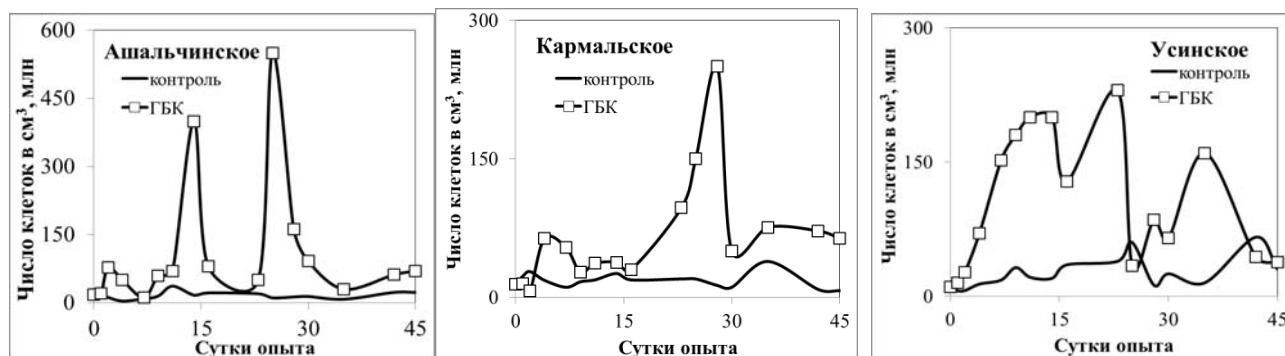


Рис. 2. Влияние композиции ГБК на численность УОБ при биодegradации нефтей

Таблица 3

Изменение структурно-группового состава нефтей при биодegradации в присутствии композиции ГБК

Спектральные коэффициенты	Нефть месторождения								
	Ашальчинского			Кармальского			Усинского		
	Исх.	Контр.	ГБК	Исх.	Контр.	ГБК	Исх.	Контр.	ГБК
$C_1 = D_{1610}/D_{750}$	1.19	1.31	1.37	1.03	1.21	1.24	1.47	1.85	1.74
$C_2 = D_{750}/D_{720}$	1.04	1.02	1.11	1.00	1.03	0.99	1.32	1.28	1.30
$C_3 = D_{720}/D_{1380}$	0.22	0.23	0.30	0.21	0.25	0.24	0.21	0.20	0.24
$A_1 = D_{825}/D_{750}$	1.14	1.11	0.96	1.08	1.07	1.06	1.04	1.03	1.00
$A_2 = D_{875}/D_{720}$	0.89	0.89	1.03	0.78	0.86	0.83	0.83	0.86	0.85
$A_3 = D_{825}/D_{875}$	1.33	1.27	1.04	1.38	1.29	1.28	1.25	1.21	1.18
$A_4 = (D_{720} + D_{1380})/D_{1610}$	4.59	4.13	3.17	5.53	4.18	4.10	3.85	3.20	2.92
$C_0 = D_{1710}/D_{1380}$	0.11	0.33	0.39	0.10	0.30	0.34	0.12	0.33	0.31

В лабораторных условиях установлено стимулирующее влияние на углеводородокисляющую группу пластовой микрофлоры компонентов глубоких эвтектических растворителей: пентаэритрита, глицерина, карбамида и борной кислоты в концентрациях, соответствующих их содержанию в готовых и десятикратно разбавленных кислотных композициях. Исследуемые компоненты в тех же концентрациях в большинстве случаев оказывали подавляющее влияние на сульфатредуцирующую пластовую микрофлору.

Бинарные системы на основе компонентов ГЭР оказали менее выраженное стимулирующее влияние на группу УОБ и более выраженное подавляющее на группу СВБ. Сила токсического воздействия зависела от концентрации ГЭР.

Готовые кислотные композиции ГБК и ПБК на основе ГЭР в 20–50-кратном разбавлении стимулировали рост и активность УОБ и не влияли на рост СВБ. Те же композиции при разбавлении в 5 и 10 раз вызывали слабый рост УОБ и угнетали

СВБ. Композиции для терригенных коллекторов с добавлением плавиковой кислоты оказывали сильный бактерицидный эффект на обе исследованные группы микрофлоры.

На примере 0.5% композиции ГБК установлено стимулирующее влияние на рост и активность УОБ в процессе окисления вязких нефтей, что выражалось в повышенной по отношению к контролю численности УОБ на протяжении эксперимента и более глубоких изменениях структурного состава нефтей.

Таким образом, кислотные композиции на основе ГЭР способны стимулировать рост и активность углеводородокисляющей пластовой микрофлоры, что может быть полезным для повышения нефтеотдачи за счет появления промежуточных продуктов окисления углеводородов с поверхностно-активными свойствами. Снижение при этом численности коррозионно-агрессивной сульфатредуцирующей группы бактерий является дополнительным положительным эффектом.

Литература

1. Якуцени В.П., Петрова Ю.Э., Суханов А.А. Динамика доли относительного содержания трудноизвлекаемых запасов нефти в общем балансе // Нефтегазовая геология. Теория и практика. – 2007. – №2. – С.1-11.
2. Altunina L.K., Kuvshinov V.A., Stasyeva L.A., Kuvshinov I.V., Kozlov V.V., Sholidodov M.R. Advanced compositions for increasing oil recovery on the principles of «green chemistry» // AIP Conference Proceedings. – 2022. – V.2509. – 020015.
3. Алтунина Л.К., Кувшинов В.А., Стасьева Л.А., Кувшинов И.В. Тенденции и перспективы физико-химических методов увеличения нефтеотдачи месторождений тяжелой нефти // Химия в интересах устойчивого развития. – 2018. – №3. – С.261-277.
4. Mbous Y.P., Hayyan M., Hayyan A., Wong W.F., Hashim M.A., Looi Ch.Y. Applications of deep eutectic solvents in biotechnology and bioengineering – Promises and challenges // Biotechnology Advances. – 2017. – V.35. – Pp.105-134.
5. Hayyan M., Hashim M.A., Al-Saadi M.A., Hayyan A., AlNashef I.M., Mirghani M.E.S. Assessment of cytotoxicity and toxicity for phosphonium-based deep eutectic solvents // Chemosphere. – 2013. – V.93. – Pp.455-459.
6. Пирог Т.П., Шевчук Т.А., Шулякова М.А. Метаболизм глицерина у продуцентов поверхностно-активных веществ *Acinetobacter calcoaceticus* ИМВ В-7241 и *Rhodococcus erythropolis* ИМВ АС-5017 // Микробиол. журнал. – 2012. – Т.74, №4. – С.29-36.
7. Ojo M. Boric acid tolerant *Vibrio cholerae*: biological and physical properties // Acta Pathol. Microbiol. Scand. B. – 1975. – V.83B, №3. – Pp.293-294.
8. Haesebrouck F., Baele M., Keyser H. Antimicrobial activity of an acetic and boric acid solution against *Staphylococcus pseudointermedius* // Vlaams Diergeneeskundig Tijdschrift. – 2009. – V.78. – Pp.285-288.

References

1. Yakutseni V.P., Petrova Yu.E., Sukhanov A.A. *Dinamika doli odnositel'nogo sodержaniya trudnoizvlekaemykh zapasov nefi v obshchem balanse* [Dynamics of the share of the relative content of hard-to-recover oil reserves in the overall balance]. *Neftgazovaya geologiya. Teoriya i praktika* [Petroleum Geology – Theoretical and Applied Studies], 2007, no.2, pp.1-11.
2. Altunina L.K., Kuvshinov V.A., Stasyeva L.A., Kuvshinov I.V., Kozlov V.V., Sholidodov M.R. [Advanced compositions for increasing oil recovery on the principles of «green chemistry»]. *AIP Conference Proceedings*, 2022, vol.2509, rep.020015.
3. Altunina L.K., Kuvshinov V.A., Stas'eva L.A., Kuvshinov I.V. *Tendentsii i perspektivy razvitiya fiziko-khimicheskikh metodov uvelicheniya nefteotdachi mestorozhdeniy tiazheloy nefi* [Trends and Prospects of Physicochemical Methods for Enhanced Oil Recovery of Heavy Oil Fields]. *Khimiya v interesakh ustoychivogo razvitiya* [Chemistry for sustainable development], 2018, vol.26, no.3, pp.261-277.
4. Mbous Y.P., Hayyan M., Hayyan A., Wong W.F., Hashim M.A., Looi Ch.Y. [Applications of deep eutectic solvents in biotechnology and bioengineering – Promises and challenges]. *Biotechnology Advances*, 2017, vol.35, pp.105-134.
5. Hayyan M., Hashim M.A., Al-Saadi M.A., Hayyan A., AlNashef I.M., Mirghani M.E.S. [Assessment of cytotoxicity and toxicity for phosphonium-based deep eutectic solvents]. *Chemosphere*, 2013, vol.93, pp.455-459.
6. Pirog T.P., Shevchuk T.A., Shuliakova M.A. *Metabolizm glitserina u produtsentov poverkhnostno-aktivnykh veshchestv Acinetobacter calcoaceticus IMV V-7241 i Rhodococcus erythropolis IMV AS-5017* [Glycerol metabolism in surfactant producers *Acinetobacter calcoaceticus* IMV B-7241 and *Rhodococcus erythropolis* IMV AC-5017]. *Mikrobiol. Zhurnal* [Microbiological Journal], 2012, vol.74, no.4, pp.29-36.
7. Ojo M.O. [Boric acid tolerant *Vibrio cholerae*: biological and physical properties]. *Acta Pathol. Microbiol. Scand. B*, 1975, vol.83B, no.3, pp.293-294.

9. Silva J.M., Silva E., Reis R.L., Duarte A.R.C. A closer look in the antimicrobial properties of deep eutectic solvents based on fatty acids // *Sustainable Chemistry and Pharmacy*. – 2019. – V.14. – 100192.
10. Романенко В.И., Кузнецов С.И. Экология микроорганизмов пресных водоемов. – Л.: Наука, 1974. – С.25-26.
11. Нетрусов А.И. Практикум по микробиологии. – М.: Академия, 2005. – С.105-111.
12. Gerhardt P. Manual of methods for general bacteriology. – USA: American Society for Microbiology, 1981. – 524 p.
13. Kozlov V.V., Sholidodov M.R., Altunina L.K., Stasieva L. A. Investigation of the Efficiency of Applying the Acid Chemical Oil-Displacing Composition GBK // *Chemistry for sustainable development*. – 2021. – V.29, №2. – Pp.148-152.
14. Никаниси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. – М.: Мир, 1965. – 78 с.
15. Большаков Г.Ф. Инфракрасные спектры насыщенных углеводородов. Часть 1. Алканы. – Новосибирск: Наука, 1986. – 176 с.
16. Хусайнов М.А., Хлебникова И.В., Динкель В.Г., Топоркова А.В., Хлебникова Т.Д. Использование глицерина в качестве углеродсодержащего субстрата при биохимической очистке промышленных стоков с помощью сульфатовосстанавливающих бактерий // *Современные наукоемкие технологии*. – 2009. – №6. – С.12-13.
17. Zhuang L., Gui L., Gillham R.W. Biodegradation of pentaerythritol tetranitrate (PETN) by anaerobic consortia from a contaminated site // *Chemosphere*. – 2012. – V.89, №7. – Pp.810-816.
18. Prorokova N.P., Istratkin V.A., Kumeeva T.Yu., Vavilova S.Yu., Kharitonov A.P., Bouznik V.M. Improvement of polypropylene nonwoven fabric antibacterial properties by the direct fluorination // *RSC Advances*. – 2015. – V.5, Is.55. – Pp.44545-44549.
19. Берсенева О.А. Экоотоксикологическая оценка влияния фторидов на динамику линейного роста почвенных микроорганизмов // *Вестник Марийского государственного университета. Серия «Сельскохозяйственные науки. Экономические науки»*. – 2017. – Т.3, №1 (9). – С.13-17.
20. Некрасова Ю.Н., Олькова А.С., Дабах Е.В. Влияние фторида натрия на физико-химические свойства и интегральную токсичность почв в модельном эксперименте // *Теоретическая и прикладная экология*. – 2012. – №2. – С.48-53.
8. Haesebrouck F. Baele M., Keyser H. [Antimicrobial activity of an acetic and boric acid solution against *Staphylococcus pseudointermedius*]. *Vlaams Diergeneeskundig Tijdschrift*, 2009, vol.78, pp.285-288.
9. Silva J.M., Silva E., Reis R.L., Duarte A.R.C. [A closer look in the antimicrobial properties of deep eutectic solvents based on fatty acids]. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 2019, vol.14, rep.100192.
10. Romanenko V.I., Kuznetsov S.I. *Ekologiya mikroorganizmov presnykh vodoemov* [Ecology of microorganisms of fresh water], Leningrad, Nauka Publ., 1974, pp.25-26.
11. Netrusov A.I. *Praktikum po mikrobiologii* [Workshop on microbiology], Moscow, Akademiya Publ., 2005, pp.105-111.
12. Gerhardt P. [Manual of methods for general bacteriology]. American Society for Microbiology Publ., 1981, 524 p.
13. Kozlov V.V., Sholidodov M.R., Altunina L.K., Stasieva L. A. [Investigation of the Efficiency of Applying the Acid Chemical Oil-Displacing Composition GBK]. *Chemistry for sustainable development*, 2021, vol.29, no.2, pp.148-152.
14. Nikanisi K. *Infrakrasnye spektry i stroenie organicheskikh soedineniy* [Infrared spectra and structure of organic compounds], Moscow, Mir Publ., 1965, 78 p.
15. Bol'shakov G.F. *Infrakrasnye spektry nasyshchennykh uglevodorodov. Chast' 1. Alkany* [Infrared spectra of saturated hydrocarbons. Part 1. Alkanes], Novosibirsk, Nauka Publ., 1986, 176 p.
16. Khusainov M.A., Khlebnikova I.V., Dinkel' V.G., Toporkova A.V., Khlebnikova T.D. *Ispol'zovanie glitserina v kachestve uglevodsoderzhashchego substrata pri biokhimicheskoi ochistke promyshlennykh stokov s pomoshch'yu sul'fatvosstanavlivaushchikh bakteriy* [The use of glycerol as a carbon-containing substrate in the biochemical treatment of industrial wastewater using sulfate-reducing bacteria]. *Sovremennye naukoemkie tekhnologii* [Modern high technologies], 2009, no.6, pp.12-13.
17. Zhuang L., Gui L., Gillham R.W. [Biodegradation of pentaerythritol tetranitrate (PETN) by anaerobic consortia from a contaminated site]. *Chemosphere*, 2012, vol.89, no.7, pp.810-816.
18. Prorokova N.P., Istratkin V.A., Kumeeva T.Yu., Vavilova S.Yu., Kharitonov A.P., Bouznik V.M. [Improvement of polypropylene nonwoven fabric antibacterial properties by the direct fluorination]. *RSC Advances*, 2015, vol.5, is.55, pp.44545-44549.
19. Berseneva O.A. *Ekotoksikologicheskaya otsenka vliyaniya ftoridov na dinamiku lineynogo rosta pochvennykh mikroorganizmov* [Ecotoxicological Assessment of the impact of fluorides on the dynamics of the linear growth of soil microorganisms]. *Vestnik Mariyskogo gosudarstvennogo universiteta, Seriya «Sel'skokhozyaystvennye nauki. Ekonomicheskie nauki»* [Vestnik of the Mari State University, Chapter «Agriculture. Economics»], 2017, vol.3, no.1 (9), pp.13-17.
20. Nekrasova Yu.N., Ol'kova A.S., Dabakh E.V. *Vliyaniye ftorida natriya na fiziko-khimicheskie svoystva i integral'nuyu toksichnost' pochv v model'nom eksperimente* [The effect of sodium fluoride on physico-chemical properties and integral soils toxicity in the model experiment]. *Teoreticheskaya i prikladnaya ekologiya* [Theoretical and Applied Ecology], 2012, no.2, pp.48-53.

Ж. Б. Будаев (асп.)¹, Л. Л. Коробицына (к.х.н., доц.)²,
Я. Е. Барбашин (н.с.)², А. В. Восмериков (д.х.н., проф.)^{1, 2}

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ Mo/ZSM-5 КАТАЛИЗАТОРОВ В ПРОЦЕССЕ НЕОКИСЛИТЕЛЬНОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА

¹ Национальный исследовательский Томский государственный университет,
кафедра высокомолекулярных соединений и нефтехимии
634050, г. Томск, пр. Ленина, 36; e-mail: budaev17@mail.ru

² Институт химии нефти Сибирского отделения Российской Академии наук,
лаборатория каталитической переработки легких углеводородов
634021, г. Томск, пр. Академический, 4; e-mail: kll@ipc.tsc.ru

Zh. B. Budaev¹, L. L. Korobitsyna², Ya. E. Barbashin², A. V. Vosmerikov²

STUDY OF PHYSICOCHEMICAL AND CATALYTIC PROPERTIES OF Mo/ZSM-5 CATALYST IN THE PROCESS OF NONOXIDATIVE METHANE CONVERSION

¹ Tomsk State University

36, Prospekt Lenina Str., 634050, Tomsk, Russia; e-mail: budaev17@mail.ru

² Institute of Petroleum Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences
4, Akademicheskii Prospekt Str., 634055, Tomsk, Russia; e-mail: kll@ipc.tsc.ru

Исследовано влияние природы структурообразующих добавок (бикарбонат аммония, гексаметилендиамин, нанопорошок углерода) на физико-химические и каталитические свойства высококремнеземных цеолитов и катализаторов, приготовленных на их основе. Синтезированные цеолиты исследовались методами ИК-спектроскопии, рентгеноструктурного анализа, синхронного термического анализа, низкотемпературной адсорбции азота и термопрограммируемой десорбции аммиака. Показано, что активность микропористого катализатора, полученного на основе синтезированного с гексаметилендиамином цеолита, снижается в процессе конверсии метана быстрее, чем активность катализатора, приготовленного на основе цеолита, синтезированного с бикарбонатом аммония. Установлено, что создание дополнительной мезопористой структуры цеолитных катализаторов приводит к повышению эффективности их работы, включая увеличение длительности каталитического действия.

Ключевые слова: дегидроароматизация метана; карбид молибдена; кислотность; кокс; металлцеолитные катализаторы; микро-мезопористая структура; цеолит ZSM-5.

The influence of the nature of the structure-forming additive (ammonium bicarbonate, hexamethylenediamine, carbon nanopowder) on the physicochemical and catalytic properties of high-silica zeolites and catalysts prepared on their basis during the non-oxidative conversion of methane has been studied. The synthesized zeolites were studied by IR spectroscopy, X-ray diffraction analysis, differential thermal analysis, low-temperature nitrogen adsorption and temperature-programmed ammonia desorption. It has been shown that the activity of the microporous catalyst prepared on the basis of the zeolite synthesized with hexamethylenediamine decreases faster during methane conversion than the activity of the catalyst prepared on the basis of the zeolite synthesized with ammonium bicarbonate. It has been established that the creation of an additional mesoporous structure of zeolite catalysts leads to an increase in the efficiency of their operation, including an increase in the duration of the catalytic action.

Key words: coke; metal zeolite catalysts; methane dehydroaromatization; micro-mesoporous structure; molybdenum carbide; ZSM-5 zeolite.

Дата поступления 15.10.22

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

Быстрая потеря активности 4%Mo/ZSM-5 катализаторами в процессе превращения метана в ароматические углеводороды является одной из основных проблем, препятствующих их практическому использованию. Наиболее распространенной причиной дезактивации катализаторов, приводящей к снижению их активности в процессе эксплуатации, является образование углеродистых отложений^{1–4}. С целью улучшения характеристик катализаторов в последние годы предпринимаются различные подходы, в том числе использование в качестве носителя активных компонентов цеолитов с иерархической системой пор^{5–11}. Формирование вторичной мезопористости улучшает дисперсность активного компонента и облегчает диффузию исходных реагентов и образующихся продуктов.

Целью настоящей работы является исследование влияния природы темплата, используемого для синтеза микропористых и микро-мезопористых цеолитов, на активность полученных на их основе 4%Mo/ZSM-5 катализаторов, а также на природу и количество коксовых отложений, образующихся на поверхности катализаторов.

Материалы и методы исследования

Цеолиты ZSM-5 с микропористой и микро-мезопористой структурой с мольным отношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=40$ получали методом гидротермальной кристаллизации из щелочных алюмокремнегелей. В качестве структурообразующих добавок при синтезе цеолитов использовались гексаметилендиамин (ГМДА) и бикарбонат аммония (БКА). Для создания дополнительной мезопористой структуры в цеолите к реакционной смеси при синтезе добавляли технический углерод марки П354 в количестве 1% мас. от массы образующегося цеолита.

Состав реакционного геля соответствовал формулам:

$17.5 \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot (6.1–9.3) \text{R} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 40\text{SiO}_2 \cdot (2500–3000)\text{H}_2\text{O}$, где R – ГМДА;

$(5–25) \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot (3.0–8.0) \text{R} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 40\text{SiO}_2 \cdot (600–3500)\text{H}_2\text{O}$ в случае использования БКА.

Кристаллизацию проводили при температуре 160–175 °С в течение 24–72 ч. После окончания кристаллизации твердую фазу отделяли от жидкой фильтрованием, отмывали от избытка щелочи

The work was carried out within the framework of the state task of the Institute of Petroleum Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, funded by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation.

дистиллированной водой и высушивали при 100 °С в атмосфере воздуха в течение 8 ч. Для удаления органического и углеродного темплатов образцы прокаливали при 550 °С в течение 16 ч в атмосфере воздуха. Полученную после кристаллизации натриевую форму цеолита переводили в аммонийную форму путем обработки 25%-ным раствором хлорида аммония на водяной бане при 90 °С в течение 2 ч при постоянном перемешивании. После ионного обмена цеолит отфильтровывали на воронке Бюхнера, промывали дистиллированной водой, высушивали 6 ч при 100 °С.

Качество синтезированных цеолитов контролировали с помощью методов ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа. ИК-спектры образцов снимали на ИК-Фурье спектрометре «Nicolet 5700» в области 2000–400 см^{–1}. Степень кристалличности определяли по методике, описанной в работе¹². Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре DISCOVER D8 (Bruker) в диапазоне углов 10–70 °. Морфологию и размер кристаллов образцов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на электронном микроскопе JEOL JSM-6490LV. Съемку изображений вели в режиме регистрации вторичных электронов при ускоряющем напряжении 20 кВ и рабочем расстоянии 10 мм. Кислотные характеристики образцов исследовали методом термoprogramмированной десорбции (ТПД) аммиака, позволяющим определить распределение кислотных центров по силе и их концентрацию. Оценку параметров пористой структуры и определение площади удельной поверхности образцов проводили на автоматизированной сорбционной установке TriStar II (3020). Удельная поверхность рассчитывалась по изотерме низкотемпературной сорбции паров азота (метод БЭТ).

Катализаторы 4%Mo/ZSM-5 готовили методом сухого механического смешения порошка соответствующего цеолита с наноразмерным порошком Мо в шаровой вибрационной мельнице КМ-1 в течение 4 ч, после чего полученные смеси прокаливали при температуре 550 °С в течение 4 ч. Процесс неокислительной конверсии метана (степень чистоты 99.95% об.) проводили в установке проточного типа с неподвижным слоем катализатора при температуре 750 °С и атмосферном давлении, объемная скорость подачи метана составляла 1000 ч^{–1}. Объем загружаемого в реактор

катализатора составлял 1.0 см^3 , размер его гранул – $0.5\text{--}1.0 \text{ мм}$. Продукты реакции анализировали методом газовой хроматографии.

Образование коксовых отложений и их природу изучали с помощью метода термического анализа на дериватографе D фирмы MOM (Венгрия) в интервале температур $20\text{--}900 \text{ }^\circ\text{C}$. Образец ($100\text{--}200 \text{ мг}$) в платиновом тигле нагревали на воздухе со скоростью $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ (чувствительность 50 мг).

Результаты и их обсуждение

Исследование синтезированных микропористых и микро-мезопористых цеолитов методом ИК-спектроскопии показало, что их спектры имеют полосы поглощения, характерные для цеолитов структурного типа ZSM-5. Результаты РФА подтверждают принадлежность полученных цеолитов к этому типу цеолита. Степень кристалличности цеолитов, синтезированных со структурообразующей добавкой ГМДА, составила 100% , тогда как степень кристалличности цеолитов, полученных со структурообразующей добавкой БКА, была равна 90% . Использование углерода при синтезе цеолита для формирования мезопор не приводит к разрушению его кристаллической структуры и не оказывает влияния на кристалличность полученных цеолитов.

Результаты текстурных характеристик исследуемых катализаторов приведены в табл. 1.

Из данных, приведенных в табл. 1, видно, что образец, полученный на основе микропористого цеолита с использованием БКА, характеризуется большими значениями площади удельной поверхности и объемом микропор, и меньшими значениями общего объема пор и мезопор по сравнению

с образцом, полученным с использованием ГМДА. Для катализатора, полученного на основе цеолита, при синтезе которого использовался углерод, характерно повышение объема мезопор и незначительное увеличение объема микропор по сравнению с микропористым цеолитным катализатором. Образцы, при приготовлении которых использовался цеолит, синтезированный с БКА, обладают меньшим средним размером пор по сравнению с катализаторами, полученными на основе цеолита, синтезированного с ГМДА.

В табл. 2 приведены кислотные характеристики Мо-содержащих катализаторов, полученных на основе цеолитов, синтезированных с различными структурообразователями, в том числе с использованием технического углерода.

Исследование кислотных свойств Мо-содержащих катализаторов показало, что образец, полученный на основе цеолита, синтезированного с ГМДА характеризуется меньшей силой высокотемпературных кислотных центров и имеет меньшее количество обоих типов кислотных центров по сравнению с образцом, приготовленным на основе цеолита, синтезированного с БКА. Дополнительное образование мезопор при использовании в процессе синтеза цеолита технического углерода приводит к снижению концентрации сильнокислотных центров в обоих катализаторах, но наиболее существенно в случае использования структурообразователя БКА. Различия в кислотных характеристиках полученных цеолитов связаны с распределением в их структуре атомов алюминия, которое зависит от природы структурообразующей добавки, используемой при синтезе.

Результаты испытаний катализаторов $4\%\text{Mo}/\text{ZSM-5}$ и $4\%\text{Mo}/\text{ZSM-5}/1\%\text{C}$, синтезированных с использованием различных структуро-

Таблица 1

Текстурные характеристики катализаторов

Катализатор	$S_{уд}$, $\text{м}^2/\text{г}$	Суммарный объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$	Объем мезопор, $\text{см}^3/\text{г}$	Объем микропор, $\text{см}^3/\text{г}$	Средний размер пор, нм
$4\%\text{Mo}/\text{ZSM-5}$ (ГМДА)	283	0.17	0.049	0.107	2.3
$4\%\text{Mo}/\text{ZSM-5}/1\%\text{C}$ (ГМДА)	291	0.18	0.056	0.109	2.5
$4\%\text{Mo}/\text{ZSM-5}$ (БКА)	306	0.14	0.013	0.127	1.8
$4\%\text{Mo}/\text{ZSM-5}/1\%\text{C}$ (БКА)	326	0.15	0.015	0.133	2.0

Таблица 2

Кислотные характеристики цеолитных катализаторов

Катализатор	Температура, $^\circ\text{C}$		Концентрация, мкмоль/г		
	T_I	T_{II}	C_I	C_{II}	C_Σ
$4\%\text{Mo}/\text{ZSM-5}$ (ГМДА)	200	440	681	264	945
$4\%\text{Mo}/\text{ZSM-5}/1\%\text{C}$ (ГМДА)	200	425	620	256	876
$4\%\text{Mo}/\text{ZSM-5}$ (БКА)	200	460	981	469	1450
$4\%\text{Mo}/\text{ZSM-5}/1\%\text{C}$ (БКА)	200	440	895	417	1312

Примечание. T_I и T_{II} – температуры максимума низко- и высокотемпературных пиков соответственно; C_I , C_{II} и C_Σ – концентрации слабых, сильных и суммарная кислотных центров, соответственно

образующих добавок, в процессе неокислительной конверсии метана приведены на рис. 1.

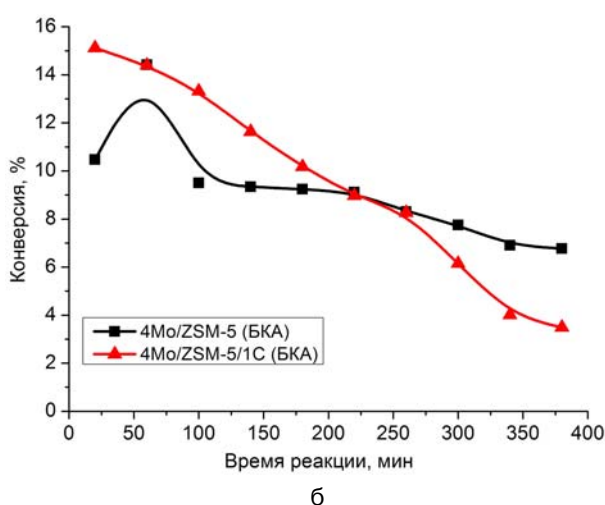
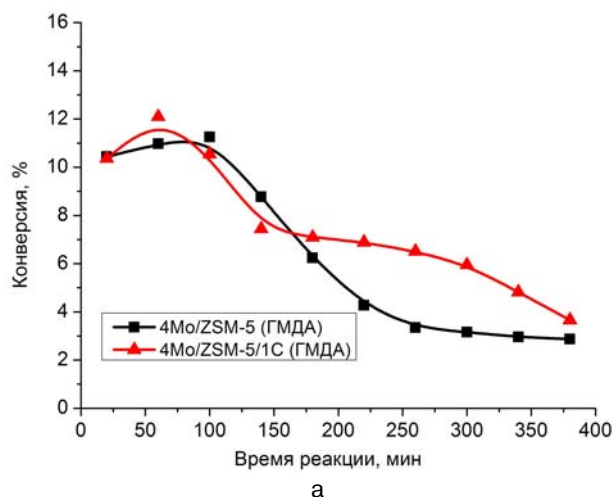


Рис. 1. Изменение конверсии метана со временем работы 4%Mo/ZSM-5 и 4%Mo/ZSM-5/1%С катализаторов, синтезированных с использованием ГМДА (а) и БКА (б), в процессе неокислительной конверсии метана

Проведенные исследования показали, что катализаторы, полученные на основе микропористых цеолитов с использованием БКА и ГМДА, отличаются по своей активности в процессе дегидроароматизации метана. Так, катализатор, приготовленный на основе микропористого цеолита, синтезированного с использованием БКА в качестве структурообразующей добавки, характеризуется более высокой активностью по сравнению с катализатором, полученным с использованием ГМДА. Различия в каталитической активности могут быть связаны как с кислотными характеристиками цеолитов, используемых для приготовления Мо-содержащих катализаторов, так и с различиями в размере и морфологии их кристаллов. Из представленных на рис. 1 данных, видно, что в обоих случаях активность и стабильность катализаторов повышается при создании дополнительной мезопористой структуры в цеолитах, что мо-

жет быть обусловлено улучшением дисперсии молибдена в объеме катализаторов. Кроме того, наличие мезопор в структуре Мо/ZSM-5 катализатора облегчает массоперенос продуктов реакции из микропор, что приводит к снижению образования коксовых отложений и повышению стабильности их работы. Максимальная конверсия метана (15.1%) наблюдается на катализаторе, полученном на основе цеолита, синтезированного с добавкой БКА и технического углерода, в то время, как на катализаторе, приготовленном с использованием цеолита, полученного с добавкой ГМДА и технического углерода, конверсия не превышает 12.0% (рис. 1). В тоже время можно отметить, что активность катализатора 4%Mo/ZSM-5/1%С (БКА) снижается более резко по сравнению с образцом 4%Mo/ZSM-5 (БКА) после 260 мин реакции.

На рис. 2 показано изменение суммарного выхода этана и этилена, образующихся на исследуемых катализаторах, в ходе протекания процесса превращения метана. Видно, что со временем реакции их выход постоянно растет. Наименьшее количество этана и этилена образуется на катализаторе 4%Mo/ZSM-5 (ГМДА), а на образцах 4%Mo/ZSM-5/1%С (ГМДА) и 4%Mo/ZSM-5 (БКА) суммарный выход этана и этилена очень близок.

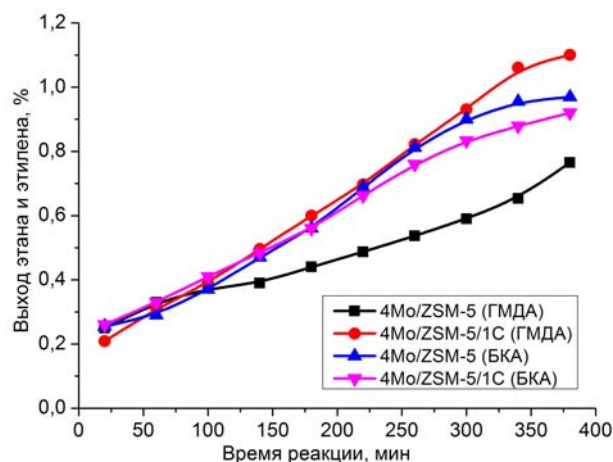
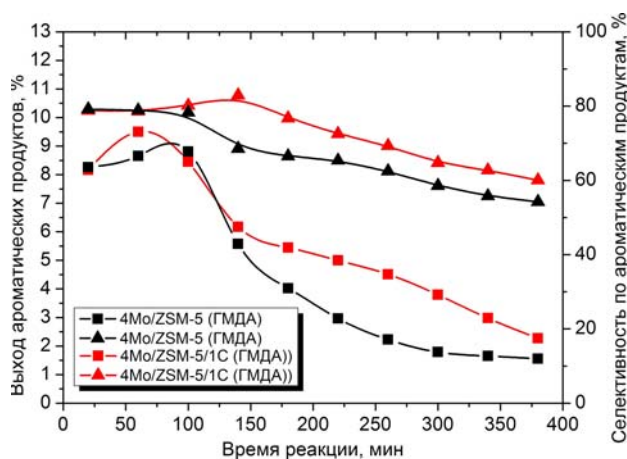


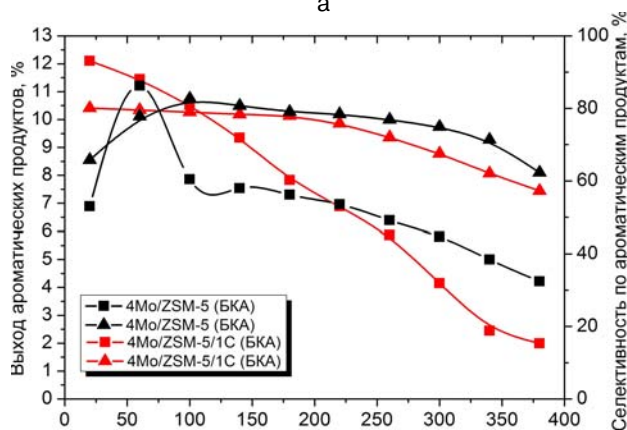
Рис. 2. Изменение суммарного выхода этана и этилена на катализаторах, полученных с использованием цеолитов с микро- и микро-мезопористой структурой, в процессе конверсии метана

В составе жидких продуктов превращения метана имеются только ароматические углеводороды, преимущественно бензол и нафталин, в значительно меньшем количестве присутствует толуол. Наибольший выход ароматических углеводородов наблюдается в первые 140 мин реакции на всех исследуемых катализаторах, после чего происходит постепенное снижение их образования (рис. 3). На катализаторе 4%Mo/ZSM-5/1%С (БКА) образуется наибольшее количество ароматических углеводородов.

тических продуктов, но со временем их выход падает более резко, чем на образце 4%Mo/ZSM-5 (БКА). В начале процесса на катализаторе 4%Mo/ZSM-5/1%С (ГМДА) образуется наименьшее количество аренов, однако в ходе реакции выход аренов на этом образце снижается медленнее, чем на катализаторе 4%Mo/ZSM-5 (ГМДА). Катализаторы, полученные на основе синтезированных с использованием БКА цеолитов, характеризуются более высоким выходом аренов на протяжении всего времени их испытания.



а

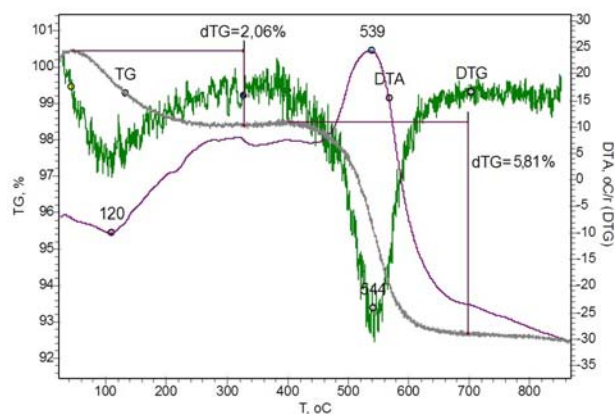


б

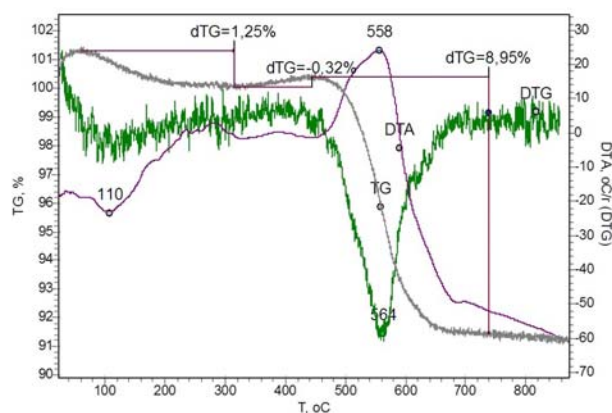
Рис. 3. Выход (●) и селективность (▲) образования ароматических углеводородов в процессе превращения метана на микро- и микро-мезопористых катализаторах, полученных на основе цеолитов, синтезированных с ГМДА (а) и БКА (б)

Данные по изменению селективности образования ароматических углеводородов на исследуемых катализаторах в ходе протекания процесса превращения метана показывают, что изменение структурообразующей добавки при синтезе цеолита или создание дополнительной мезопористости в цеолите существенно не влияют на селективность образования ароматических углеводородов (рис. 3). Так, на протяжении всего процесса на всех катализаторах наблюдается снижение селективности от 80 до 55 %.

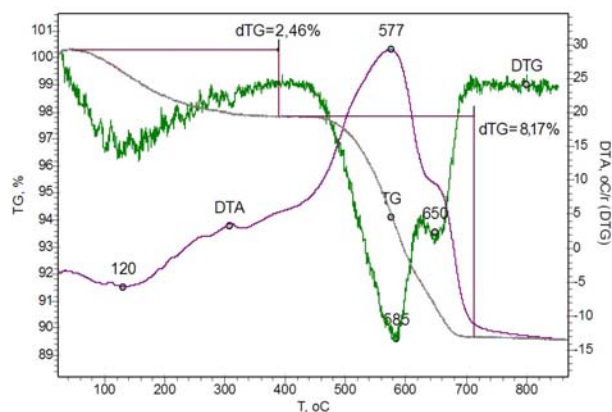
Катализаторы после 380 мин работы выгружались из реактора и подвергались в атмосфере воздуха синхронному термическому анализу, результаты которого приведены на рис. 4 и в табл. 3. На всех образцах с повышением температуры от комнатной до 335 °С наблюдалось удаление адсорбированной воды, сопровождаемое уменьшением массы образцов, с эндоэффектами около 110–120 °С и соответствующими максимумами на кривых ДТГ. При дальнейшем повышении температуры в интервале 335–444 °С регистрируется увеличение массы образцов, обусловленное окислением карбида молибдена и образованием его оксида.



а



б



в

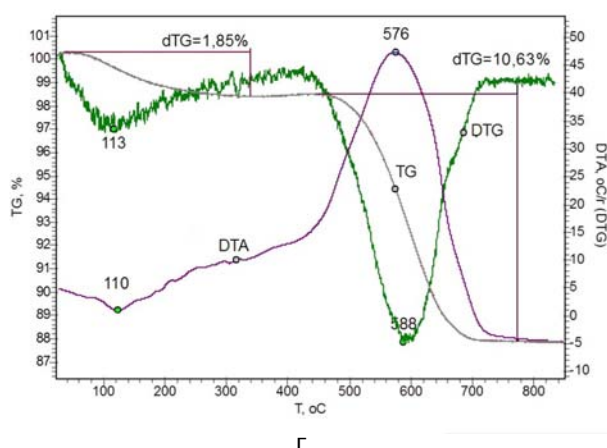
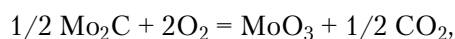


Рис. 4. Дериватограммы закоксованных катализаторов MoZSM-5: а – микропористый (БКА); б – микро-мезопористых (БКА); в – микропористый (ГМДА); г – микро-мезопористый (ГМДА)

Исходя из стехиометрии реакции окисления карбида Мо:



и принимая массу карбида Мо за 100%, получаем, что в результате реакции с образованием MoO_3 масса должна увеличиться на 38.5%. Для катализатора, содержащего 4% мас. Мо, при окислении карбида Мо прирост массы может составить: $0.04 \cdot 38.5\% \text{ мас.} = 1.54\% \text{ мас.}$

Увеличение массы за счет окисления карбида Мо компенсируется ее уменьшением вследствие выгорания низкотемпературной формы углеродистых отложений, которые депонировались на карбиде Мо и рядом с ним¹³. Отсюда следует, что в испытуемых катализаторах может образовываться до 1.54% мас. низкотемпературного кокса, как в случае микропористого ГМДА-катализатора, масса которого в интервале температур от 335 до 444 °С не изменяется. Для микро-мезопористого образца (БКА) количество низкотемпературной формы кокса можно оценить, как 1.54–0.32 % мас. (наблюдаемый прирост его массы, табл. 3, 1.22% мас.).

Проведенные таким образом оценки содержания низкотемпературного кокса в изученных

образцах приведены в табл. 3. Как видно, у микро-мезопористых катализаторов этой формы кокса образуется меньше по сравнению с микропористыми. Также на БКА-катализаторах ее образуется меньше по сравнению с ГМДА-катализаторами. Это согласуется с результатами каталитических испытаний, показавшими, что лучше работают те катализаторы, у которых меньше низкотемпературной формы углеродистых отложений.

Возможно, процессы окисления карбида Мо и выгорания низкотемпературной формы продуктов уплотнения не завершаются полностью к 444 °С, но экспериментально методом термогравиметрии обнаруживаются в рассматриваемом диапазоне между десорбцией воды и выгоранием основного количества кокса. Во всяком случае, удастся найти дополнительное количество углеродистых отложений к тому, которое экспериментально регистрируется при более высоких температурах.

При дальнейшем повышении температуры на всех образцах происходит выгорание основного количества коксовых отложений, они состоят из полиароматических углеводородов (ПАУ), образующихся на поверхности и в порах цеолита^{13, 14}.

Для катализаторов, полученных с использованием БКА, на микро-мезопористом образце, по сравнению с микропористым (табл. 3, рис. 4а,б), количество углеродистых отложений увеличилось с 5.81 до 8.95 % мас. и повысились температуры экзотермических эффектов с 539 до 558 °С, а также максимумов их выгорания на кривых ДТГ с 544 до 564 °С.

В случае использования при получении катализаторов ГМДА наблюдается более сильное их зауглероживание по сравнению с катализаторами с БКА (рис. 4, табл. 3), что, по-видимому, является причиной более быстрого снижения их активности. При этом на микропористом образце наряду с основной формой кокса с температурой экзотермического эффекта на кривой ДТА при 577 °С наблюдается наличие высокотемпературного плеча около 650 °С, а на кривой ДТГ кроме пика при 585 °С отчетливо проявляется новый пик с макси-

Таблица 3

Изменение массы отработавших в конверсии метана катализаторов в ходе синхронного термического анализа в атмосфере воздуха

Катализатор	Температура, °С			
	до 335	335–444	335–444	444–700
	Изменение массы, %			
	вода	окисление карбида Мо и удаление кокса	низкотемпературный кокс	основной кокс
4% MoZSM-5 (БКА)	– 2.06	+ 0.08	– 1.46	– 5.81
4% Mo/ZSM-5/1%С (БКА)	– 1.25	+ 0.32	– 1.22	– 8.95
4% MoZSM-5 (ГМДА)	– 2.46	0	– 1.54	– 8.17
4% Mo/ZSM-5/1%С (ГМДА)	– 1.85	+ 0.20	– 1.34	– 10.63

мумом при 650 °С. Наличие второго пика указывает на существенное различие продуктов уплотнения, образующихся на этом образце, по степени их конденсации. Поскольку этой высококонденсированной формы не наблюдается у БКА-катализатора, проявляющего более высокую активность, быстрая потеря активности ГМДА-катализатора, вероятно, может быть связана с образованием этой более конденсированной формы кокса.

Формирование дополнительной мезопористой структуры в цеолите, синтезированном с ГМДА, увеличивает производительность катализатора (рис. 1а), при этом количество образовавшихся углеродистых отложений повышается до 10.63% мас. (табл. 3). Большое количество кокса вызывает уширение основного экзотермического эффекта на кривой ДТА и пика с максимумом при 588 °С на кривой ДТГ (рис. 4г), в результате чего произошло поглощение высококонденсированной формы кокса, которая наблюдалась на микропористом ГМДА катализаторе.

Данные проведенных исследований активности и стабильности полученных с использованием различных темплатов цеолитных катализаторов в процессе неокислительной конверсии метана хорошо согласуются с результатами по изучению

природы и количества образующегося на них кокса. Так, активность микропористого катализатора (ГМДА) снижается быстрее по сравнению с микропористым образцом (БКА) из-за большей скорости образования кокса. Создание дополнительной мезопористой структуры катализаторов приводит к увеличению объема перерабатываемого сырья, в результате чего происходит большее накопление кокса. Можно предположить, что наличие дополнительных мезопор в катализаторе позволяет аккумулировать в них большее количество углеродистых отложений до создания существенных диффузионных ограничений процесса.

Таким образом, проведенные исследования показали, что создание дополнительной мезопористости приводит в случае использования ГМДА к повышению времени стабильной работы катализатора, а в случае использования БКА – к повышению активности, особенно на начальном периоде времени его работы. При этом на каталитические свойства Mo/ZSM-5 катализаторов в большей степени влияет природа темплата (гексаметилендиамин или бикарбонат аммония), используемого при синтезе цеолита, по сравнению с изменением микро-мезопористости.

Литература

1. Lunsford J. H. Catalytic conversion of methane to more useful chemicals and fuels: a challenge for the 21st century // *Catalysis Today*.– 2000.– V.63.– Pp.165-174.
2. Xu Y., Bao X., Lin L. Direct conversion of methane under nonoxidative conditions // *Journal of Catalysis*.– 2003.– V.216, №1-2.– Pp.386-395.
3. Vesper G. Multiscale process intensification for catalytic partial oxidation of methane: From nanostructured catalysts to integrated reactor concepts // *Catalysis Today*.– 2010.– V.157, №1-4.– Pp.24-32.
4. Chen L., Lin L., Xu Z., Li X., Zhang T. Dehydro-oligomerization of Methane to Ethylene and Aromatics over Molybdenum/HZSM-5 Catalyst // *Journal of Catalysis*.– 1995.– V.157.– Pp.190-200.
5. Parkhomchuk E.V., Sashkina K.A., Parmon V.N. New heterogeneous catalysts based on zeolites with hierarchical pore system // *Petroleum Chemistry*.– 2016.– V.56, №3.– Pp.197-204.
6. Михайлов С.А., Мамонов Н.А., Кустов Л.М., Михайлов М.Н. Селективное превращение метана в ароматические углеводороды на крупнокристаллических мезопористых катализаторах // *Известия Академии наук. Серия химическая*.– 2017.– №11.– С.2066-2072.
7. Na K., Choi M., Ryoo R. Recent advances in the synthesis of hierarchically nanoporous zeolites // *Microporous and Mesoporous Materials*.– 2013.– V.166.– Pp.3-19.

References

1. Lunsford J. H. [Catalytic conversion of methane to more useful chemicals and fuels: a challenge for the 21st century]. *Catalysis Today*, 2000, vol.63, pp.165-174.
2. Xu Y., Bao X., Lin L. [Direct conversion of methane under nonoxidative conditions]. *Journal of Catalysis*, 2003, vol.216, no.1-2, pp.386-395.
3. Vesper G. [Multiscale process intensification for catalytic partial oxidation of methane: From nanostructured catalysts to integrated reactor concepts]. *Catalysis Today*, 2010, vol.157, no.1-4, pp.24-32.
4. Chen L., Lin L., Xu Z., Li X., Zhang T. [Dehydro-oligomerization of Methane to Ethylene and Aromatics over Molybdenum/HZSM-5 Catalyst]. *Journal of Catalysis*, 1995, vol.157, pp.190-200.
5. Parkhomchuk E.V., Sashkina K.A., Parmon V.N. [New heterogeneous catalysts based on zeolites with hierarchical pore system]. *Petroleum Chemistry*, 2016, vol.56, no.3, pp.197-204.
6. Mikhaylov S.A., Kustov L.M., Mikhaylov M.N., Mamonov N.A. [Selective conversion of methane to aromatic hydrocarbons on large crystallite zeolite catalysts with mesoporous structure]. *Russian Chemical Bulletin*, 2017, vol.66, no.11, pp.2066-2072.
7. Na K., Choi M., Ryoo R. [Recent advances in the synthesis of hierarchically nanoporous zeolites]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2013, vol.166, pp.3-19.

8. Schmidt I., Christensen C.H., Hasselriis P., Kustova M.Yu., Brorson V., Dahl S., Johannsen K., Christensen C.H. Mesoporous zeolite single crystals for catalytic hydrocarbon conversion // *Studies in Surface Science and Catalysis*. – 2005. – V.158. – Pp.1247-1253.
9. Liu H., Kan Q. Improved performance of hierarchical porous Mo/H-IM-5 catalyst in methane non-oxidative aromatization // *Applied Petrochemical Research*. – 2017. – V.7. – Pp.97-105.
10. Christensen C.H., Johannsen K., Schmidt I., Christensen C.H. Catalytic Benzene Alkylation over Mesoporous Zeolite Single Crystals: Improving Activity and Selectivity with a New Family of Porous Materials // *Journal of the American Chemical Society*. – 2003. – V.125. – Pp.13370-13371.
11. Peng P. Gao H. X., Yan Z-F., Mintova S. Diffusion and catalyst efficiency in hierarchical zeolite catalysts // *National Science Review*. – 2020. – V.7, №11. – Pp.1726-1742.
12. Shukla, D. B., Pandya, V. Estimation of Crystalline Phase in ZSM-5 Zeolites by Infrared Spectroscopy // *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. – 1983. – V.44 (2). – Pp.147-154.
13. Stepanov A.A., Korobitsyna L.L., Vosmerikov A.V. State-of-the-Art and Achievements in the Catalytic Conversion of Natural Gas into Valuable Chemicals // *Catalysis in Industry*. – 2022. – V.14, №1. – Pp.11-30.
14. Song Y., Zhang Q., Xu Y., Zhang Y., Matsuoka K., Zhang Z.-G. Coke accumulation and deactivation behavior of microzeolite-based Mo/ZSM-5 in the non-oxidative methane aromatization under cyclic CH₄-H₂ feed switch mode // *Appl. Catal. A: General*. – 2017. – V.530. – Pp.12-20.
8. Schmidt I., Christensen C.H., Hasselriis P., Kustova M.Yu., Brorson V., Dahl S., Johannsen K., Christensen C.H. [Mesoporous zeolite single crystals for catalytic hydrocarbon conversion]. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 2005, vol.158, pp.1247-1253.
9. Liu H., Kan Q. [Improved performance of hierarchical porous Mo/H-IM-5 catalyst in methane non-oxidative aromatization]. *Applied Petrochemical Research*, 2017, vol.7, pp.97-105.
10. Christensen C.H., Johannsen K., Schmidt I., Christensen C.H. [Catalytic Benzene Alkylation over Mesoporous Zeolite Single Crystals: Improving Activity and Selectivity with a New Family of Porous Materials]. *Journal of the American Chemical Society*, 2003, vol.125, pp.13370-13371.
11. Peng P. Gao H. X., Yan Z-F., Mintova S. [Diffusion and catalyst efficiency in hierarchical zeolite catalysts]. *National Science Review*, 2020, vol.7, no.11, pp.1726-1742.
12. Shukla D. B., Pandya V. [Estimation of Crystalline Phase in ZSM-5 Zeolites by Infrared Spectroscopy]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 1983, vol.44, no.2, pp.147-154.
13. Stepanov A.A., Korobitsyna L.L., Vosmerikov A.V. [State-of-the-Art and Achievements in the Catalytic Conversion of Natural Gas into Valuable Chemicals]. *Catalysis in Industry*, 2022, vol.14, no.1., pp.11-30.
14. Song Y., Zhang Q., Xu Y., Zhang Y., Matsuoka K., Zhang Z.-G. [Coke accumulation and deactivation behavior of microzeolite-based Mo/ZSM-5 in the non-oxidative methane aromatization under cyclic CH₄-H₂ feed switch mode]. *Appl. Catal. A: General*, 2017, vol.530, pp.12-20.

Н. А. Жиров (асп., инж.)¹, А. Р. Махалкина (студ.)²,
Е. А. Сударев (к.т.н., ст.преп.)³, А. С. Акимов (к.х.н, н.с.)¹

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ОБРАБОТКИ НА МОРФОЛОГИЮ И СВОЙСТВА Ni-Mo КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ ДЛЯ ПРОЦЕССОВ ОБЛАГОРАЖИВАНИЯ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ

¹ Институт химии нефти Сибирского отделения Российской Академии наук,
лаборатория каталитической переработки легких углеводородов
634055, г. Томск, Академический пр., 4; e-mail: krigsnu@gmail.com

² Национальный исследовательский Томский государственный университет
634050, г. Томск, пр. Ленина, 36; e-mail: a.mhlkn@mail.ru

³ Томский политехнический университет, научно-образовательный центр Н.М. Кижнера
634034, г. Томск, пр. Ленина, 43а; e-mail: omrs@tpu.ru

N. A. Zhiron¹, A. R. Makhalkina², E. A. Sudarev³, A. S. Akimov¹

EFFECT OF TEMPERATURE TREATMENT ON MORPHOLOGY AND PROPERTIES OF Ni-Mo CATALYTIC SYSTEMS FOR UPGRADING OF HYDROCARBONS

¹ Institute of Petroleum Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences
4, Akademicheskii Prospekt Str., 634021, Tomsk, Russia; e-mail: krigsnu@gmail.com

² National Research Tomsk State University
36, Prospekt Lenina Str., 634050, Tomsk, Russia; e-mail: a.mhlkn@mail.ru

³ Tomsk Polytechnic University
43a, Prospekt Lenina Str., 634050, Tomsk, Russia; e-mail: omrs@tpu.ru

Исследованы физико-химические свойства каталитических систем Ni-Mo, полученных методом пропитки алюмооксидного носителя. По результатам ИК-спектроскопии и исследования фазового состава данных систем показано, что повышение температуры обработки до 300–400 °С приводит к элиминированию азотсодержащих компонентов из исходного нитрата никеля – потенциального «каталитического яда». Анализ данных микроскопии показал, что морфология частиц катализаторов практически не претерпевает изменений по сравнению с морфологией частиц носителя ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$).

Ключевые слова: гидрогенизационные процессы; каталитические системы; молибденовая синь; оксид алюминия; полиоксомолибдаты; рентгенофазовый анализ; сканирующая электронная микроскопия.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии нефти СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (121031200182-5).

Physico-chemical properties of Ni-Mo catalytic systems, obtained by precipitation method on alumina support were observed. Using IR-spectroscopy and X-Ray diffraction analysis It was shown, that increasing the temperature of treatment lead to elimination of nitrogen contain compounds from nickel nitrate, that could be «catalytical poison». Based on scanning electron microscopy results also it was demonstrated, that morphology of the species didn't changed compared to original ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) support.

Key words: aluminum oxide; catalytical systems; hydrogenation processes; molybdenum blue; polyoxomolybdates; scanning electron microscopy; x-ray diffraction analysis.

This work was carried out within the framework of the state assignment of the Institute of Petroleum Chemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, funded by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (121031200182-5).

Дата поступления 10.11.22

Последние десятилетия кратно возросший спрос на энергию привел к использованию топлив и сырья с достаточно высоким количеством таких загрязняющих агентов, как органическая сера (3.5–5.0 % мас.), азот (0.30–0.45 % мас.), а также таких ядовитых металлов, как мышьяк и ванадий^{1–5}. В связи с этим актуальной на сегодняшний день задачей является повышение глубины переработки сложного нефтяного сырья и увеличение чистоты конечных продуктов нефтегазового комплекса. Стратегия развития российских нефтеперерабатывающих предприятий (НПЗ) сфокусирована на политику импортозамещения, в частности, на замену дорогостоящих импортных катализаторов на каталитические системы отечественного производства^{6–9}. В этой связи потребность в исследованиях в области приготовления новых каталитических систем будет заметно возрастать.

Тенденции синтеза и изучения свойств современных катализаторов для гидрогенизационных процессов направлены на методы одновременного нанесения активных металлов (Ni или Co, Mo и W), представляющих собой комплексные соединения как органической, так и неорганической природы^{7–11}. Особый интерес представляют координационные соединения молибдена, в частности, полиоксомолибдаты¹² (молибденовые сини), где степень окисления молибдена может варьироваться от +6 до +5.

Целью данной работы был синтез ряда Ni-Mo-содержащих каталитических систем и исследование влияния параметров термообработки на их физико-химические свойства.

Материалы и методы исследования

В качестве носителя для каталитических систем был выбран оксид алюминия (γ -Al₂O₃) ввиду оптимального соотношения между его доступностью и физико-химическими свойствами. В качестве исходного сырья для получения носителя использовался промышленный порошок псевдобемита – AlOОН производства ООО «Ишимбайский специализированный химический завод катализаторов». Для получения γ -Al₂O₃ псевдобемит прошел термическую обработку в муфельной печи при 550 °С в течение 4 ч¹³. Для приготовления пропиточного раствора в качестве Ni-содержащего компонента использовался реактив Ni(NO₃)₂·6H₂O (х.ч.) в количестве 3% мас. (в пересчете на металл), который растворялся в спиртовом растворе молибденовой сини. Молибденовая синь была синтезирована по оригинальной методике с использованием предварительно механически активированного прекурсора MoS₂¹⁴. Синтез Ni-Mo-содержащих систем проводился методом

пропитки носителя по влагоемкости с последующим выдерживанием в течение суток, сушкой при комнатной температуре и последующей термообработкой в интервале от 100 до 400 °С. Образец, полученный при комнатной температуре без термообработки, выступал в качестве точки сравнения для исследования генезиса прекурсоров активных компонентов.

В дальнейшем обработанные при различных температурах каталитические системы были изучены с помощью методов ИК-спектроскопии, рентгенофазового анализа (РФА) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

Инфракрасные спектры регистрировали на ИК-Фурье спектрометре Nicolet 5700 (США) в диапазоне частот 4000–400 см⁻¹ с разрешением 4 см⁻¹. Твердые образцы для съемки готовили по стандартной методике прессованием таблеток 3 мг исследуемого порошка с 300 мг KBr. Морфологию образцов исследовали на микроскопе JSM-6000 при ускоряющем напряжении 15 кВ. Рентгенофазовый анализ проводили на порошковом дифрактометре D8 Discover (США) в интервале углов 2 θ от 30 до 86 °.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены получившиеся ИК-спектры, расшифровка наиболее интенсивных полос поглощения (п.п.) которых представлена в табл. 1.

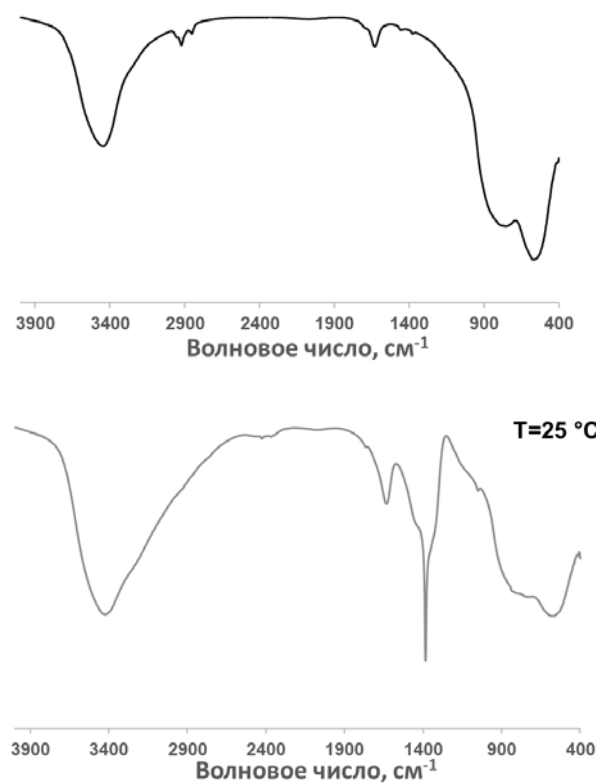


Таблица 1

Расшифровка основных полос поглощения

Отнесение	Полоса поглощения, см^{-1}	Лит-ра
$\nu(\text{Al-O})$	580, 760	[15]
$\nu(\text{N-O})$	1383	[16]

Как видно из этих результатов, с повышением температуры интенсивность п.п. при 1383 см^{-1} при повышении температуры термообработки снижается, что свидетельствует о разложении шестиводного нитрата никеля. Полное удаление NO_3 -группы является крайне желательным условием, поскольку нахождение азота («каталитический яд») в конечном составе каталитической системы будет в значительной мере препятствовать гидроочистке тяжелого нефтяного сырья.

Что касается фазового состава, во всех образцах идентифицирована фаза кубической модификации $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Результаты рентгенографического анализа представлены на рис. 2 и в табл. 2.

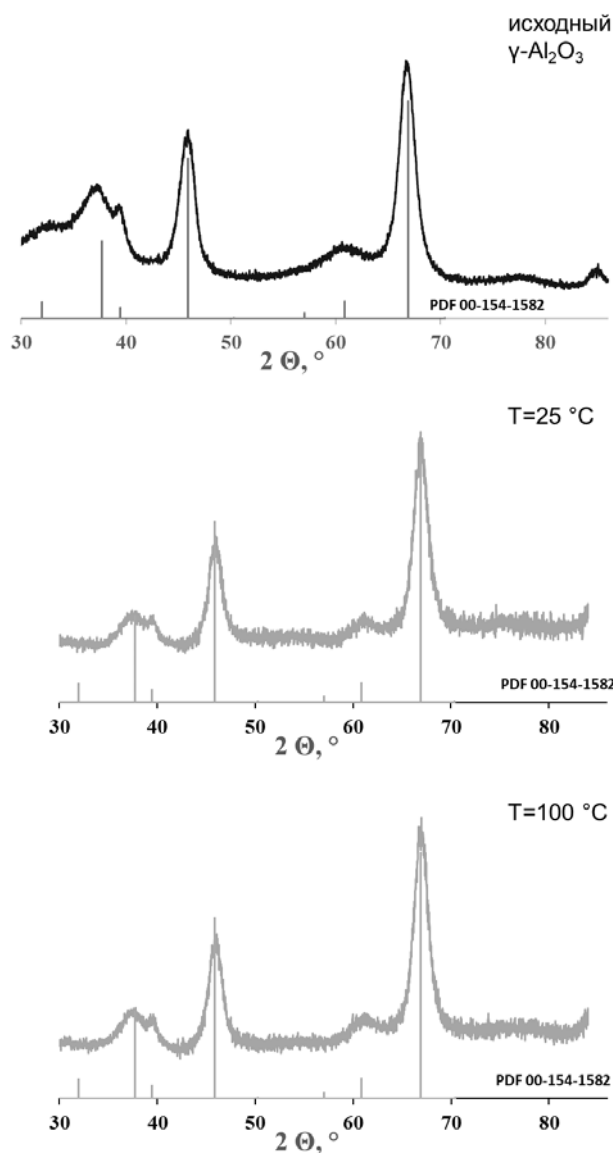
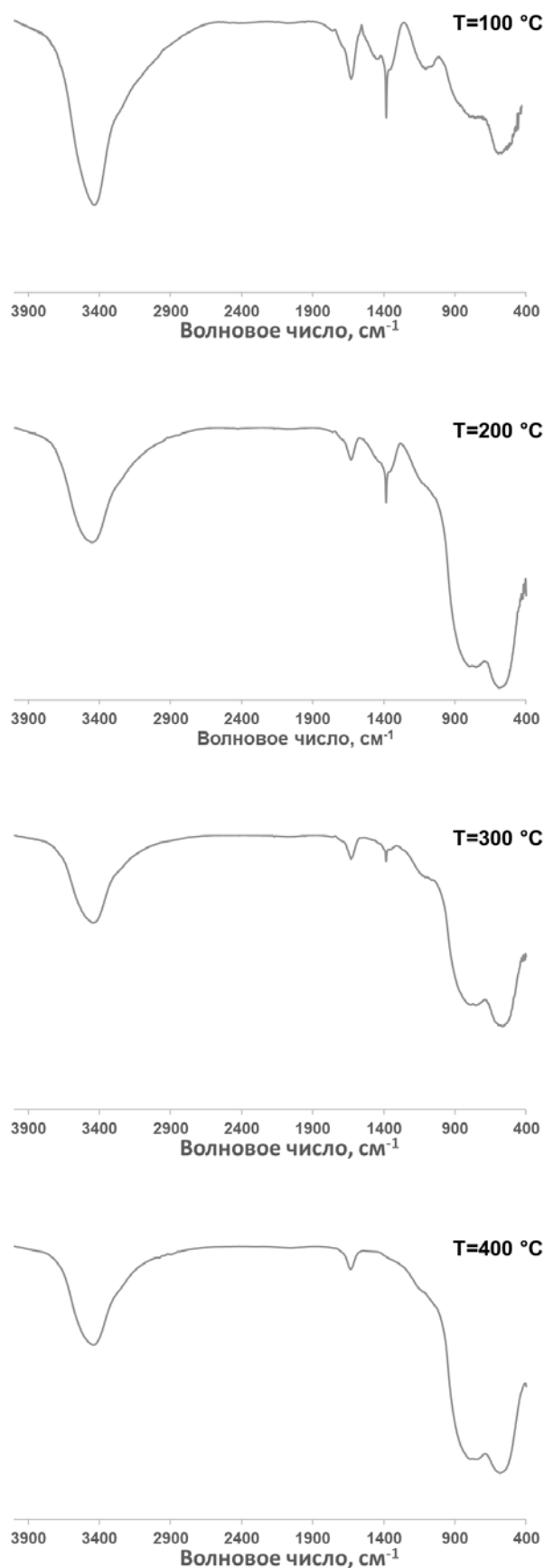


Рис. 1. Результаты ИК-спектроскопии

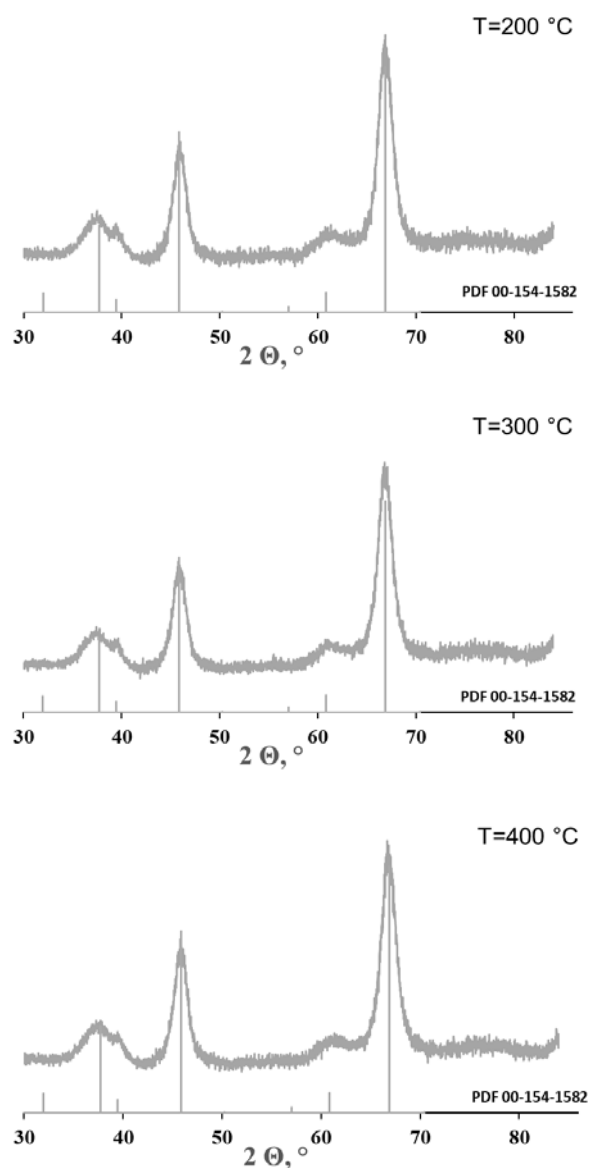


Рис. 2. Данные рентгенофазового анализа катализаторов

Отсутствие других фаз можно объяснить высокой дисперсностью и низкой концентрацией компонентов, по сравнению с носителем.

Как видно из данных, полученных при вычислении параметров элементарной ячейки, термообработка приводит к их незначительному снижению в пределах погрешности. Таким образом,

можно сделать вывод, что нагревание систем не оказывает значительного влияния на структурные свойства фаз, что в данном конкретном случае также является положительным моментом.

Морфология частиц представлена на рис. 3. Для исследования был выбран образец, полученный после термической обработки при 400 °С, как самый перспективный с точки зрения его дальнейшего практического применения.

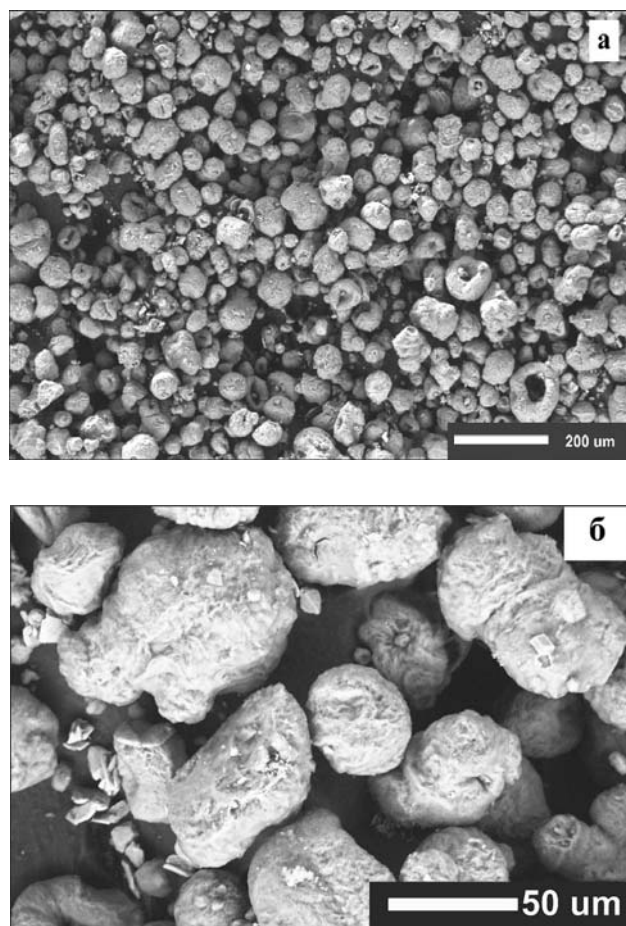


Рис. 3. Результаты сканирующей электронной микроскопии: а – низкое разрешение; б – высокое разрешение

В целом каталитическая система представляет собой сфероидные фрагменты, схожие по морфологии с исходным порошком псевдобемита. Также встречаются частицы в форме колец и чаш, но в гораздо меньших количествах. Сферическая

Таблица 2

Рентгенографические данные образцов

Термообработка, °С	Фазовый состав		Параметры элементарной ячейки, $a = b = c$, Å
	тип фазы	количество, % мас.	
25	γ -Al ₂ O ₃ (кубическая)	100	7.8972
100			7.9158
200			7.9093
300			7.9085
400			7.9065
γ -Al ₂ O ₃			7.9102

форма является приемлемой для непосредственного использования порошка в реакторах, что является несомненным его достоинством. Дополнительно можно сделать вывод, что пропитка и температурная обработка не влияет в значительной степени на форму частиц.

На основе анализа микрофотографий также были построены гистограммы распределения частиц по размеру и вычислен средний размер частиц $D_{cp} = 4.22$ мкм (рис. 4). Как известно, наиболее эффективными считаются частицы катализатора, размер которых не превышает ~70 мкм¹⁷. Следовательно, вид испытываемых систем удовлетворяет этому условию.



Рис. 4. Гранулометрический состав образцов

Как видно, размер более 70% частиц лежит в интервале 0–5 мкм, также присутствует хвостовая фракция >20 мкм в количестве 11% от числа всех частиц, что не оказывает значительного воздействия на общие физико-химические свойства исследуемой системы.

Таким образом, в результате проделанной работы была синтезирована серия каталитических систем на основе Mo, промотированного Ni и изучен генезис их поведения при различных условиях термообработки. Было выявлено, что при температурах прокаливания выше 300 °C Ni-содержащий прекурсор полностью разлагается, при этом морфология частиц не претерпевает значительных изменений. Также впервые в качестве источника Mo был использован спиртовой раствор молибденовой сини, полученный из предварительно механоактивированного композита MoS₂. Дальнейшие исследования будут направлены на более детальное изучение физико-химических свойств образцов, а также их лабораторные испытания в процессах гидроочистки модельного и реального сырья.

Литература

1. Badoga S., Ganesan A., Dalai A.K., Chand S. Effect of synthesis technique on the activity of CoNiMo trimetallic catalyst for hydrotreating of heavy gas oil // *Catalysis Today*. – 2017. – V.291. – Pp.160-171.
2. Cervantes-Gaxiola M.E., Arroyo-Albiter M., Perez-Larios A., Balbuena P.B., Espino-Valencia J. Experimental and theoretical study of NiMoW, NiMo, and NiW sulfide catalysts supported on an Al-Ti-Mg mixed oxide during the hydrodesulfurization of dibenzothiophene // *Fuel*. – 2013. – V.113. – P.733-743
3. Mendoza-Nieto J.A., Vera-Vallejo O., Escobar-Alarcyn L., Solis-Casados D., Klimova T. Development of new trimetallic NiMoW catalysts supported on SBA-15 for deep hydrodesulfurization // *Fuel*. – 2013. – V.110. – Pp.268-277.
4. Ninh T.K.T., Laurenti D., Leclerc E., Vrinat M. Support effect for CoMoS and CoNiMoS hydrodesulfurization catalysts prepared by controlled method // *Applied Catalysis A General*. – 2014. – V.487. – Pp.210-218.
5. Нагиев Р.С., Чернов Е.Б. Разработка современных отечественных катализаторов гидроочистки на основе γ -Al₂O₃ // *Баш. хим. ж.* – 2015. – Т.22, №2. – С.38-40.
6. Nadeina K. A., Kazakov M. O., Saiko A. V. et al. Influence of hydrotreatment depth on product composition of fluid catalytic cracking process for light olefins production // *Catalysis Today*. – 2021. – V.378. – Pp.2-9.

References

1. Badoga S., Ganesan A., Dalai A.K., Chand S. [Effect of synthesis technique on the activity of CoNiMo trimetallic catalyst for hydrotreating of heavy gas oil] *Catalysis Today*, 2017, vol.291, pp.160-171.
2. Cervantes-Gaxiola M.E., Arroyo-Albiter M., Perez-Larios A., Balbuena P.B., Espino-Valencia J. [Experimental and theoretical study of NiMoW, NiMo, and NiW sulfide catalysts supported on an Al-Ti-Mg mixed oxide during the hydrodesulfurization of dibenzothiophene]. *Fuel*, 2013, vol.113, pp.733-743.
3. Mendoza-Nieto J.A., Vera-Vallejo O., Escobar-Alarcyn L., Solis-Casados D., Klimova T. [Development of new trimetallic NiMoW catalysts supported on SBA-15 for deep hydrodesulfurization]. *Fuel*, 2013, vol.110, pp.268-277.
4. Ninh T.K.T., Laurenti D., Leclerc E., Vrinat M. [Support effect for CoMoS and CoNiMoS hydrodesulfurization catalysts prepared by controlled method]. *Applied Catalysis A General*, 2014, vol.487, pp.210-218.
5. Nagiev R.S., Chernov E.B. *Razrabotka sovremennykh otechestvennykh katalizatorov gidroochistki na osnove γ -Al₂O₃* [Development of modern domestic hydrotreatment catalysts based on γ -Al₂O₃]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2015, vol.22, no.2, pp.38-40.
6. Nadeina K. A., Kazakov M. O., Saiko A. V. et al. [Influence of hydrotreatment depth on product composition of fluid catalytic cracking process for light olefins production]. *Catalysis Today*, 2021, vol.378, pp.2-9.

7. Solmanov, P.S., Maximov, N.M., Tomina, N.N., Zanozina I.I., Pimerzin A.A., Verevkin S. P. NiMoW/P-Al₂O₃ four-component catalysts with different Mo:W molar ratios and P₂O₅ contents: the effect of the composition and active phase morphology on the catalytic activity // *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*.– 2020.– V.129.– Pp.253-264.
8. Nadeina K. A., Kazakov M. O., Danilova I. G. et al. The influence of B and P in the impregnating solution on the properties of NiMo/ γ -Al₂O₃ catalysts for VGO hydrotreating // *Catalysis Today*.– 2019.– V. 329.– Pp.2-12.
9. Klimov O. V., Vatutina Y. V., Nadeina K. A. et al. CoMoB/Al₂O₃ catalysts for hydrotreating of diesel fuel. The effect of the way of the boron addition to a support or an impregnating solution // *Catalysis Today*.– 2018.– V.305.– Pp.192-202.
10. Leonova K.A., Klimov O.V., Kochubey D.I., Chesalov Yu.A., Gerasimov E.Yu., Prosvirin I.P., Noskov A.S. Optimal pretreatment conditions for Co-Mo hydrotreatment catalysts prepared using ethylenediamine as a chelating agent // *Catalysis Today*.– 2014.– V.220-222.– Pp.327-336.
11. Klimov O.V., Leonova K.A., Koryakina G.I., Gerasimov E.Yu., Prosvirin I.P., Cherepanova S.V., Budukva S.V., Pereyma V.Yu., Dik P.P., Parakhin O.A., Noskov A.S. // Supported on alumina Co-Mo hydrotreating catalysts: Dependence of catalytic and strength characteristics on the initial AlOOH particle morphology // *Catalysis Today*.–2014.– V.220-222.– P.66-77.
12. Myachina M., Gavrilova N., Nazarov V. Adsorption of molybdenum blue nanoparticles on the alumina surface // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*.– 2022.– V.644.– P.128819.
13. Pashigreva A.V. et al. Bimetallic Co-Mo complexes: A starting material for high active hydrodesulfurization catalysts // *Catalysis Today*.– 2010.– V.150.– Pp.196-206.
14. Akimov A.S., Sviridenko N.N., Morozov M.A., Petrenko T.V., Zhuravkov S.P., Kazantsev S. O., Panin S. V. Processing of heavy residual feedstock on Mo/Al₂O₃-catalytic systems obtained using polyoxomolybdate compounds // *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*.– 2019.– V.597.– no.012015.
15. Dubey P., Kaurav N., Devan R. S., Okram G.S., Kuo Y.K. The effect of stoichiometry on the structural, thermal and electronic properties of thermally decomposed nickel oxide // *RSC Advances*.– 2018.– V.8.– Pp.5882-5890.
16. Arunarajeswari P., Mathavan T., Divya A., Milton Franklin Benial A. // *Mater. Res. Express*.– 2019.– V.6, №12.– P.1250c9.
17. Afanasiev P. Synthetic approaches to the molybdenum sulfide materials // *Comptes Rendus Chimie*.– 2008.– V.11.– Pp.159-182.
7. Solmanov, P.S., Maximov, N.M., Tomina, N.N., Zanozina I.I., Pimerzin A.A., Verevkin S. P. [NiMoW/P-Al₂O₃ four-component catalysts with different Mo:W molar ratios and P₂O₅ contents: the effect of the composition and active phase morphology on the catalytic activity]. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 2020, vol.129, pp.253-264.
8. Nadeina K. A., Kazakov M. O., Danilova I. G. et al. [The influence of B and P in the impregnating solution on the properties of NiMo/ γ -Al₂O₃ catalysts for VGO hydrotreating]. *Catalysis Today*, 2019, vol.329, pp.2-12.
9. Klimov O. V., Vatutina Y. V., Nadeina K. A. et al. [CoMoB/Al₂O₃ catalysts for hydrotreating of diesel fuel. The effect of the way of the boron addition to a support or an impregnating solution]. *Catalysis Today*, 2018, vol.305, pp.192-202.
10. Leonova K.A., Klimov O.V., Kochubey D.I., Chesalov Yu.A., Gerasimov E.Yu., Prosvirin I.P., Noskov A.S. [Optimal pretreatment conditions for Co-Mo hydrotreatment catalysts prepared using ethylenediamine as a chelating agent] *Catalysis Today*, 2014, vol.220-222, pp.327-336.
11. Klimov O.V., Leonova K.A., Koryakina G.I., Gerasimov E.Yu., Prosvirin I.P., Cherepanova S.V., Budukva S.V., Pereyma V.Yu., Dik P.P., Parakhin O.A., Noskov A.S. [Supported on alumina Co-Mo hydrotreating catalysts: Dependence of catalytic and strength characteristics on the initial AlOOH particle morphology]. *Catalysis Today*, 2014, vol.220-222, pp.66-77.
12. Myachina M., Gavrilova N., Nazarov V. [Adsorption of molybdenum blue nanoparticles on the alumina surface]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, V.644, p.128819.
13. Pashigreva A.V. et al. [Bimetallic Co-Mo complexes: A starting material for high active hydrodesulfurization catalysts]. *Catalysis Today*, 2010, vol.150, pp.196-206.
14. Akimov A.S., Sviridenko N.N., Morozov M.A., Petrenko T.V., Zhuravkov S.P., Kazantsev S. O., Panin S. V. [Processing of heavy residual feedstock on Mo/Al₂O₃-catalytic systems obtained using polyoxomolybdate compounds]. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, 2019, vol.597, no.012015.
15. Dubey P., Kaurav N., Devan R. S., Okram G.S., Kuo Y.K. [The effect of stoichiometry on the structural, thermal and electronic properties of thermally decomposed nickel oxide]. *RSC Advances*, 2018, vol.8, pp.5882-5890.
16. Arunarajeswari P., Mathavan T., Divya A., Milton Franklin Benial A. [Influence of N-Methylaniline on physicochemical and optical properties of γ -Al₂O₃ nanoparticles]. *Mater. Res. Express*, 2019, vol.6, pp.1250
17. Afanasiev P. [Synthetic approaches to the molybdenum sulfide materials]. *Comptes Rendus Chimie*, 2008, vol.11, pp.159-182.

Н. С. Коботаева (в.н.с., д.х.н.), Т. С. Скороходова (н.с., к.х.н.)

ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ОБЕССЕРИВАНИЕ МАЗУТА В ПРИСУТСТВИИ СОЛЕЙ МЕТАЛЛОВ ПЕРЕМЕННОЙ ВАЛЕНТНОСТИ И ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА

*Институт химии нефти Сибирского отделения Российской Академии наук,
лаборатория каталитической переработки легких углеводородов
634055, г. Томск, пр. Академический, 4; e-mail: nat@ipc.tsc.ru*

N. S. Kobotaeva, T. S. Skorokhodova

OXIDATIVE DESULFURIZATION OF FUEL OIL IN THE PRESENCE OF METAL SALTS OF VARIABLE VALENCE AND HYDROGEN PEROXIDE

*Institute of Petroleum Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences
4, Akademicheskii Prospekt Str., 634055, Tomsk, Russia; e-mail: nat@ipc.tsc.ru*

Проведено исследование процесса окислительного обессеривания мазута в присутствии пероксида водорода и солей металлов (CuCl_2 , CoCl_2 , MnCl_2) с последующим удалением окисленных серосодержащих соединений органическими растворителями (диметилформамидом и ацетонитрилом). Наиболее удачной окислительной системой является пероксид водорода– CuCl_2 . Найдены оптимальные условия процесса окисления: концентрация соли металла 0.16% мас., температура 80 °C и время окисления 30 мин. Лучшим экстрагентом в данной системе является диметилформамид с содержанием воды 10% об.

Ключевые слова: мазут; окислительное обессеривание; пероксид водорода; соли металлов; удаление серосодержащих соединений

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

За последние годы по мере истощения крупнейших месторождений легкого и малосернистого углеводородного сырья значительно возросла доля добываемых и перерабатываемых тяжелых высокосернистых нефтей и газовых конденсатов в общей добыче нефти Российской Федерации. Вследствие этого в остатках переработки такого сырья будет расти содержание общей серы, и поэтому сегодня во всем мире сталкиваются с

The process of oxidative desulfurization of fuel oil is investigated in the presence of hydrogen peroxide and metal salts (CuCl_2 , CoCl_2 , MnCl_2). The oxidative desulfurization is followed by the removal of oxidized sulfur-containing compounds with organic solvents (dimethylformamide and acetonitrile). The CuCl_2 hydrogen peroxide is proved to be the most successful oxidizing system. The following conditions are determined as optimum conditions for the oxidation process: metal salt concentration 0.16% by weight, temperature 80 °C and oxidation time 30 minutes. The best extractant in this system is dimethylformamide with a water content of 10% vol.

Key words: fuel oil; hydrogen peroxide; metal salts (CuCl_2 , CoCl_2 , MnCl_2); oxidative desulfurization.

The work was carried out within the framework of the state task of the Institute of Petroleum Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, funded by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation.

определенными проблемами как при вторичной переработке нефтяных и газоконденсатных остатков, так и при их использовании в качестве топлива. Следует отметить, что более 60% сернистых соединений в процессе нефтепереработки переходит в мазут, который широко используется в качестве котельного топлива на электрических станциях. Широкое применение мазутов с высоким содержанием серы в энергетике связано с рядом трудностей^{1–3}. При непосредственном сжигании

Дата поступления 14.11.21

сернистого топлива в котлах мощных тепловых электростанций дымовые газы содержат большой процент оксидов серы, включая SO_3 . Это снижает эффективность работы котлоагрегатов, так как повышается точка росы. В свою очередь, повышение точки росы означает образование в уходящих газах сернистой кислоты – сильнейшего коррозионного агента. В этом случае дымовые газы содержат оксид серы и микрокапли сернистой кислоты. Результатом совместного воздействия этих токсичных соединений является закисление почв, коррозия зданий и сооружений, находящихся на территории, прилегающей к электрическим станциям, а также вредное влияние на флору и фауну.

В связи с этим мазуты с высоким содержанием серы перед сжиганием в топках котлов должны подвергаться очистке от серы. Для удаления серы из нефти и продуктов ее переработки наибольшее распространение получил процесс гидроочистки на твердофазных катализаторах. Однако добиться удаления таких серосодержащих соединений, как например дибензотиофен и его алкилзамещенные производные, гидрокаталитическими процессами удается не полностью ни при более жестких рабочих условиях процесса (высокие температура и давление), ни при увеличении количества используемого катализатора. Кроме этого, для мини-НПЗ гидропроцессы являются нерентабельными ввиду отсутствия источника водорода. Поэтому разрабатываются и другие альтернативные методы очистки топливных фракций нефти от серы.

Одним из перспективных методов обогащения топливных фракций является процесс окислительного обессеривания с последующей экстракцией или адсорбцией окисленных серосодержащих соединений (ОСС) ⁴. Окислительные процессы проводятся в мягких условиях, поэтому химическая структура компонентов нефтяных систем не изменяется. Перспективность такого метода обусловлена также возможностью дальнейшего использования окисленных и экстрагированных СС соединений – сульфоксидов и сульфонов. В качестве окислителей используют пероксид водорода или органические гидропероксиды. Экстракцию ОСС проводят в основном высокополярными органическими растворителями, такими как ацетонитрил (АН), N, N-диметилформамид (ДМФА) ^{5–7}, N-метилпирролидон (N-МП) ^{8–10}, этиленгликоль ¹¹, или смесью растворителей ¹².

Можно привести ряд примеров, описывающих окислительное обессеривание с последующей экстракцией ОСС. Идеальной системой с точки зрения «зеленой химии» является окисление нефтяного сырья на твердых катализаторах в условиях гетерогенного катализа. Катализаторами селективного окисления сернистых соедине-

ний могут служить различные металлы: Ti, V, W, Mo, Co/Mn, Ag ¹³, Au ¹⁴, Re ¹⁵. В работе ¹⁶ описано окислительное обессеривание тяжелой нефти с использованием пероксида водорода и уксусной или муравьиной кислоты в качестве катализаторов. Предложен ¹⁷ способ окисления СС тяжелой фракции переработки нефти органическими пероксидами (*трет*-бутилгидропероксид, кумилгидропероксид или этилбензолгидропероксид) в присутствии кислоты и титансодержащего катализатора в интервале температур 20 до 90 °С с последующей экстракцией окисленного продукта. Степень удаления СС – не менее 50%.

Еще один альтернативный метод удаления серы из нефтяного сырья – окислительное обессеривание с использованием Фентон-катализатора (хлорид железа (II), сульфат меди) и пероксида водорода ¹⁸. Пероксид водорода взаимодействует с катализатором, образуя ОН-радикал, который является очень сильным окислителем и окисляет сернистые соединения нефтяных дисперсных систем до сульфоксидов и сульфонов. Образовавшиеся соединения экстрагируют полярными растворителями.

Цель данной работы заключалась в проведении процесса окислительного обессеривания мазута с применением пероксида водорода в присутствии катализаторов – солей металлов переменной валентности (Co, Mn, Cu) с последующей экстракцией ОСС органическими растворителями и установлении оптимальных параметров рассмотренного процесса окислительного обессеривания.

Материалы и методы исследования

В качестве объектов исследования были выбраны:

- мазут (ЗАО «Черниговский НПЗ»), физико-химические свойства и состав которого приведены в табл. 1.

- растворители – диметилформамид (ДМФА) марки «х.ч.» (ГОСТ 20289-74), ацетонитрил (АН) марки «х.ч.» (ГОСТ ТУ6-09-3818-89).

- соли металлов: кобальт (II) хлористый 6-водный ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) марки «ч» (ГОСТ 4525-77), марганец (II) двуххлористый 2-х водный ($\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) марки «ч» (ТУ ГОСТ 612-75), медь (II) двуххлористая 2-х водная ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) марки «ч»;

- водный раствор пероксида водорода, с массовой долей 30% марки «ОСЧ» (производитель ООО «Югтехком», Россия, г. Краснодар), из которого получали 15%-ный раствор при двукратном разбавлении.

По окончании реакции углеводородный слой отделяли от водной фазы центрифугированием и

Физико-химические характеристики остатка Западно-Сибирской нефти выше 370 °С
(после отгона газойлевой фракции 162–370 °С из мазута ЗАО «Черниговский НПЗ»)

Определяемые параметры	Метод анализа	Значение
1. Вязкость условная, °		
при 40 °С	ГОСТ 6528-84	нет свободного истечения
при 80 °С	ГОСТ 6528-84	7.69
при 100 °С	ГОСТ 6528-84	3.73
2. Массовая доля механических примесей, %	ГОСТ 6370-83	0.01
3. Коксуемость, % мас.	ГОСТ 19932-99	6.57
4. Температура застывания, °С	ГОСТ 20287-91	24
5. Температура вспышки в закрытом тигле, °С,	ГОСТ 6356-75	203
6. Массовая доля общей серы, %	ГОСТ Р 51947-2002	1.070
10. Плотность при 20 °С, кг/м ³	ГОСТ 3900-85	939.4
11. Теплота сгорания низшая, кДж/кг	расчет по элементному составу	41535

добавляли в него растворитель для экстракции СС. Экстракцию окисленных СС проводили при температуре 50 °С, перемешивая в течение 30 мин. Массовое соотношение сырье: экстрагент составляло 1:2. В качестве растворителя для экстракции окисленных СС использовали водный раствор АН или ДМФА, содержание воды в каждом из которых составляло 10% об.

Определение общего содержания серы (S_o) в образцах проводили с помощью рентгенофлуоресцентного энергодисперсионного анализатора серы в нефтях и нефтепродуктах «Спектроскан S» (ГОСТ Р 51947 - 2002). Диапазон измерений массовой доли серы от 0.002 до 5 %.

Результаты и их обсуждение

В ходе проведения окислительного обессеривания мазута с последующим удалением окисленных серосодержащих соединений (ОСС) исследовали влияние концентрации катализатора, температуры, продолжительности процесса и вида экстрагента на степень извлечения серы. Количество используемого катализатора составляло 0.15–0.25 % мас., мольное соотношение сера сырья : окислитель 1:4. В качестве экстрагента применяли диметилформамид (ДМФА) и ацетонитрил (АН) с содержанием воды 10% об.

Зависимость степени удаления СС из мазута от количества используемого катализатора представлена на рис. 1.

Согласно полученным данным, лучшие результаты получены при использовании CuCl_2 в пределах используемых концентраций от 0.15–0.25 % мас. Характер изменения величины степени удаления СС из мазута при росте концентрации катализатора от 0.2 % мас. является равномерно-ниспадающим, и оптимальное содержание катализатора в реакционной системе составило 0.15–0.2 % мас.

Зависимость степени удаления СС из мазута от времени окисления при различных температурах представлена на рис. 2.

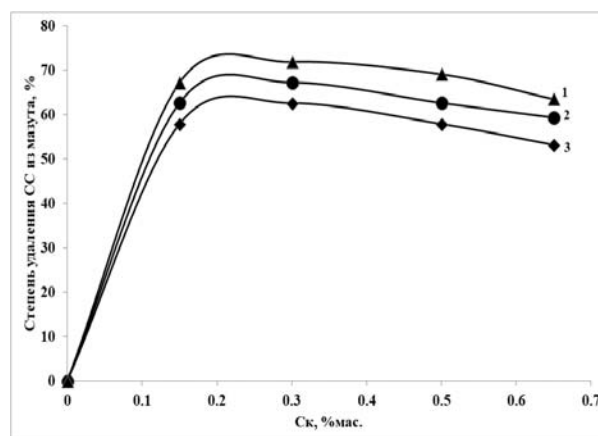
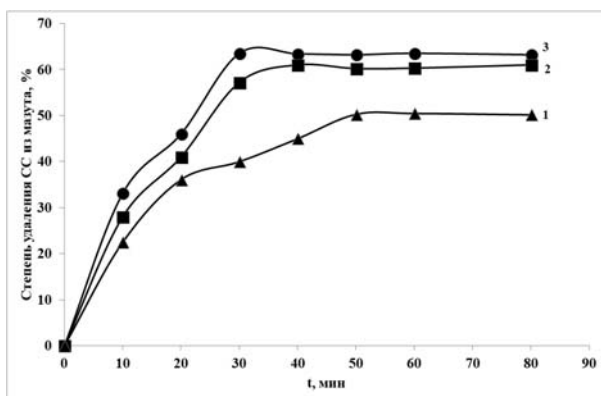


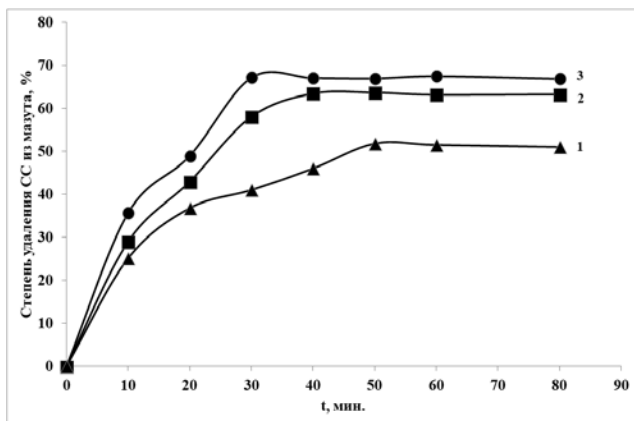
Рис.1. Зависимость степени удаления СС из мазута от концентрации катализатора: 1 – CuCl_2 ; 2 – MnCl_2 ; 3 – CoCl_2

Согласно данным, приведенным на рис. 2, оптимальным является окисление в течение 30 мин при температуре 80 °С. Мазут достаточно вязкая субстанция, и примерно до 40 °С в нем нет свободного истечения (табл. 1), так как реагенты (окислитель и катализатор) неравномерно распределяются в сырье. Таким образом, в первые 20 мин не достигается высокой степени окисления. При проведении процесса при 40 °С минимальное значение остаточного содержания серы достигается за 70–75 минут. При температуре 80 °С значительно уменьшается вязкость мазута, и равновесие достигается за более короткий промежуток времени (30 мин). Такие закономерности наблюдаются для всех исследованных каталитических систем.

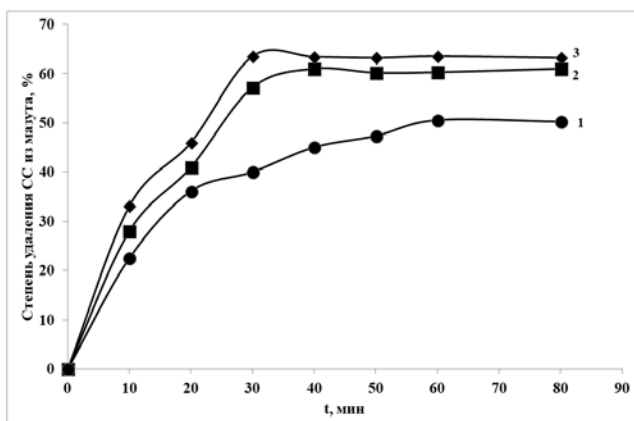
Степень удаления СС из мазута снижается в случае проведения процесса окисления при температуре выше 80 °С что, вероятно, связано с разложением пероксида водорода, а, следовательно, с образованием меньшего количества активных частиц.



а



б



в

Рис. 2. Зависимость степени удаления СС из мазута от времени окисления. Катализаторы: а – CoCl_2 ; б – MnCl_2 ; в – CuCl_2 ; температура, °С: 1 – 40; 2 – 60; 3 – 80

Литература

1. Гайле А.А., Костенко А.В., Залищевский Г.Д., Семенов Л.В., Кайфаджян Е.А. Повышение качества топочных мазутов. экстракционная очистка N-метилпирролидоном // Химия и технология топлив и масел. – 2005. – №4(530). – С.3-9.
2. Верховский Н.И. Сжигание высокосернистого мазута на электростанциях. – М.: Энергия, 1970. – 447 с.
3. Белосельский Б.С., Покровский В.Н. Сернистые мазуты в энергетике. – М.: Энергия, 1969. – 420 с.
4. Анисимов А. В., Тараканова А. В. Окислительное обессеривание углеводородного сырья // Рос. хим. ж. – 2008. – Т.52, №4. – С.32-40.

Было также рассмотрено влияние природы органического растворителя на остаточное содержание серы в мазуте.

На рис. 3 представлена зависимость степени удаления СС из мазута после окисления пероксидом водорода в присутствии каталитических систем (CoCl_2 , MnCl_2 , CuCl_2) с последующей экстракцией ДМФА и АН.

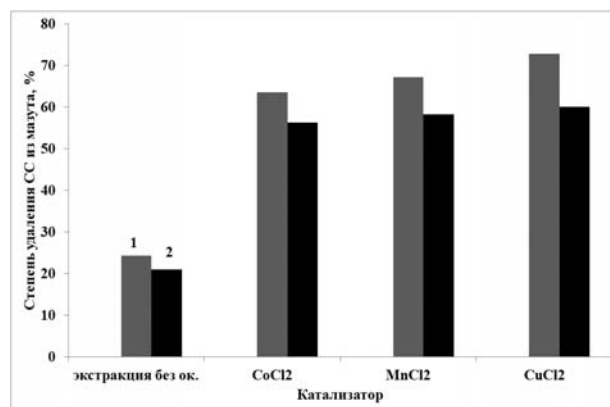


Рис. 3. Зависимость остаточного содержания СС в мазуте после окисления и экстракции ДМФА или АН: 1 – ДМФА; 2 – АН

Как видно из представленной зависимости, наиболее эффективным экстрагентом из числа испытанных является диметилформамид (ДМФА) с содержанием воды 10% об. Степень удаления СС из мазута составила 70% при продолжительности процесса экстракции 30 мин, температуре 80 °С и концентрации катализатора (CuCl_2) 0.16% мас.

Таким образом, окислительные системы пероксид водорода–соли металлов могут быть достаточно эффективными для окисления СС мазута.

References

1. Gaile A.A., Kostenko A.V., Zalishevskii G.D., Semenov L.V., Kaifadzhyan E.A. [Increasing The Quality of Furnace Residual Fuel Oils. Extraction Treatment With N-Methylpyrrolidone]. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 2005, vol.41, no.4, pp.249-259.
2. Verkhovskiy N.I. *Szhiganiye vysokoserlistogo mazuta na elektrostantsiyakh* [Combustion of high-sulphur fuel oil in power plants]. Moscow, Energiya Publ., 1970, 447 p.
3. Belosel'skiy B.S., Pokrovskiy V.N. *Sernistyye mazuty v energetike* [Sulfur fuel oil in the energy sector]. Moscow, Energiya Publ., 1969, 420 p.
4. Anisimov A.V., Tarakanova A.V. [Oxidative Desulfurization of Hydrocarbon Raw Materials]. *Russian Journal*

5. Wan Mokhtar W., Abu Bakar W., Rusmidah A. Deep desulfurization of model diesel by extraction with N,N-dimethylformamide: Optimization by Box-Behnken design // *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. – 2014. – V.35. – Pp.314-319.
6. Сафаров Б.Ж., Шамсиева М.Б., Нормуродов Б.Р. Извлечение нефтяных сульфидов и сульфоксидов из высокосернистых дизельных дистиллятов экстракционным методом // *Молодой ученый*. – 2014. – №9. – С.200-204.
7. Гайле А.А., Сайфидинов Б.М., Колесов В.В., Колдобская Л.Л. Экстракционная очистка высокосернистой дизельной фракции от сераорганических соединений и ароматических углеводородов // *ЖПХ*. – 2010. – Т.83, №3. – С.465-474.
8. Колбин В.А., Дезорцев С.В., Теляшев Э.Г., Креймер М.Л., Ахметов А.Ф. Экстракционное обогащение тяжелого компонента дизельного топлива N-метилпирролидоном // *Баш. хим. ж.* – 2016. – Т.23, №1. – С.3-6.
9. Пыхалова Н.В., Аппазов А.Ю., Баламедова У.А. Экстракционное обогащение дизельной фракции с применением N-метилпирролидона // *Нефтепереработка и нефтехимия*. – 2012. – №4. – С.12-15.
10. Смолянинов И.В., Кузьмин В.В., Джувалыкова Н.С. Экстракция органических соединений серы из модельной углеводородной смеси с применением N-метилпирролидона // *Геология, география и глобальная энергия*. – 2014. – Т.54, №3. – С.126-129.
11. Kianpour E., Azizian S. Polyethylene glycol as a green solvent for effective extractive desulfurization of liquid fuel at ambient conditions // *Fuel*. – 2014. – V.137. – Pp.36-40.
12. Гайле А.А., Сомов В.Е. Процессы разделения и очистки продуктов переработки нефти и газа. – Санкт-Петербург: Химиздат, 2012. – 396 с.
13. Kong L. Oxidative Desulfurization of Organic Sulfur in Gasoline over Ag/TS-1 // *Energy & Fuels*. – 2006. – V.20, №3. – Pp.896-902.
14. Xiaojuan Si S.C. Oxidative Desulfurization of Model Oil over Au/Ti-MWW // *Catalysis Letters*. – 2007. – V.122, №3-4. – Pp.321-324.
15. Di Giuseppe A. Efficient oxidation of thiophene derivatives with homogeneous and heterogeneous MTO/H₂O₂ systems: A novel approach for oxidative desulfurization (ODS) of diesel fuel // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2009. – V.89. – Pp.239-245.
16. Patent 3163593 A US. Desulfurization of heavy oils / Webster A.B., Small N.J.H., Rigby R. // 1964.
17. Patent 20120022272 A1 US. Oxidative desulfurization using a titanium(IV) catalyst and organohydroperoxides / Litz K.E., Vreeland J.M. // 2012.
18. Yongchuan Dai Y.Q. An oxidative desulfurization method using ultrasound/Fenton's reagent for obtaining low and/or ultra-low sulfur diesel fuel // *Fuel Processing Technology*. – 2008. – V.89, №10. – Pp.927-932.
5. Wan Mokhtar W., Abu Bakar W., Rusmidah A. [Deep desulfurization of model diesel by extraction with N,N-dimethylformamide: Optimization by Box-Behnken design]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2014, vol.35, pp.314-319.
6. Safarov B.Zh., Shamsieva M.B., Normurodov B.R. *Izvlecheniye neftyanykh sul'fidov i sul'foksidov iz vysokosernistykh dizel'nykh distillyatov ekstraktsionnym metodom* [Extraction of petroleum sulfides and sulfoxides from high sulfur diesel distillates by extraction method]. *Molodoy uchenyi* [young scientist], 2014, no.9, pp.200-204.
7. Gaile A.A., Saifidinov B.M., Kolesov V.V., Koldobskaya L.L. [Extractive Refining Of High-Sulfur Diesel Fraction To Remove Organic Sulfur Compounds And Aromatic Hydrocarbons]. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2010, vol.83, no.3, pp.464-472.
8. Kolbin V.A., Dezortsev S.V., Telyashev E.G., Kreimer M.L., Akhmetov A.F. *Ekstraktsionnoye oblagorazhivaniye tyazhelogo komponenta dizel'nogo topliva N-metilpirrolidonom* [Extraction ennoblement of heavy component of diesel fuel by N-methylpyrrolidone]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2016, vol.23, no.1, pp.3-6.
9. Pykhalova N.V., Appazov A.Yu., Balamedova U.A. *Ekstraktsionnoye oblagorazhivaniye dizel'noy fraktsii s primeneniye N-metilpirrolidona* [Extractive upgrading of diesel fractions with N-methylpyrrolidone]. *Neftepererabotka i neftekhimiya* [Oil Refining and Petrochemistry], 2012, no.4, pp.12-15.
10. Smolyaninov I.V., Kuz'min V.V., Dzhuvalyakova N.S. *Ekstraktsiya organicheskikh soyedineniy sery iz model'noy uglevodorodnoy smesi s primeneniye N-metilpirrolidona* [Extraction of organic sulfur compounds from a model hydrocarbon mixture using N-methylpyrrolidone]. *Geologiya, geografiya i global'naya energiya* [Geology, geography and global energy], 2014, vol.54, no.3, pp.126-129.
11. Kianpour E., Azizian S. [Polyethylene glycol as a green solvent for effective extractive desulfurization of liquid fuel at ambient conditions]. *Fuel*, 2014, vol.137, pp.36-40.
12. Gayle A.A., Somov V.E. *Protsessy razdeleniya i otsistki prodyktov pererabotki nefti i gaza* [Processes for the separation and purification of oil and gas products]. Saint Petersburg, Khimizdat Publ., 2012, 396 p.
13. Kong L. [Oxidative Desulfurization of Organic Sulfur in Gasoline over Ag/TS-1]. *Energy & Fuels*, 2006, vol.20, no.3, pp.896-902.
14. Xiaojuan Si S.C. [Oxidative Desulfurization of Model Oil over Au/Ti-MWW]. *Catalysis Letters*, 2007, vol.122, no.3-4, pp.321-324.
15. Di Giuseppe A. [Efficient oxidation of thiophene derivatives with homogeneous and heterogeneous MTO/H₂O₂ systems: A novel approach for oxidative desulfurization (ODS) of diesel fuel]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, vol.89, pp.239-245.
16. Webster A.B., Small N.J.H., Rigby R. [Desulfurization of heavy oils]. *Patent US*, no.3163593 A, 1964.
17. Litz K.E., Vreeland J.M. [Oxidative desulfurization using a titanium(IV) catalyst and organohydroperoxides]. *Patent US*, no.20120022272 A1, 2012.
18. Yongchuan Dai Y.Q. [An oxidative desulfurization method using ultrasound/Fenton's reagent for obtaining low and/or ultra-low sulfur diesel fuel]. *Fuel Processing Technology*, 2008, vol.89, no.10, pp.927-932.

В. Н. Манжай (д.х.н., с.н.с.), М. С. Фуфаева (к.х.н., с.н.с.)

КРИОГЕЛИ ДЛЯ НЕФТЯНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Институт химии нефти Сибирского отделения Российской Академии наук,
лаборатория коллоидной химии нефти
634055, г. Томск, пр. Академический, 4; e-mail: maria81@ipc.tsc.ru

V. N. Manzhai, M. S. Fufaeva

CRYOGELS FOR THE OIL INDUSTRY

*Institute of Petroleum Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences
4, Akademicheskij Prospekt Str., 634055, Tomsk, Russia; e-mail: maria81@ipc.tsc.ru*

Исследованы особенности формирования гетерофазных криогелей на основе водного раствора поливинилового спирта. Введение в матрицу криогеля неорганических и органических соединений позволяет получить прочные материалы с улучшенными упругими, гидрофобными и теплофизическими свойствами относительно двухкомпонентных криогелей (вода и поливиниловый спирт). Показано, что криогели, дополнительно содержащие нефть и нефтепродукты, обладают специфическими физико-химическими свойствами, и их можно рекомендовать для практического применения в технологиях, нуждающихся в материалах с указанными выше свойствами.

Ключевые слова: время релаксации; гидрофобность; криогель; минеральное масло; нефть; поливиниловый спирт; упругость.

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

Ведущую роль в экономике России играет нефтегазовая промышленность. Основная доля энергетических запасов находится в северных регионах страны и в Арктике. Особенности климата Арктики заключаются в низкой среднегодовой температуре и наличии многолетнемерзлых грунтов. Эксплуатация объектов нефтегазовой промышленности на нестабильно мерзлых грунтовых основаниях приводит к нарушению температурного режима грунтов, изменению их свойств, глубины сезонного промерзания и протаивания¹. Нефть, залегающая в глубоких горизонтах, имеет высокую температуру и, выходя на поверхность

The paper describes a method for the formation of heterophase cryogels based on an aqueous solution of polyvinyl alcohol. The introduction of inorganic and portable compounds into the cryogel matrix makes it possible to obtain other materials with improved elastic, hydrophobic, and thermophysical properties relative to two-component cryogels. It has been shown that cryogels containing oil and oil products have improved physical and chemical properties; therefore, they can be recommended for practical use in technologies requiring materials with improved properties.

Key words: cryogel; elasticity; hydrophobicity; mineral oil; oil; polyvinyl alcohol; relaxation time.

This work (research, scientific work) was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (Registration Number 121031500048-1).

через скважину, растапливает вечномерзлый массив, представляющий собой смесь льда и твердых частиц. Наибольшему воздействию подвергаются мерзлые грунты оснований площадок эксплуатационных скважин. Вследствие этого происходит проседание грунта с образованием приустевых воронок, что является серьезной проблемой нефтедобывающей промышленности в северных регионах.

Важной экологической проблемой в районах нефте- и газодобычи являются также разливы нефти и газоконденсата, которые приводят к пожарам, загрязняют почву, грунтовые воды и водоемы. Для предотвращения миграции загрязнения при обустройстве месторождений используются

Дата поступления 17.11.22

барьерные экраны. Традиционными способами упрочнения грунта и создания барьерных экранов на объектах нефтегазовых месторождений являются: цементирование, силикатизация, холодная битумизация, замораживание, цементация и глинизация. Эти способы реализуются путем введения инъекций различных реагентов в земельное полотно или при их поверхностном нанесении^{2,3}. Но в условиях сезонного оттаивания-промерзания грунта эти способы часто малоэффективны, поскольку традиционные материалы в ходе замерзания-оттаивания разрушаются.

Создание новых композиционных материалов на основе криогелей и применение их в криолитозоне является актуальной задачей.

Для упрочнения грунта и создания изоляционных экранов на промышленных объектах, расположенных в условиях Севера⁴, перспективно применение криогелей на основе поливинилового спирта (ПВС).

Растворы ПВС обладают рядом специфических свойств. Например, после замораживания концентрированного водного раствора ПВС ($C_{\text{ПВС}} > 5\%$ мас.) при отрицательной температуре ($T < 0^\circ\text{C}$) и последующего размораживания образовавшегося ледяного образца при положительной температуре ($T > 0^\circ\text{C}$) формируется эластичный криогель, т.е. происходит фазовый переход вязкотекучей системы из жидкого агрегатного состояния в упругое полимерное тело⁵. При этом потеря текучести полимерной системой происходит не за счет химической «сшивки» макромолекул в сплошной пространственный каркас при помощи дополнительно вводимых реагентов, а после циклического изменения термодинамического параметра (температуры). Криогели, сформированные в условиях кристаллизации растворителя (воды), термообратимы, но они, в отличие от низкомолекулярных соединений, не имеют фиксированной точки фазового перехода и плавятся при температуре ($T_{\text{пл.}} \geq 70^\circ\text{C}$), т.е. на несколько десятков градусов выше температуры структурирования ($T_{\text{кр.}} \sim 0^\circ\text{C}$) исходных водных растворов полимера. С каждым последующим циклом криообработки прочность криогелей увеличивается. Криогели нетоксичны и экологически безопасны для окружающей среды⁶.

Введение в полимерную матрицу двухкомпонентных криогелей на стадии их формирования дополнительных ингредиентов позволяет получать материалы с желаемыми структурно-механическими, теплофизическими и физико-химическими свойствами.

Цель данной работы – получение гетерофазных криогелей и исследование их реологических и физико-химических свойств.

Материалы и методы исследования

Для приготовления исходного водного раствора полимера использовали образец поливинилового спирта (марка 1799 М, АО «Химреактив») с молекулярной массой $M \approx 110 \cdot 10^3$, содержащий в своей структуре не более 1% остаточных ацетатных групп, остающихся в структуре макромолекул после промышленного гидролиза поливинилацетата (ПВА).

В качестве жидких гидрофобных наполнителей использовали минеральное масло и нефть. Минеральное масло представляет собой сложную многокомпонентную систему, состоящую в основном из нафтеновых и парафиновых углеводородов, а также из ароматических соединений⁷.

Для моделирования реальных условий нефтепромыслов в районе добывающих скважин, где возможны проливы нефти и загрязнения грунта, готовили образцы криогелей, содержащих высоковязкую нефть, физико-химические свойства которой представлены в табл. 1.

Таблица 1
Физико-химические свойства используемой высоковязкой нефти

Нефть	ρ , г/см ³	η , мПа·с	$T_{\text{зас.}}$, °C	pH
	0.974	4010–5290	минус 16	–

Криогели получали из прямых эмульсий (водная система ПВС–нефть). Устойчивость эмульсий более 5 ч, т.е. время, достаточное для последующего замораживания дисперсной системы. Для получения устойчивых водомасляной или водонефтяной эмульсий в водный раствор ПВС при диспергировании вводили также поверхностно-активное вещество (ПАВ), в качестве которого использовали неонол АФ₉₋₁₂ (оксиэтилированный алкилфенол на основе тримера пропилена), который представляет собой техническую смесь полиэтиленгликолевых эфиров моноалкилфенолов ($C_9H_{19}C_6H_4O(C_2H_4O)_nH$) в концентрации 0.1% мас.

Эмульсию готовили с помощью роторного диспергатора IKA ULTRA TURRAX T18. Время диспергирования 5–10 мин. Скорость вращения ротора 15 000–18 000 об/мин.

Измерение динамической вязкости двухкомпонентного раствора (ПВС–вода) и эмульсий проводили на ротационном вискозиметре «Реотест» при температуре 20 °C в широком диапазоне скоростей сдвига.

С целью получения жестких криогелей в исходный полимерный раствор вносили кварцевый песок. При приготовлении суспензии кварцевый песок методом капиллярной пропитки снизу

вверх насыщали водным раствором ПВС, концентрация которого составляла 50 кг/м³.

Для формирования криогелей водный раствор ПВС, а также суспензию или эмульсию помещали в цилиндрические ячейки и замораживали в морозильной камере при температуре минус 20 °С в течение 20 ч, затем размораживали в течение 4-х ч при температуре 20 °С.

Упругие свойства криогелей оценивали модулем упругости и величиной времени релаксации⁸. Для измерения упругих свойств криогелей использовали установку, функционирующую на основе реологической модели Максвелла, упрощенная схема которой приведена на рис. 1.

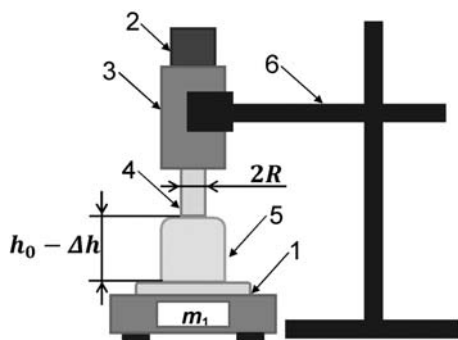


Рис. 1. Установка для измерения модуля упругости, сконструированная на основе модели Максвелла: 1 – чашка весов; 2 – головка микрометра; 3 – микрометр; 4 – шток микрометра; 5 – образец криогеля; 6 – штатив с лапкой

Для проведения эксперимента исследуемый образец криогеля высотой (h_0) ставили на центр чашки весов и обнуляли их показания. Затем подводили микрометр перпендикулярно к центру образца, вращением головки микрометра, следя за показаниями весов, опускали шток на поверхность образца и быстро задавали деформацию (γ_1) сформированным эластичным образцам криогелей. После контакта штока с поверхностью образца происходила его деформация сжатия до величины (h_1) после чего фиксировались показания весов (m_1), т.е. измерялось и рассчитывалось первое напряжение (τ_1), мгновенно возникающее в материале в начальный момент времени. Зная начальную высоту образца (h_0), а также высоту деформированного образца (h) и измеренное напряжение (τ), по формуле Гука рассчитывали мгновенный модуль упругости G (Па) криогеля, т.е.

$$G = \frac{\tau}{\gamma},$$

где $\tau = \frac{mg}{s}$ – напряжение, возникающее в образце при заданной величине относительной деформации, Па;
 g – ускорение свободного падения, м/с²;
 $s = \pi r^2$ – площадь торцевой поверхности штока микрометра, имеющего радиус r , м².

При фиксированной деформации $\gamma = \frac{\Delta h}{h_0} = \text{const}$ напряжение в образце меняется (уменьшается) по закону Максвелла

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{-t}{\theta}\right),$$

где τ_0 – начальное напряжение в образце, Н/м²;
 t – время эксперимента, с;
 θ – время релаксации, с.

После логарифмирования уравнения Максвелла и некоторых алгебраических преобразований получали выражение

$$\ln \frac{\tau_0}{\tau} = \left(\frac{1}{\theta}\right) \cdot t.$$

Результаты экспериментов представляли в виде графика зависимости $\ln \frac{\tau_0}{\tau}$ от времени (t), по которому время релаксации (θ) данного образца определяли как величину, обратную тангенсу угла наклона прямой⁹.

Степень гидрофобности двухкомпонентных криогелей (вода–поливиниловый спирт) и криогелей, сформированных из суспензии и эмульсии, оценивали по изменению площади смачиваемой поверхности методом компьютерного видеосканирования с помощью микроскопа *Axiostar* (фирмы *Karl Zeiss*, Германия). На поверхности криогеля наносили каплю воды или нефти и регистрировали через микроскоп поведение капель (изменение размера капель). С помощью компьютерной программы обработки изображения определяли площадь, которую занимала капля воды или нефти в начальный момент времени и через 120 с.

Температуру плавления криогелей определяли методом «падающего шарика», описанного в работе¹⁰.

Теплоизоляционные свойства криогелей оценивали по величине коэффициента теплопроводности (λ) на установке с основным рабочим узлом из двух стальных коаксиальных цилиндров, в зазор между которыми помещена исследуемая среда¹¹.

Результаты и их обсуждение

Вязкие свойства среды являются следствием межмолекулярного взаимодействия, которое препятствует не только течению жидкостей, но также затрудняет и механическое диспергирование гидрофобной фазы. Поэтому для получения высокодисперсных и устойчивых эмульсий необходимо контролировать их реологические свойства, оказывающие существенное влияние на конечные продукты после проведения криоструктурирования.

На рис. 2 представлены результаты исследований вязкости двухкомпонентного раствора и коллоидных систем, проведенных на ротационном вискозиметре. Кривая (1) свидетельствует о неньютоновском характере концентрированного раствора ПВС.

Из рис. 2 следует также, что введение и диспергирование жидких гидрофобных наполнителей в водный раствор ПВС сопровождается не только увеличением вязкости системы, но и заметным проявлением неньютоновских свойств у прямых эмульсий.

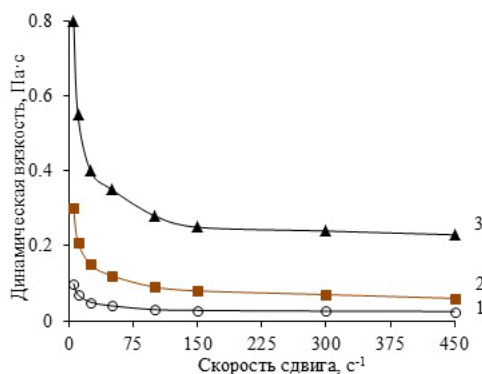


Рис. 2. Зависимость динамической вязкости от скорости сдвига при $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$: 1 – двухкомпонентный водный раствор ПВС (50 кг/м^3); 2 – эмульсия, состоящая из минерального масла (200 кг/м^3) в водном растворе ПВС (50 кг/м^3); 3 – эмульсия, состоящая из нефти (200 кг/м^3) в водном растворе ПВС (50 кг/м^3)

Упругие свойства сформированных криогелей оценивали по значениям модуля упругости и времени релаксации.

На рис. 3 представлена зависимость модуля упругости криогелей различного состава от концентрации ПВС.

Как видно из рис. 3, криогели, полученные из эмульсий, имеют большие значения модуля упругости, чем двухкомпонентные системы ПВС– вода.

На рис. 4 представлена зависимость времени релаксации криогелей от концентрации наполнителей, свидетельствующая о том, что с увеличением

концентрации добавленных веществ время релаксации увеличивается.

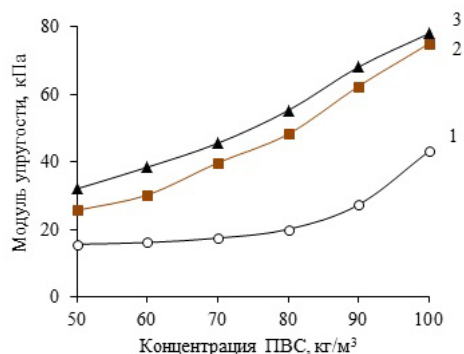


Рис. 3. Зависимость модуля упругости криогелей от концентрации ПВС: 1 – криогель, полученный из двухкомпонентного раствора ПВС (50 кг/м^3) в воде; 2 – криогель, состоящий из минерального масла (200 кг/м^3) в матрице ПВС (50 кг/м^3); 3 – криогель, состоящий из нефти (200 кг/м^3) в матрице ПВС (50 кг/м^3)

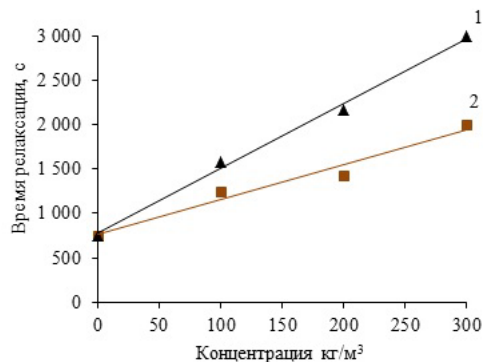


Рис. 4. Зависимость времени релаксации криогелей ($C_{\text{ПВС}} = 50\text{ кг/м}^3$) от концентрации дополнительно введенных наполнителей: 1 – нефть; 2 – минеральное масло

Кроме упругих свойств наполненных криогелей, другой их важной характеристикой является способность полимерной матрицы удерживать во внутреннем объеме включенные вещества. Следствием диффузионного процесса выхода на поверхность включенных ингредиентов является изменение смачиваемости поверхности криогеля водой и углеводородными жидкостями.

Анализируя поведение капель полярной (вода) и неполярной (нефть) жидкостей на поверхности криогелей различного состава (рис. 5, 6), образцы можно разбить на две условные группы: гидрофильные криогели, имеющие сродство к воде (рис. 5, кривые 1, 2) и гидрофобные криогели, имеющие сродство к нефти (рис. 6, кривые 3–6).

Свойства криогелей

Состав, кг/м ³	Модуль упругости, кПа	Коэффициент теплопроводности, Вт/К·м	Температура плавления, °С
Вода	-	0.62	0
ПВС 50 Вода 950	15	0.34	70
ПВС (водный раствор 5%) 50 Песок	240	0.36	70
ПВС (водный раствор 5%) 800 Минеральное масло 200	25	0.30	68
ПВС (водный раствор 5%) 50 Песок Минеральное масло	150	0.32	68
ПВС (водный раствор 5%) 800 Нефть 200	32	0.33	68
ПВС (водный раствор 5%) 50 Песок Нефть	180	0.35	68

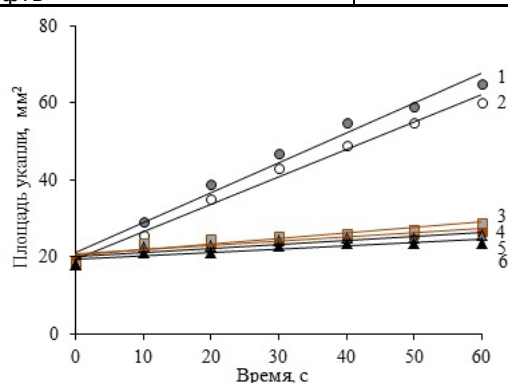


Рис. 5. Изменение площади капли воды на поверхности криогелей ($C_{\text{ПВС}} = 50 \text{ кг/м}^3$), имеющих разные наполнители, с течением времени: 1 – криогель, содержащий воду, ПВС и песок; 2 – криогель на основе только водного раствора ПВС; 3 – криогель, содержащий воду, ПВС, песок и минеральное масло; 4 – криогель, содержащий воду, ПВС и минеральное масло; 5 – криогель, содержащий воду, ПВС, песок и нефть; 6 – криогель, содержащий воду, ПВС и нефть

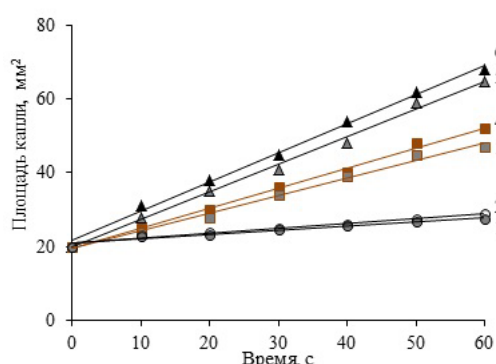


Рис. 6. Изменение площади капли нефти на поверхности криогелей ($C_{\text{ПВС}} = 50 \text{ кг/м}^3$), имеющих разные наполнители, с течением времени: 1 – криогель, содержащий воду, ПВС и песок; 2 – криогель на основе только водного раствора ПВС; 3 – криогель, содержащий воду, ПВС, песок и минеральное масло; 4 – криогель, содержащий воду, ПВС и минеральное масло; 5 – криогель, содержащий воду, ПВС, песок и нефть; 6 – криогель, содержащий воду, ПВС и нефть

В табл. 2 представлены физические свойства исследуемых криогелей.

Анализ данных табл. 2 свидетельствует о том, что введение твердых частиц песка в полимерную матрицу криогеля многократно повышает его упругость. Даже в присутствии гидрофобизированного наполнителя (песка, предварительно обработанного минеральным маслом или нефтью) упругость таких образцов существенно превосходит упругость простых двухкомпонентных криогелей. Теплофизические свойства наполненных криогелей незначительно отличаются от свойств двухкомпонентных криогелей.

Таким образом, криоструктурирование прямых эмульсий, состоящих из водного раствора поливинилового спирта и углеводородных жидкостей (нефть и нефтепродукты), позволяет получить криогели с повышенной упругостью и гидрофобностью по сравнению с ненаполненными простыми двухкомпонентными криогелями. Криогели с гидрофобными свойствами могут быть рекомендованы для практического применения в качестве водонепроницаемых экранов при обустройстве нефтегазовых месторождений.

Введение в двухкомпонентные криогели на начальной стадии их формирования сыпучих мелкодисперсных материалов позволяет получить жесткие образцы, которые могут быть использованы в качестве конструкционного материала в нефтепромысловом деле строительной индустрии и для укрепления грунта.

Литература

1. Горелик Я.Б., Солдатов П.В., Селезнев А.А. Инженерно-геокриологические условия ямбургского газоконденсатного месторождения и динамика состояния кустовых площадок эксплуатационных скважин // Криосфера Земли. – 2015. – Т.19, №1. – С.58-69.
2. Патент РФ №2088727. Способ термического укрепления грунта / Бабин Л.А., Спектор Ю.И., Денисов О.Л., Смирнов Ю.Ю., Егоров Ю.М. // 1997.
3. Патент РФ №2124608. Способ электроосмотического закрепления грунта вокруг фундаментов опор технологического оборудования / Алексеев П.В., Иоссель Ю.Я., Казаров Г.С., Липатов В.В., Носков К.А. // 1999.
4. Altunina L. K., Kuvshinov V. A., Dolgikh S. N. Cryogels – promising material for underground works in permafrost // *Advances in the Geological Storage of Carbon Dioxide*. – 2006. – V.65. – Pp.103-110.
5. Лозинский В.И. Криотропное гелеобразование растворов поливинилового спирта // *Успехи химии*. – 1998. – Т.67, №7. – С.641-655.
6. Lozinsky V.I. Cryostructuring of polymeric systems. 55. Retrospective view on the more than 40 years of studies performed in the A.N.Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds with respect of the cryostructuring processes in polymeric systems // *Gels*. – 2020. – V.6, №3. – Pp.1-59.
7. Казакова Л. П., Крейн С. Э. Физико-химические основы производства нефтяных масел. – М.: Химия, 1978. – 320 с.
8. Фуфаева М.С., Кашлач Е. С., Манжай В.Н., Алтунина Л.К. Новый критерий для оценки реологических свойств вязкоупругих криогелей // *Химия в интересах устойчивого развития*. – 2020. – Т.28, №3. – С.315-320.
9. Малкин А. Я. Основы реологии. – СПб.: Издательство «Профессия», 2018. – 336 с.
10. Лозинский В.И., Сахно Н.Г., Дамшкalin Л.Г., Бакеева И.В., Зубов В.П., Курочкин И.Н., Курочкин И.И. Изучение криоструктурирования полимерных систем. 31. Влияние добавок хлоридов щелочных металлов на физико-химические свойства и морфологию криогелей поливинилового спирта // *Коллоидный журнал*. – 2011. – Т.73, №2. – С.225-234.
11. Касаткин А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. – М.: Химия, 1971. – 784 с.

References

1. Gorelik Ya.B., Soldatov P.V., Seleznev A.A. *Inzhenerno-geokriologicheskie usloviya yamburgskogo gazokondensatnogo mestorozhdeniya i dinamika sostoyaniya kustovykh ploshchadok ekspluatatsionnykh skvazhin* [Engineering and geocryological conditions of the Yamburg gas condensate field and dynamics of the state of well pads of production wells]. *Kriosfera Zemli* [Earth's cryosphere], 2015, vol.19, no.1, pp.58-69.
2. Babin L.A., Spektor Yu.I., Denisov O.L., Smirnov Yu.Yu., Egorov Yu.M. *Sposob termicheskogo ukrepleniya grunta* [Method of thermal consolidation of ground]. Patent RF no.2088727, 1997.
3. Alekseev P.V., Iossel' Yu.Ya., Kazarov G.S., Lipatov V.V., Noskov K.A. *Method of thermal consolidation of ground* [Method for electroosmotic fixation of soil around the foundations of process equipment supports]. Patent RF no.2124608, 1999.
4. Altunina L.K., Kuvshinov V.A., Dolgikh S.N. [Cryogels – promising material for underground works in permafrost]. *Advances in the Geological Storage of Carbon Dioxide*, 2006, vol.65, pp.103-110.
5. Lozinskij V.I. [Cryotropic gelation of polyvinyl alcohol solutions]. *Russian Chemical Reviews*, 1998, vol.67, is.7, pp.573-586.
6. Lozinsky V.I. [Cryostructuring of polymeric systems. 55. Retrospective view on the more than 40 years of studies performed in the A.N.Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds with respect of the cryostructuring processes in polymeric systems] *Gels*, 2020, vol.6, no.3, pp.1-59.
7. Kazakova L. P., Kreyn S. Ye. *Fiziko-khimicheskie osnovy proizvodstva neftyanykh masel* [Physical and chemical bases for the production of petroleum oils]. Moscow, Khimiya Publ., 1978, 320 p.
8. Fufaeva M.S., Kashlach E. S., Manzhay V.N., Altunina L.K. *Novyi kriteriy dlya otsenki reologicheskikh svoystv vyazkouprugikh kriogeley* [A new criterion for the evaluation of the rheological properties of viscoelastic cryogels]. *Khimiya v interesakh ustoychivogo razvitiya* [Chemistry for Sustainable Development], 2020, vol.28, no.3, pp.315-320.
9. Malkin A. Ya. *Osnovy reologii* [Fundamentals of rheology]. Saint Petersburg, Professiya Publ., 2018, 336 p.
10. Lozinsky V.I., Damshkaln L.G., Sakhno N.G., Bakeeva I.V., Zubov V.P., Kurochkin I.N., Kurochkin I.I. I.I. [Study of Cryostructuring of Polymer Systems: 31. Effect of Additives of Alkali Metal Chlorides on Physicochemical Properties and Morphology of Poly(Vinyl Alcohol) Cryogels]. *Colloid Journal*, 2011, vol.73, no.2, pp.234-243.
11. Kasatkin A.G. *Osnovnye protsessy i apparaty khimicheskoy tekhnologii* [Basic processes and apparatuses of chemical technology]. Moscow, Khimiya Publ., 1971, 784 p.

А. В. Лещик (вед. инж.), А. Ю. Рябов (к.х.н., с.н.с.), Т. В. Петренко (к.х.н., с.н.с.),
А. Н. Очередыко (к.х.н., с.н.с.), Н. В. Сизова (к.х.н., с.н.с.), С. В. Кудряшов (д.х.н., в.н.с.)

СОСТАВ И АНТИОКСИДАНТНЫЕ СВОЙСТВА ПРОДУКТОВ ОКИСЛЕНИЯ БЕНЗОЛА ВОЗДУХОМ В БАРЬЕРНОМ РАЗРЯДЕ

*Институт химии нефти Сибирского отделения Российской Академии наук,
лаборатория физико-химических методов исследования
634021, г. Томск, пр. Академический, 4; e-mail: ms.leshzchik7@gmail.com*

A. V. Leshchik, A. Yu. Ryabov, T. V. Petrenko, A. N. Ochered'ko, N. V. Sizova, S. V. Kudryashov

COMPOSITION AND ANTIOXIDANT PROPERTIES OF PRODUCTS OF BENZENE OXIDATION BY AIR IN A BARRIER DISCHARGE

*Institute of Petroleum Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences
4, Prospekt Akademicheskii Str., 634021, Tomsk, Russia; e-mail: ms.leshzchik7@gmail.com*

Рассмотрены состав и антиоксидантные свойства продуктов окисления бензола воздухом в барьерном разряде. Образуются растворимые в бензоле и твердые продукты реакции. Основным продуктом является фенол (77.3% мас.) и двухатомные фенолы, в основном гидрохинон, пирокатехин и резорцин (в сумме не более 4% мас.). Твердые продукты окисления бензола (до 13% мас.) проявляют высокую антиоксидантную активность, которую оценивали по модельной реакции окисления кумола. Скорость окисления кумола составила $5.8 \cdot 10^{-6}$ моль/л·с, концентрация ингибирующих центров (4.9 моль/кг) сравнима с некоторыми промышленными антиоксидантами.

Ключевые слова: антиоксидантные свойства; барьерный разряд; ингибитор окисления; микрокалориметрия; окисление бензола; плазмохимия.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования РФ, проект FWRN-2021-0003.

Ранее была показана принципиальная возможность прямого окисления бензола чистым кислородом и кислородом воздуха в барьерном разряде^{1,2}. Метод позволяет получать в плазме барьерного разряда фенол и двухатомные фенолы.

The article considers the composition and antioxidant properties of the products of benzene oxidation by air in a barrier discharge. Benzene-soluble and solid reaction products are formed. The main product is phenol (77.3% wt.), and dihydric phenols, mainly hydroquinone, pyrocatechol, and resorcinol (no more than 4% wt. in total). Solid products of benzene oxidation (up to 13% wt.) exhibit high antioxidant activity, which was evaluated by the model reaction of cumene oxidation. The rate of cumene oxidation was $5.8 \cdot 10^{-6}$ mol/l·s, the concentration of inhibitory centers was 4.9 mol/kg, comparable with some industrial antioxidants.

Key words: antioxidant activity; barrier discharge; benzene oxidation; oxidation inhibitor; microcalorimetry; plasma chemistry.

The work was carried out within the framework of the state task of the Institute of Petroleum Chemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, funded by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation, project FWRN-2021-0003.

Известно, что фенольные соединения являются наиболее распространенными антиоксидантами. Синтетические антиоксиданты хорошо рекомендовали себя для практического использования в нефтехимии и применяются для улучшения качества топлива, полимерных материалов, битумов^{3,4}.

Дата поступления 17.11.22

В настоящей работе рассмотрены состав и антиоксидантные свойства продуктов окисления бензола воздухом в барьерном разряде с целью расширения потенциальной области практического применения плазмохимических процессов для нефтехимического и органического синтеза.

Материалы и методы исследования

Эксперименты проводили на установке, детально описанной в работе ². Амплитуда высоковольтных импульсов напряжения составила ~10 кВ, частота повторений импульсов 400 Гц, активная мощность разряда ~1.5 Вт, время контакта парогазовой смеси с разрядной зоной реактора 10.5 с. Температура стенок реактора поддерживалась ~20 °С. Объемный расход воздуха составлял 60 мл/мин, бензола – 0.3 мл/мин.

Растворенные в бензоле продукты исследованы методом газовой хроматографии. Для исследования твердых продуктов (далее осадок) использовались оптические методы и элементный анализ. УФ-спектры регистрировали на UV/VIS-спектрофотометре UVIKON 943 (Kontron Instruments, Италия). Прибор имеет программное обеспечение, позволяющее получать производные (первого и второго порядка) спектра на основе метода полиномиального дифференцирования по Савицкому-Голею. ИК-спектры снимали при 400–4000 см⁻¹ на спектрофотометре NICOLET 5700 (Thermo Electron Corporation, USA). Элементный анализ выполнили на приборе Vario EL Cube (Elementar, Германия). Поверхность и размеры осадка исследованы с применением сканирующего электронного микроскопа Quanta 200 3D (США).

Антиоксидантную активность исследовали с помощью дифференциального высокочувствительного микрокалориметра МКПД-2, созданного в ИХН СО РАН ⁵, на модельной реакции окисления кумола (кислород, T = 60 °С, скорость иницирования $w_i = 6.8 \cdot 10^{-8}$ моль/л·с). В качестве инициатора использовали азо-бис-изобутиронитрил (АИБН).

Результаты и их обсуждение

Состав растворенных в бензоле продуктов реакции приведен в табл. 1.

Таблица 1

Состав растворенных в бензоле продуктов реакции ²

Продукты	Содержание, % мас.
Фенол	77.3
Двухатомные фенолы:	
Гидрохинон	В сумме не более 4
Пирокатехин	
Другие	19.3

Основным продуктом окисления является фенол (до 77.3% мас.). содержание двухатомных фенолов гидрохинона и пирокатехина не превышает 4% мас. Также были обнаружены *o*-гидроксифенил, бифенил, и другие неидентифицированные соединения с низкой интенсивностью хроматографических пиков (19.3% мас.).

С течением времени в реакционной смеси происходило выпадение осадка, количество которого не превышало 13% мас. от общей массы продукта реакции. Осадок представляет собой сферические частицы (рис. 1) диаметром 1–5 мкм, и имеет сложную структуру.

Можно отметить, что осадок плохо растворяется в этиловом спирте и ацетоне, и полностью растворяется только в диметилформамиде (ДМФА) и в щелочном растворе. Элементный состав осадка приведен в табл. 2.

Таблица 2

Результаты элементного анализа

Среда	C, % мас.	H, % мас.	N, % мас.	O, % мас.
Воздух	61.21	4.83	2.17	31.70

Как видно из табл. 2, в состав полученного осадка входят в основном кислородсодержащие соединения и в незначительном количестве азотсодержащие. Для более тщательного исследования были сняты ИК-спектры, и использован метод второй производной УФ-спектров, позволяю-

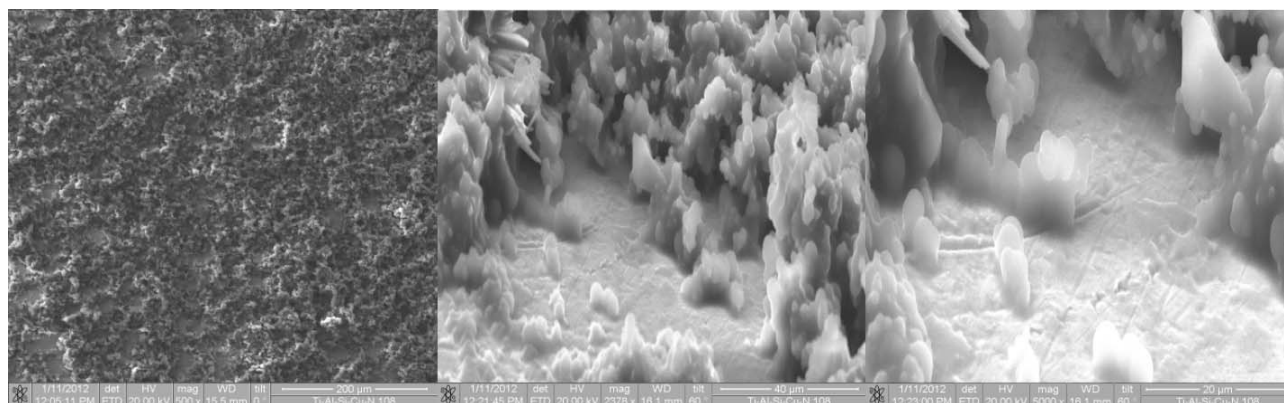


Рис. 1. Структура осадка. Сканирующий электронный микроскоп

ций разрешить сильно перекрывающиеся спектральные линии ⁶.

На основании анализа ИК-спектра осадка (рис. 2), а также графического изображения второй производной УФ-спектра (рис. 3, 4) и учитывая растворимость соединений, можно предположить, что осадок содержит резорцин, фенохинон, гидрохинон, бензохинон, либо олигомеры гидрохинона и бензохинона.

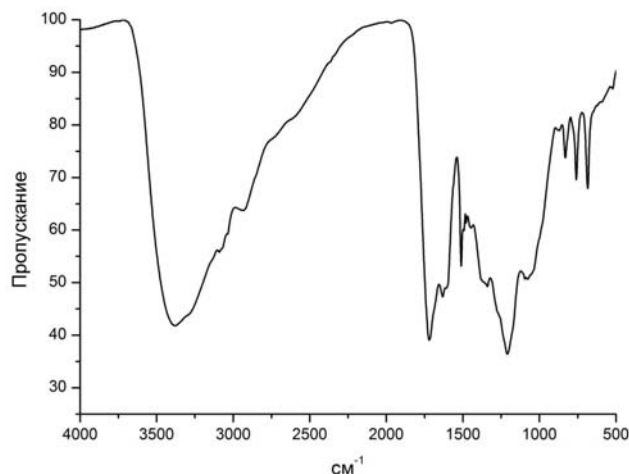


Рис. 2. ИК-спектр осадка

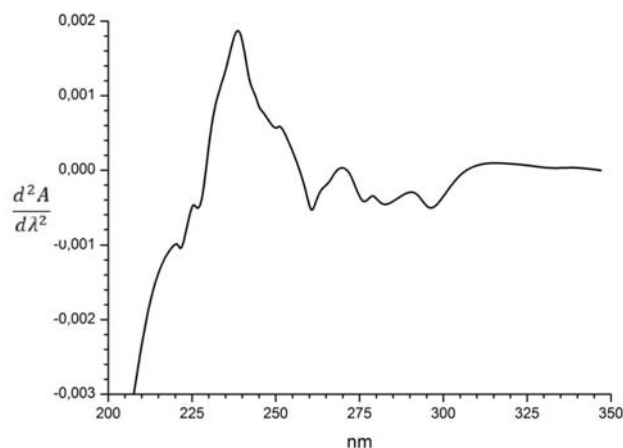


Рис. 3. Графическое изображение второй производной УФ-спектра осадка, растворенного в этаноле

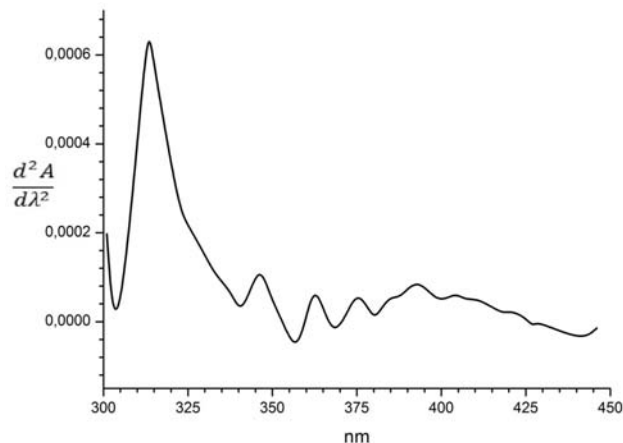


Рис. 4. Графическое изображение второй производной УФ-спектра осадка, растворенного в ДМФА

Это можно объяснить следующим: гидрохинон и резорцин плохо растворимы в бензоле, фенохинон также не растворяется в бензоле и имеет красноватую окраску. Фенохинон – это комплекс, состоящий из одной молекулы бензохинона и двух молекул фенола. При растворении в спирте возможна его диссоциация на фенол и бензохинон. В нашем случае бензохинон может образоваться при дальнейшем окислении гидрохинона.

О присутствии фенохинона могут свидетельствовать полосы в ИК-спектрах осадка (рис. 2), которые характерны для фенола и бензохинона ($1209, 1600, 3400 \text{ см}^{-1}$ и $1714-1720, 3260 \text{ см}^{-1}$ соответственно), а также наличие полос поглощения в УФ-спектре в области 248 и 270 нм. Полосу в области $1720-1730 \text{ см}^{-1}$ можно отнести к валентным колебаниям связи $\text{C}=\text{O}$ концевых звеньев молекул полигидрохинона. Наиболее интенсивная полоса в спектре 1200 см^{-1} может принадлежать валентным колебаниям $\text{C}-\text{OH}$ связи олигомера. Уширение полосы в области 1600 см^{-1} , относящейся к валентным колебаниям связи $\text{C}-\text{C}$ сопряженных ароматических колец, зависит от роста количества ароматических колец, включенных в цепь сопряжения. Наличие полос поглощения в области 295, 325, 357 нм (рис. 4) в УФ-спектре осадка, снятом в ДМФА, также может свидетельствовать в пользу предположения о содержании в осадке полигидрохинона. В случае образования полигидрохинона с большим молекулярным весом, возможно появление полос выше 357 нм. Полосы поглощения в области 276.282 и 296 нм в УФ-спектре (рис. 3) могут свидетельствовать о присутствии в осадке резорцина и гидрохинона.

По результатам элементного анализа (табл. 2) в состав осадка, помимо вышеперечисленных соединений, могут в незначительном количестве входить соединения, содержащие азот. Однако пока не удалось точно их идентифицировать.

Фенольные соединения в составе полученных продуктов указывают на вероятную антиоксидантную активность и возможность использования их в качестве ингибиторов ⁷. Микрокалориметрический метод позволяет определять эффективность различных ингибиторов в модельных реакциях окисления органических соединений, например, кумола. В качестве ингибиторов использовали как растворимые в бензоле продукты, так и осадок. Однако продукты, не растворимые в бензоле, не обладали антиоксидантной активностью. Кривые тепловыделения модельной реакции окисления кумола (а) и в присутствии осадка (б) представлены на рис. 5.

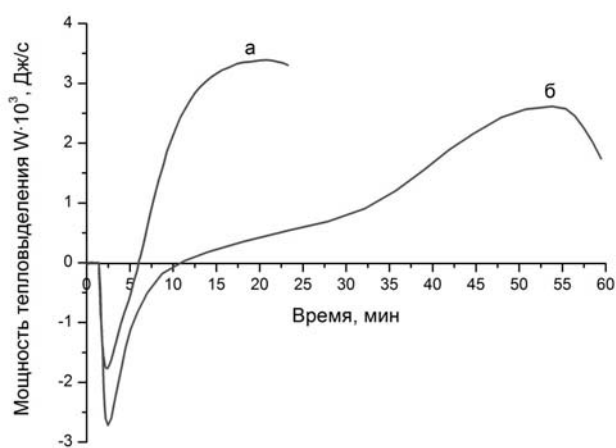


Рис. 5. Кинетические кривые тепловыделения модельной реакции окисления кумола: а – без добавления осадка; б – в присутствии осадка

В начале измерений наблюдается эндотермический эффект растворения инициатора, после которого кривая регистрирует тепловыделение реакции окисления. В присутствии осадка (кривая б) реакция окисления кумола имеет выраженный период индукции, в течение которого реакция замедляется. По окончании периода индукции τ концентрация ингибитора становится равной нулю, после чего скорость окисления реакции увеличивается.

Скорость окисления w_{ok} (моль/л·с) жидкофазной реакции описывается уравнением ⁸:

$$w_{ok} = \frac{W}{\Delta H \cdot V} \quad (1)$$

где W – мощность тепловыделения модельной реакции окисления кумола (рис. 5);

ΔH – энтальпия процесса окисления (равна 111 кДж/моль);

V – объем реакционной смеси (в данном эксперименте 4 мл).

Как видно из рис. 5, мощность тепловыделения модельной реакции окисления кумола без до-

бавления осадка (кривая а) составляет $3.4 \cdot 10^{-3}$ Дж/с, а в присутствии исследуемого объекта $2.3 \cdot 10^{-3}$ Дж/с (кривая б).

Расчетная скорость окисления кумола в присутствии осадка составила $5.8 \cdot 10^{-6}$ моль/л·с, что на 25% меньше скорости окисления кумола для холостого опыта ($8.1 \cdot 10^{-6}$ моль/л·с).

Период индукции τ рассчитан по методике, подробно рассмотренной в работах ^{9, 10}. Период индукции τ с добавлением осадка составил 35 мин.

Зная величину периода индукции τ (с) и скорость инициирования, можно рассчитать исходную концентрацию антиоксиданта $[InH]_0$ в смеси (моль/л) по формуле:

$$f \cdot n \cdot [InH]_0 = \tau \cdot w_i, \quad (2)$$

где n – количество функциональных ингибирующих групп в молекуле ингибитора (для фенола = 1);

f – коэффициент ингибирования, равный числу обрываемых одной ингибирующей группой цепей, вступившей в реакцию (для фенола = 2);

w_i – скорость инициирования модельной реакции окисления ($6.8 \cdot 10^{-8}$ моль/л·с) ^{11–13}.

Исходная концентрация осадка в кумоле 0.0153 г/л. Как показали расчеты, концентрация антиоксиданта в осадке равна 4.9 моль/кг. Для сравнения, концентрация известного фенольного антиоксиданта ионола составляет ~8.3 моль/кг.

В дальнейшем при подборе оптимальных условий плазмохимической обработки бензола можно попытаться увеличить антиоксидантную активность получаемых продуктов ^{14–16}.

Таким образом, метод окисления бензола воздухом в барьерном разряде позволяет рассматривать его в качестве способа получения не только фенола и двухатомных фенолов, но и соединений, перспективных для применения в соответствующих областях промышленности и проявляющих антиоксидантную активность.

Литература

1. Кудряшов С. В., Рябов А. Ю., Сироткина Е. Е., Щеголева Г. С. Окисление углеводородов в реакторе с барьерным разрядом // *Химия высоких энергий*. – 2000. – Т.34, №2. – С.145-148.
2. Очередыко А. Н., Кудряшов С. В., Рябов А. Ю., Лещик А. В. Прямое окисление бензола в фенол в реакторе с барьерным разрядом // *Химия высоких энергий*. – 2022. – Т.56, №4. – С.300-304.
3. Горбунов Б. Н., Гурвич Я. А., Маслова И. П. *Химия и технология стабилизаторов полимерных материалов*. – М.: Химия, 1981. – 368 с.
4. Анисимов И. Г., Бадыштова К. М., Бнатов С. А. и др. *Топлива, смазочные материалы, технические жид-*

References

1. Kudryashov S.V., Shchegoleva G.S., Sirotkina E.E., Ryabov A.Yu. [Oxidation of Hydrocarbons in a Barrier Discharge Reactor]. *High Energy Chemistry*, 2000, vol.34, no.2, pp.112-115.
2. Ocheredko A. N., Kudryashov S. V., Ryabov A. Yu., and Leshchik A. V. [Direct Oxidation of Benzene to Phenol in a Dielectric-Barrier Discharge Reactor]. *High Energy Chemistry*, 2022, vol.56, no.4, pp.284-288.
3. Gorbunov B. N., Gurvich Ya. A., Maslova I. P. *Khimiya i tekhnologiya stabilizatorov polimernykh materialov* [Chemistry and technology of stabilizers of polymeric materials]. Moscow, Khimiya Publ., 1981, 368 p.
4. Anisimov I. G., Badyshtova K. M., Bnatov S. A. et al. *Topliva, smazochnyye materialy, tekhnicheskiye zhidkosti*.

- кости. Ассортимент и применение / Под ред. В.М.Школьников. – М.: Техинформ, 1999. – 596 с.
5. А.с. №1437696 СССР. Дифференциальный микрокалориметр / Великов А. А., Вичутинский А. А. // Б. И. – 1988. – №42.
6. Перфильев В. А., Мищенко В. Т., Полуэктов Н. С. Использование производной спектроскопии для изучения и анализа веществ в растворах сложного состава // Журнал аналитической химии. – 1985. – Т.40, №8, pp.1349-1363.
7. Самович С. Н., Куриленко А. А., Едимечева И. П., Шадыро О. И. Влияние бензохинонов на свободно-радикальные процессы окисления различных органических субстратов // Молекулярные, мембранные и клеточные основы функционирования биосистем: матер. Междунар. науч. конф. Ч. 1. – Минск: Изд. центр БГУ, 2016. – С.169-172.
8. Якупова Л. Р., Иванова А. В., Сафиуллин Р. Л., Гимадиева А. Р., Чернышенко Ю. Н., Мустафин А. Г., Абдрахманов И. Б. Ингибирующее влияние производных 6-метилурацила на свободно-радикальное окисление 1,4-диоксана // Известия АН. Сер. Хим. – 2010. – №3. – С.507-511.
9. Великов А. А., Сизова Н. В. Определение констант скоростей вторичного ингибирования жидкофазных радикальных реакций смолисто-асфальтовыми веществами // Нефтехимия. – 2002. – Т.42, №1. – С.55-60.
10. Эмануэль Н. М., Денисов Е. Т., Майзус З. К. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. – М.: Наука, 1965. – 375 с.
11. Denisov E. T., Afanas'ev I. B. Oxidation and Antioxidants in Organic Chemistry and Biology. – Boca Rato: CRC Press, 2005. – 982 p.
12. Великов А. А., Карпицкий В. И., Сизова Н. В., Метод калориметрии в жидкофазном окислении углеводородов // Кинетика и катализ. – 1988. – Т.29, №2. – С.321-325.
13. Якупова Л. Р., Насибуллина Р. А., Гимадиева А. Р., Сафиуллин Р. Л. Влияние янтарной кислоты на антирадикальные свойства 5-гидрокси-6-метилурацила // Кинетика и катализ. – 2019. – Т.60, №6. – С.763-769.
14. Фенольные соединения: свойства, активность, инновации: сборник научных статей по материалам X Международного симпозиума «Фенольные соединения: фундаментальные и прикладные аспекты». – М.: ИФР РАН, 2018. – 625 с.
15. Крысин А.П., Фадеева В.П. Никуличева О.Н. Нefeldов А.А. Решение алгоритма: фенольные антиоксиданты – путь к улучшению механических свойств полимерных материалов // Химия в интересах устойчивого развития. – 2018. – Т.26, №2. – С.149-155.
16. Смирнова А. И., Осовская И. И. Функциональные материалы в производстве пластмасс: Антиоксиданты. – СПб.: ГТУРП, 2015. – 31 с.
- Assortiment i primeneniye [Fuels, lubricants, technical fluids. Assortment and application]. Ed. Shkolnikov V.M. Moscow, Tekhinform Publ., 1999, 596 p.
5. Velikov A. A., Vichutinsky A. A. *Differentsial'nyy mikrokalorimetr* [Differential microcalorimeter]. Author's certificate of the USSR no.1437696, 1988.
6. Perfil'ev V. A., Mishchenko V. T., Poluektov N. S. *Ispol'zovaniye proizvodnoy spektroskopii dlya izucheniya i analiza veshchestv v rastvorakh slozhnogo sostava* [Use of derivative spectroscopy for the study and analysis of substances in solutions of complex composition]. *Zhurnal analiticheskoy khimii* [Journal of Analytical Chemistry], 1985, vol.50, no.8, pp.1349-1363.
7. Samovich S. N., Kurylenko A. A., Edimecheva I. P., Shadyro O. I. *Vliyaniye benzokhinonov na svobodnoradikal'nyye protsessy okisleniya razlichnykh organicheskikh substratov* [Influence of benzoquinones on free radical processes of oxidation of various organic substrates]. *Molekulyarnyye, membrannyye i kletochnyye osnovy funktsionirovaniya biosistem: mater. Mezhdunar. nauch. konf.* [Molecular, membrane and cellular bases of functioning of biosystems: Proc. of the Int. sci. conf.]. Part 1. Minsk, BSU Publ., 2016, pp.169-172.
8. Yakupova L.R., Ivanova A.V., Safiullin R.L., Gimadiev A.R., Chernyshenko Yu.N., Mustafin A.G., Abdrakhmanov I.B. [Inhibiting Effect of 6-Methyluracil Derivatives on the Free-Radical Oxidation of 1,4-Dioxane]. *Russian Chemical Bulletin*, 2010, vol.59, no.3, pp.517-521.
9. Velikov A.A., Sizova N.V. [Determination of Rate Constants for Secondary Inhibition of Liquid-Phase Radical Reactions by Resin-Asphaltene Materials]. *Petroleum Chemistry*, 2002, vol.42, no.1, pp.51-56.
10. Emanuel N. M., Denisov E. T., Mayzus Z. K. *Tsepnyye reaktsii okisleniya uglevodorodov v zhidkoy faze* [Chain reactions of hydrocarbon oxidation in liquid phase]. Moscow, Nauka Publ., 1965, 375 p.
11. Denisov E. T., Afanas'ev I. B. [Oxidation and Antioxidants in Organic Chemistry and Biology]. Boca Rato, CRC Press, 2005, 982 p.
12. Velikov A. A., Karpitsky V. I., Sizova N. V. [Method of calorimetry in liquid-phase oxidation of hydrocarbons]. *Kinetics and catalysis*, 1988, vol.29, no.2, pt.1, pp. 277-281.
13. Yakupova L.R., Nasibullina R.A., Gimadiev A.R., Safiullin R.L. [Effect of Succinic Acid on the Antiradical Properties of 5-Hydroxy-6-Methyluracil]. *Kinetics and Catalysis*, 2019, vol.60, no.6, pp.783-789.
14. *Fenol'nyye soyedineniya: svoystva, aktivnost', innovatsii: sbornik nauchnykh statey po materialam X Mezhdunarodnogo simpoziuma «Fenol'nyye soyedineniya: fundamental'nyye i prikladnyye aspekty»* [Phenolic compounds: properties, activity, innovations: Proc. of the X Int. Symposium «Phenolic compounds: fundamental and applied aspects»]. Moscow, IFR RAN Publ., 2018, 625 p.
15. Krysin A.P., Fadeeva V.P. Nikulichева O.N. Nefeldov A.A. *Resheniye algoritma: fenol'nyye antioksidanty – put' k uluchsheniyu mekhanicheskikh svoystv polimernykh materialov* [Algorithm solution: phenolic antioxidants - a way to improve the mechanical properties of polymeric materials]. *Khimiya v interesakh ustoychivogo razvitiya* [Chemistry for Sustainable Development], 2018, vol.26, no.2, pp.149-155.
16. Smirnova A. I., Osovskaya I. I. *Funktsional'nyye materialy v proizvodstve plastmass: Antioksidanty* [Functional materials in the production of plastics: Antioxidants]. St. Petersburg, GTURP Publ., 2015, 31 p.

Д. В. Федоров (м.н.с.)¹, Е. А. Ельчанинова (к.х.н., с.н.с.)¹,
О. В. Серебренникова (д.х.н., проф., зав.лаб.)¹, И. В. Русских (к.х.н., с.н.с.)¹,
П. Б. Кадычагов (к.х.н., с.н.с.)¹, М. Н. Немцев (асп.)²

ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА В НЕФТЕЗАГРЯЗНЕННЫХ И ФОНОВЫХ ПОЧВАХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ХМАО-ЮГРА

¹ Институт Химии нефти Сибирского отделения Российской Академии наук,
лаборатория природных превращений нефти
634055, г. Томск, Академический пр., 4; e-mail: denilletti@gmail.com

² Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, г. Томск, пр. Ленина, 30; e-mail: marknemtzev@yandex.ru

D. V. Fedorov¹, E. A. Elchaninova¹, O. V. Serebrennikova¹,
I. V. Russkikh¹, P. B. Kadychagov¹, M. N. Nemtsev²

SPECIFIC FEATURES OF ORGANIC MATTER DISTRIBUTION IN OIL POLLUTED AND BACKGROUND SOILS OF KHANTY-MANSI AUTONOMOUS OKRUG FIELDS

¹ Institute of Petroleum Chemistry of Siberian Branch of Russian Academy of Science
4, Akademicheskij Prospekt Str., 634055, Tomsk, Russia; e-mail: denilletti@gmail.com

² National Research Tomsk Polytechnic University
30, Prospekt Lenina Str., 634050, Tomsk, Russia; e-mail: marknemtzev@yandex.ru

На основе исследования нефтезагрязненных и фоновых почв Мамонтовского и Петелинского месторождений Ханты-Мансийского автономного округа (ХМАО-Югра) дана оценка содержания и состава загрязняющих органических соединений в зависимости от глубины просачивания и времени загрязнения. Загрязненные почвы отличаются высоким содержанием характерных для нефти низкомолекулярных *n*-алканов и циклогексанов, дибензотиофенов, алкилбензолов, нафталинов, фенантронов, присутствуют нефтяные насыщенные пентациклические гопаны и бициклические сесквитерпаны, в составе стеранов преобладают изомеры холестана. В фоновых почвах исследуемых территорий практически отсутствуют ароматические соединения, нет дибензотиофенов, нефтяных гопанов и сесквитерпанов, в составе *n*-алканов и циклогексанов преобладают высокомолекулярные гомологи.

Ключевые слова: Мамонтовское и Петелинское месторождения; нефтезагрязненные и фоновые почвы; органическое вещество.

In this work, oil-contaminated and background soils of the Mamontovsky and Petelinsky fields of the Khanty-Mansiysk Autonomous Okrug were studied and the content and composition of polluting organic compounds were assessed depending on the depth of seepage and the time of pollution. Contaminated soils are characterized by a high content of low molecular weight *n*-alkanes and cyclohexanes that are typical for oil, as well as dibenzothiophenes, alkylbenzenes, naphthalenes, and phenanthrenes; there are saturated pentacyclic hopanes and bicyclic sesquiterpanes; cholestane isomers predominate in the composition of steranes. In the background soils of the studied territories, aromatic compounds are almost absent, there are no dibenzothiophenes, petroleum hopanes, and sesquiterpanes; high-molecular homologues predominate in the composition of *n*-alkanes and cyclohexanes.

Key words: Mamontovskoe and Petelinskoe fields; oil-contaminated and background soils; organic matter.

Дата поступления 18.11.22

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

Рост нефтедобывающей и нефтеперерабатывающей промышленности неизбежно сопровождается разливами нефтепродуктов при добыче и транспортировке нефти, что негативно влияет на окружающую среду. По данным ¹, суммарная площадь нарушенных земель в стране в 2020 г. составила 459312.6 га.

Целью данной работы является оценка содержания и состава органических соединений в нефтезагрязненных (в зависимости от глубины залегания и времени загрязнения) и фоновых почвах на территориях Мамонтовского и Петелинского месторождений Ханты-Мансийского автономного округа (ХМАО-Югра).

Объекты и методы исследования

Объектами исследования явились территории Мамонтовского и Петелинского месторождений ХМАО, располагающиеся в центральной части Западно-Сибирской равнины, в Среднеобской низменности среднетаежной зоны. Мамонтовский лицензионный участок находится в Нефтеюганском районе ХМАО-Югры, к югу от г. Нефтеюганск. Общая площадь месторождения около 1000 км². Запасы нефти в залежах на глубине 1.0–2.5 км составляют 1.4 млрд т. Нефть Мамонтовского месторождения характеризуется следующими свойствами: удельный вес (плотность) 871–885 кг/м³; содержание серы 1.2–1.5 %, парафина – 2.9–3.8 %, смол – 7.6–9.1 %, асфальтенов – 2.2–3.1%; содержание нефтяного газа 41.5–60.5 м³/т².

Петелинское нефтегазовое месторождение площадью 74.23 км² расположено на территории Сургутского района ХМАО в 100 км к юго-западу от г. Нефтеюганск. Запасы нефти составляют 10.1 млн т. Нефть Петелинского месторождения характеризуется следующими свойствами: удельный вес (плотность) 871.6 кг/м³, содержание серы 1.03%, парафина – 3.46%, смол – 6.7%, асфальтенов – 2.95%; содержание нефтяного газа 43.14 м³/т².

Проведение полевых работ и пробоотбор при геоэкологических исследованиях осуществлялось с учетом природных условий территории. Исследования начинались с выбора наиболее характерных площадок, расположенных в зоне воздействия источника загрязнения и на участках, не подверженных антропогенным воздействиям. В связи с большой площадью и труднодоступнос-

The work was carried out within the framework of the state task of the Institute of Petroleum Chemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (project no.121031500046-7), funded by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation.

тью района работ (высокая степень заболоченности территории) геоэкологические исследования были выполнены с использованием наземного транспорта и пешеходных маршрутов. Особое внимание было уделено нарушенным вследствие аварийного разлива нефти территориям. С этой целью были обследованы нефтезагрязненные участки вблизи линий трубопроводов, производственных объектов месторождений.

На месторождениях ХМАО-Югры в 2020 г. были отобраны по три нефтезагрязненных пробы почвы с глубин 0–10, 10–30, 30–50 см (Мамонтовское – ММ(0–10), ММ(10–30), ММ(30–50) и Петелинское – ПМ(0–10), ПМ(10–30), ПМ(30–50), соответственно) и по 2 фоновых пробы почвы на разных расстояниях от границ разлива нефти: 130 и 210 м (Мамонтовское – ММ(Фон130), ММ(Фон210)), 100 и 200 м (Петелинское – ПМ(Фон100), ПМ(Фон200)), а также нефть (ПН). Разлив на Мамонтовском месторождении произошел в июле 2014 г., на Петелинском – в ноябре 2019 г. Карта-схема мест отбора проб приведена на рис. 1.

Исследуемые органические соединения выделены из высушенной загрязненной (25 г) и фоновой (25 г) почвы экстракцией 7%-ным раствором метанола в хлороформе при 65 °С в течение 2 ч. Экстракт сконцентрирован на ротаторном испарителе.

Для выделения насыщенных углеводородов (УВ) и ароматических соединений из экстрактов использовали хроматографическую колонку, представляющую собой стеклянную трубку с оттянутым нижним концом и резервуаром сверху для подачи растворителя. Длина колонки равна 400 мм, внутренний диаметр 20 мм. Колонку заполняли окисью алюминия четвертой степени активности (по Брокману) в весовом соотношении органическое вещество:Al₂O₃, равном 1:20. Адсорбент смачивали гексаном и проводили элюирование. Фракция, элюируемая гексаном, собиралась отдельно в специальную пробирку, далее в ней определяли состав насыщенных и ароматических соединений методом хроматомасс-спектрометрии (ХМС).

Детальный анализ компонентного состава гексановой фракции, содержащей углеводороды, проводили при помощи хроматомасс-спектрометра фирмы «Thermo Scientific» (Германия), аттестованного с погрешностью определения не более 5%. Газовый хроматограф использовали с



Рис. 1. Карта-схема мест отбора проб почв на местах разлива нефти и фоновых участках Мамонтовского и Петелинского месторождений

кварцевой капиллярной колонкой внутренним диаметром 0.25 мм, длиной 30 м, толщиной фазы 0.25 мкм, неподвижной фазой – TR-5MS, газ-носитель – гелий. Температура испарителя 250 °С, температура интерфейса 250 °С. Программа нагрева термостата хроматографа: $T_{нач} = 80$ °С, изотерма в течение 2 мин, за этим следует нагревание при скорости 4 °С/мин до 300 °С.

На основании ХМС анализа были идентифицированы: *n*-алканы (m/z 57), изоалканы (m/z 57), циклогексаны (m/z 83), гопаны (m/z 191), стераны (m/z 217), сесквитерпаны (m/z 123), алкилбензолы (m/z 92), метилалкилбензолы (m/z 106), нафталин и его гомологи (m/z 128, 142, 156, 170, 184), фенантрен и его гомологи (178, 192, 206, 220), флуорантен, пирен (m/z 202). Идентифицирован также дибензтиофен и его гомологи (m/z 184, 198).

Результаты и их обсуждение

Идентифицированные органические соединения, выделенные из нефтезагрязненных и фоновых почв, представлены в табл. 1, 2.

Почвы, загрязненные нефтью, отличаются более широким набором органических соединений по сравнению с фоновыми почвами (табл. 1, 2). В фоновых почвах отсутствуют сесквитерпаны, дибензотиофены и ароматические УВ, кроме

флуорантена и пирена, которые находятся в следовых количествах. Общее содержание идентифицированных соединений в фоновых образцах значительно ниже, чем в загрязненных почвах, отобранных с глубин от 0 до 50 см. Отмечено, что концентрация *n*-алканов, изоалканов и циклогексанов в фоновых почвах, отобранных на большем расстоянии от нефтеразлива (около 200 м), несколько выше, чем на более близком (около 100 м).

Было установлено, что нефтезагрязненные почвы Мамонтовского и Петелинского месторождений имеют незначительные различия по компонентному составу, существенно отличаясь по концентрации (табл. 1, 2). Групповой состав органического вещества почв на участках Мамонтовского и Петелинского месторождений представлен на рис. 2.

Присутствие *n*-алканов в природных объектах обычно связывают с продуцированием их биологическими организмами либо с привнесением из внешней среды (разливы нефтепродуктов на нефтепромыслах), на что указывает характер молекулярно-массового распределения (ММР) этих соединений^{3, 4}. Для живых организмов и современных осадков характерно значительное преобладание гомологов с нечетным числом атомов углерода над четными в ММР, в нефтях и нефтепродуктах оно сглажено и близко единице⁵.

Таблица 1

Распределение групп идентифицированных соединений в нефтезагрязненных и фоновых почвах Мамонтовского месторождения, мкг/г на сухой остаток

Соединения	Мамонтовское месторождение				
	ММ (0–10)	ММ (10–30)	ММ (30–50)	ММ (Фон130)	ММ (Фон210)
<i>n</i> -Алканы	52.98	711.21	267.05	7.12	31.40
Изоалканы	11.22	121.21	45.48	0.02	0.28
Циклогексаны	5.76	71.19	22.05	0.16	0.61
Гопаны	0.94	3.54	1.58	0	0
Гопены + олеанены	0	0	0	1.17	0.13
Стераны	3.20	10.75	4.42	0.02	0.05
Сесквитерпаны	0.67	11.04	2.55	0	0
Сумма насыщенных УВ	74.76	928.93	343.13	8.49	32.47
Алкилбензолы	6.49	86.75	28.40	0	0
Нафталины	6.30	208.64	47.52	0	0
Фенантроны	16.33	114.40	45.26	0	0
Флуорантен и пирен	0.05	0.51	0.18	0.002	0.009
Сумма ароматических УВ	29.17	410.30	121.36	0.002	0.009
Дибензотиофены	4.27	99.55	31.34	0	0

Таблица 2

Распределение групп идентифицированных соединений в нефтезагрязненных и фоновых почвах и нефти Петелинского месторождения, мкг/г на сухой остаток

Соединения	Петелинское месторождение					
	ПМ(0–10)	ПМ(10–30)	ПМ(30–50)	ПМ(Фон100)	ПМ(Фон200)	ПН
<i>n</i> -Алканы	103.50	44.70	89.90	5.48	17.04	3405.11
Изоалканы	17.50	5.20	11.16	0.03	0.10	306.36
Циклогексаны	13.15	3.26	6.07	0.08	0.28	330.53
Гопаны	1.25	0.40	0.44	0	0	27.34
Гопены + олеанены	0	0	0	0.14	0.08	0
Стераны	4.71	2.93	1.38	0.02	0.06	53.28
Сесквитерпаны	1.15	0.10	0.25	0	0	29.76
Сумма насыщенных УВ	141.27	56.59	109.19	5.76	17.57	4152.37
Алкилбензолы	14.51	3.71	7.79	0	0	231.72
Нафталины	29.25	6.30	16.98	0	0	493.23
Фенантроны	20.26	9.33	14.57	0	0	458.09
Флуорантен и пирен	0.05	0.02	0.04	0.003	0	0.91
Сумма ароматических УВ	64.07	19.36	39.38	0	0	1183.95
Дибензотиофены	10.90	3.72	8.64	0	0	184.82

Коэффициент нечетности (CPI – *carbon preferences index*) характеризует преобладание в органическом веществе *n*-алканов с нечетным (>1), или четным числом атомов углерода в молекуле. Этот индекс рассчитывали по формуле:

$$CPI = \frac{2 \sum (C_{21} + C_{23} + C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31})}{\sum (C_{20} + C_{22} + C_{24} + C_{26} + C_{28} + C_{30}) + \sum (C_{22} + C_{24} + C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32})}$$

CPI хорошо отображает нефтезагрязнения по соотношению нечетных к четным *n*-алканам⁶.

На рис. 3 приведены значения индекса CPI, который в фоновых образцах изменяется от 2.1 до 3.7, а в загрязненных приближается к 1, за исключением ПМ(10–30), где показатель индекса равен 1.5. В нефти индекс CPI равен 0.9.

В пробах нефтезагрязненных почв Мамонтовского и Петелинского месторождений ММР *n*-алканов носит однотипный характер распределения с преобладанием гомологов C₁₃–C₂₅ с мак-

симумом, преимущественно, на C₁₆. В фоновых почвах двух месторождений доминируют нечетные гомологи C₂₃–C₃₃ с максимумом на C₃₁ (рис. 4).

В целом по ММР в нефтезагрязненных почвах отмечено значительное преобладание низкомолекулярных гомологов *n*-алканов (область C₁₃–C₂₆) над высокомолекулярными (рис. 4). Кривая ММР от пробы, отобранной с глубины 10–30 см, где визуальное было определено сильное загрязнение этого слоя, сглаживается к пробе, отобранной на поверхности, где уже наблюдаются процессы самовосстановления. В ММР *n*-алканов фоновых проб максимальное содержание приходится на высокомолекулярные алканы C₂₉ и C₃₁, что может свидетельствовать о влиянии на состав исходного вещества не нефтяных загрязнений, а наземной растительности⁷.

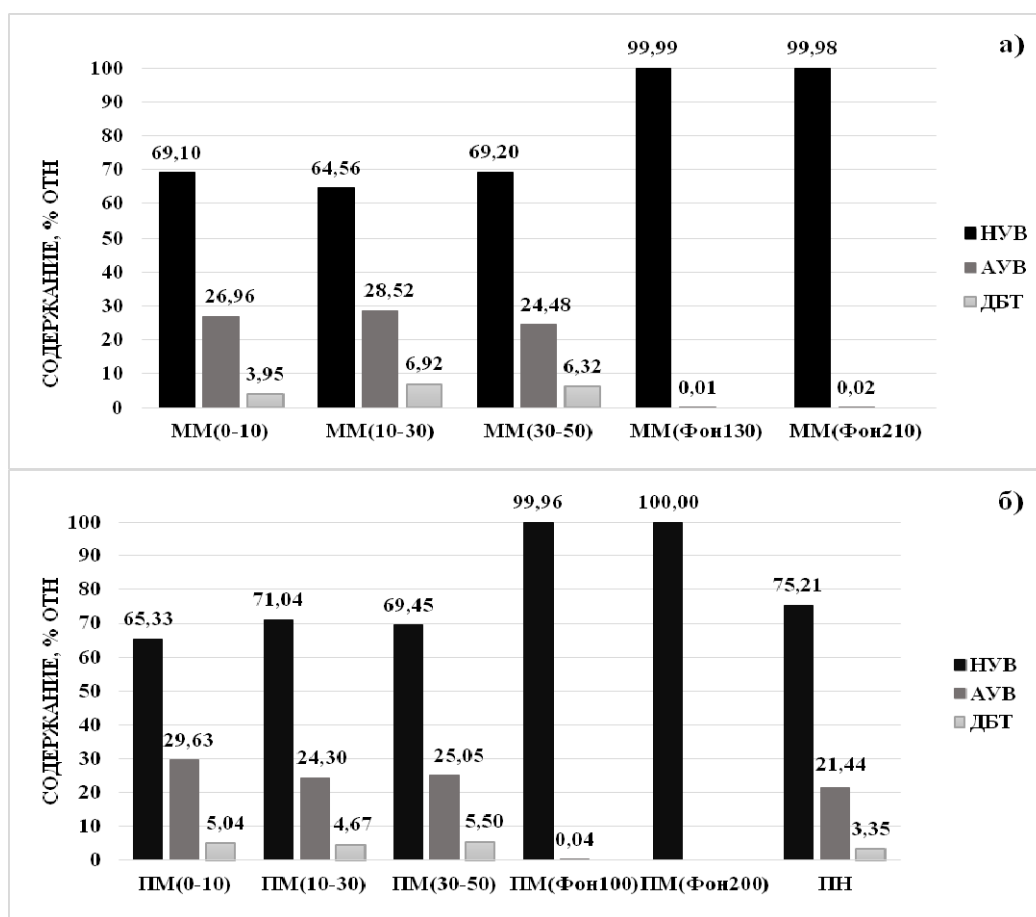


Рис. 2. Относительное распределение соединений в нефтезагрязненных и фоновых почвах месторождений Мамонтовское (а) и Петелинское (б) и нефти Петелинского месторождения, % отн.: НУВ – насыщенные углеводороды; АУВ – ароматические углеводороды; ДБТ – дибензотиофены

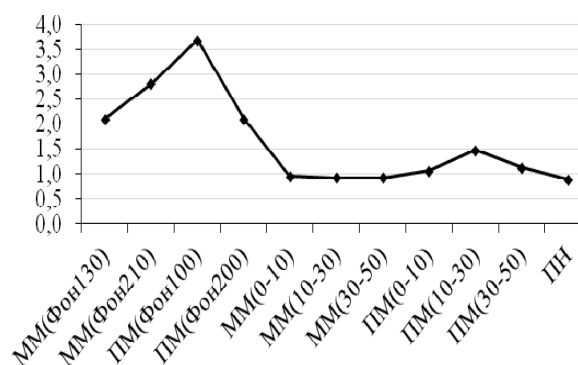


Рис. 3. Распределение значений индекса CPI, рассчитанного для фоновых и загрязненных образцов Мамонтовского и Петелинского месторождений и нефти Петелинского месторождения

Отмечены значительные изменения содержания *n*-алканов в нефтезагрязненной почве по глубине на обоих месторождениях. В пробах почв, отобранных на Мамонтовском месторождении, наибольшее содержание *n*-алканов было обнаружено в образце, отобранном с глубины 10–30 см (ММ(10–30)) с максимальным содержанием алкана C_{16} (79.54 мкг/г).

Такое же распределение, но с меньшим содержанием *n*-алканов, наблюдается на глубине 30–50 см (ММ(30–50)), где максимум C_{16} составляет 31.76 мкг/г. Еще меньшим содержанием с максимумом ММР *n*-алканов, приходящимся на C_{17} (6.05 мкг/г), характеризуется почва с поверхности (ММ(0–10)). Пониженное содержание *n*-алканов в поверхностном слое почвы может быть обусловлено выветриванием или биodeградацией этих соединений за 6 лет, прошедших после разлива нефти, а на глубине 30–50 см – их частичной сорбцией по пути просачивания нефти.

Как видно из рис. 4, в пробах, отобранных на Петелинском месторождении, в нефтезагрязненных образцах (ПМ(0–10), ПМ(10–30), ПМ(30–50)) также наблюдается значительное преобладание низкомолекулярных гомологов C_{13} – C_{26} с максимумами C_{16} (11.16 мкг/г), C_{19} (5.16 мкг/г), C_{18} (9.86 мкг/г), соответственно. Самое большое содержание низкомолекулярных *n*-алканов было обнаружено в образце с поверхности (ПМ(0–10)), вероятно, вследствие того, что разлив в месте отбора проб произошел в 2019 г., и нефть не успела

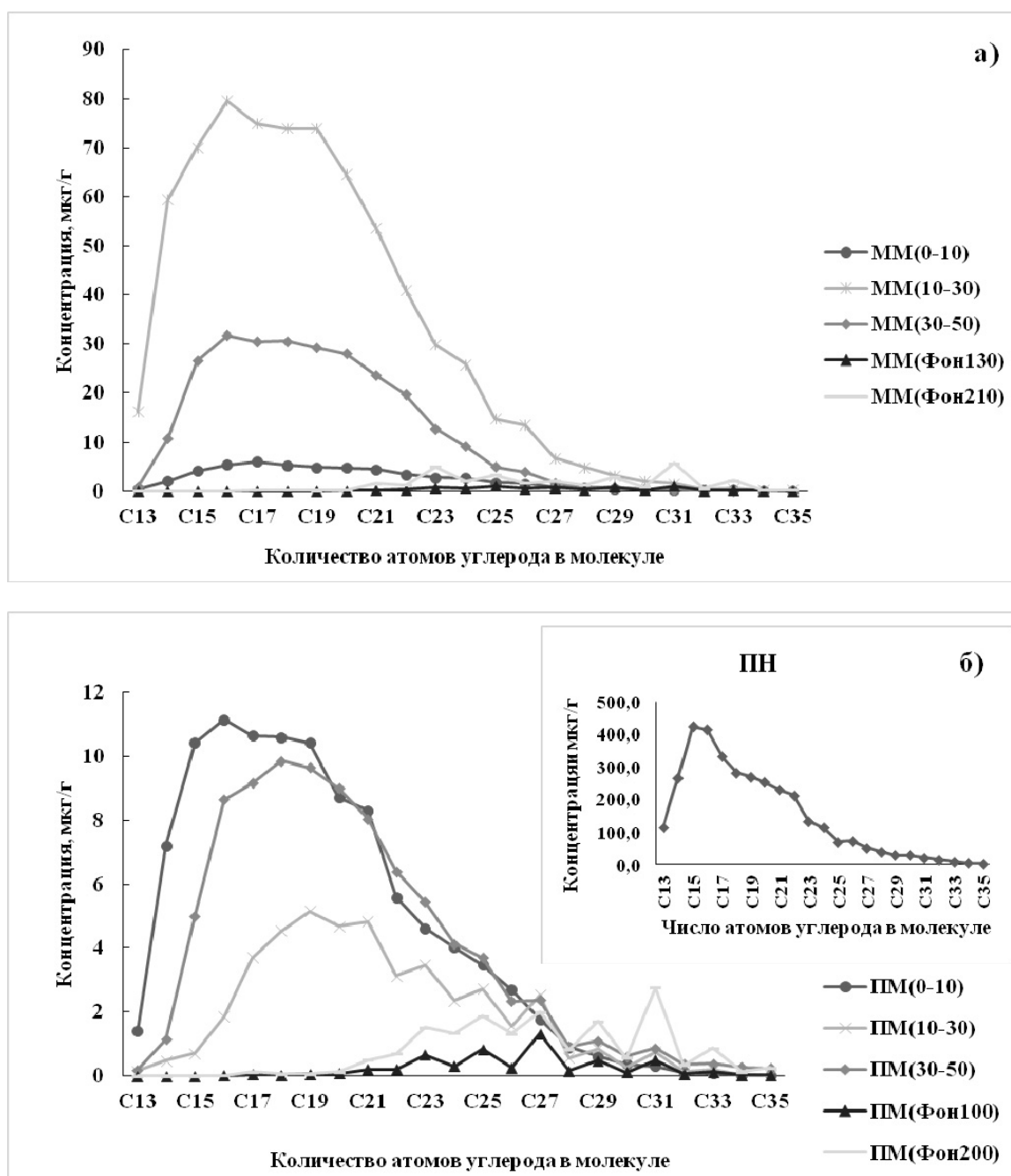


Рис. 4. Молекулярно-массовое распределение *n*-алканов в нефтезагрязненных почвах месторождений Мамонтовское (а) и Петелинское и нефти Петелинского месторождения (б)

просочиться в более глубокие слои и преобразоваться на поверхности. В ММР *n*-алканов фоновых проб максимальное содержание приходится на C_{27} , C_{29} , C_{31} .

Среди цикланов идентифицированы циклогексаны, гопаны, гопены, стераны и сесквитерпаны (табл. 1, 2). Среди них максимальное содержание в образцах обоих месторождений приходится на циклогексаны. В ряду циклогексанов состава C_{13} – C_{31} в почвах, подверженных нефтяному загрязнению, доминируют низкомолекулярные гомологи состава C_{14} – C_{24} с максимумами C_{15} , C_{18} , C_{21} (рис.

5а). Максимальное содержание циклогексанов нефтезагрязненных почв Мамонтовского месторождения приходится, как и в случае *n*-алканов, на глубину 10–30 см – 71.19 мкг/г, снижается на глубине 30–50 до 22.05 мкг/г и минимально на поверхности – 5.76 мкг/г. В фоновых образцах преобладают гомологи C_{27} – C_{33} , однако они присутствуют в незначительных, не превышающих 0.08 мг/г, количествах (рис. 5б и табл. 1).

Аналогичную картину распределения циклогексанов имеют загрязненные и фоновые почвы Петелинского месторождения, с той разницей, что

максимальная их концентрация приходится на образец почвы, отобранной с поверхности – 13.15 мкг/г, далее их содержание по разрезу снижается (табл. 2, рис. 5в,г).

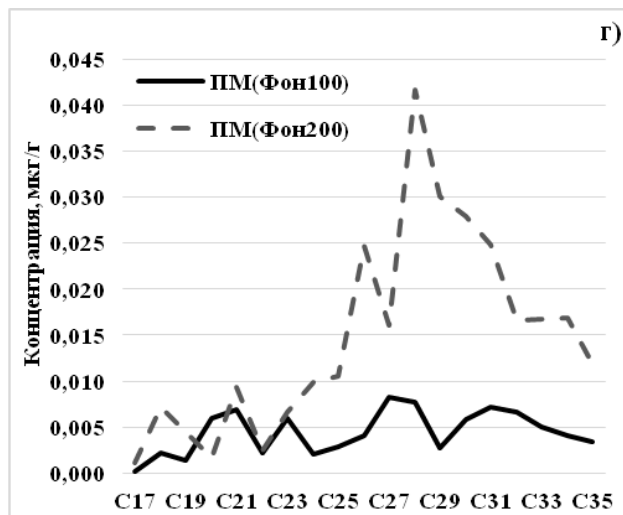
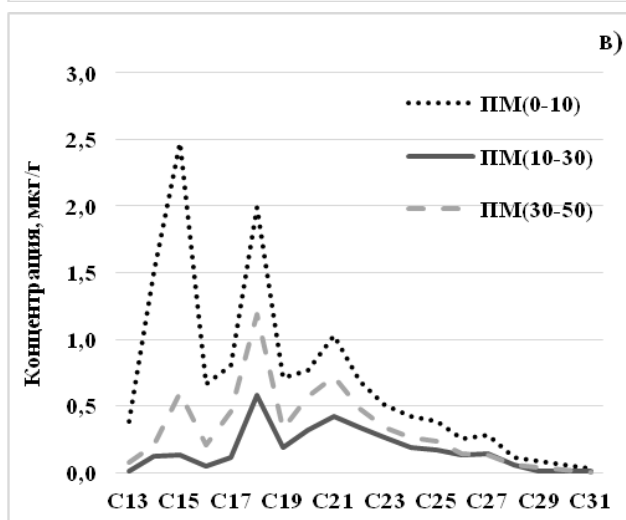
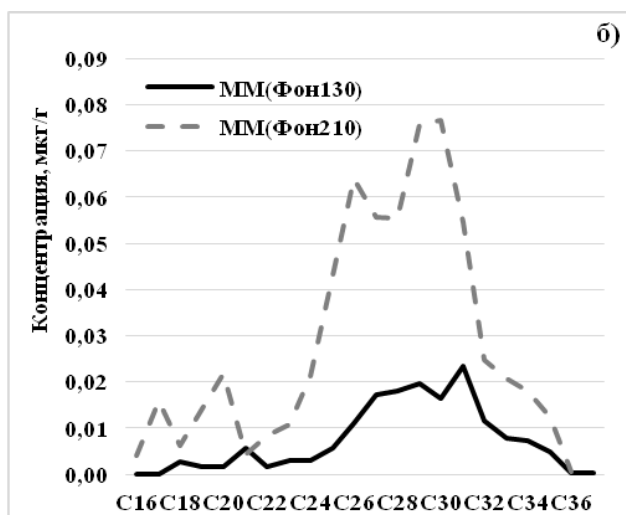
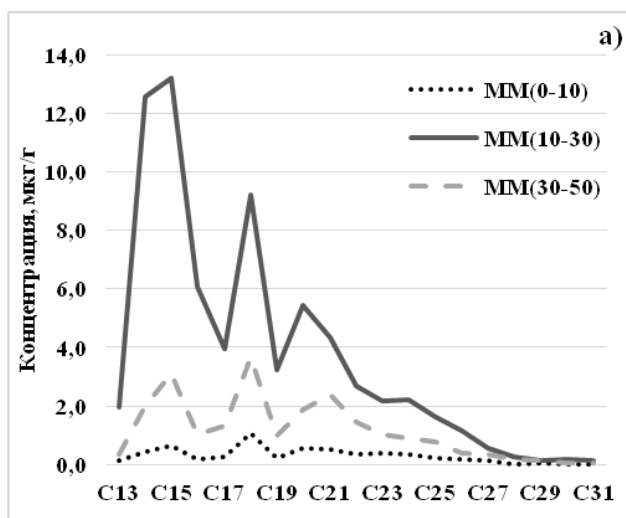


Рис. 5. Молекулярно-массовое распределение циклогексанов в нефтезагрязненных (а) и фоновых (б) почвах Мамонтовского, (в) и (г) – Петелинского месторождений

Нефтезагрязненные пробы обоих месторождений содержат больше тетрациклических стеранов и бициклических сесквитерпанов, чем пентациклических гопанов (табл. 1, 2), а в фоновых образцах гопаны и сесквитерпаны отсутствуют. По разрезу нефтезагрязненной почвы Петелинского месторождения содержание этих трех групп соединений пропорционально снижается с увеличением глубины. В почве Мамонтовского месторождения с глубиной меняется не только общее содержание полициклических нафтенных аналогов, но и соотношение внутри них отдельных групп. В верхнем слое почвы при низкой общей концентрации преобладают стераны, доля сесквитерпанов минимальна. На глубине 10–30 см на фоне возрастания содержания всех этих групп соединений резко увеличивается доля сесквитерпанов, даже несколько превышая концентрацию стеранов. С увеличением глубины содержание полинафтенных соединений снижается, но концентрация сесквитерпанов остается повышенной по отношению к гопанам.

В составе стеранов загрязненных почв Мамонтовского месторождения преобладают регулярные стераны состава C_{27} (производные холестерина), при этом с глубиной их относительное содержание уменьшается с 41.5% на поверхности, до 37.5% на глубине 30–50 см. В почвах Петелинского месторождения, напротив, наблюдается увеличение относительного содержания стеранов состава C_{27} с глубиной – от 36.6 до 40 % (рис. 6).

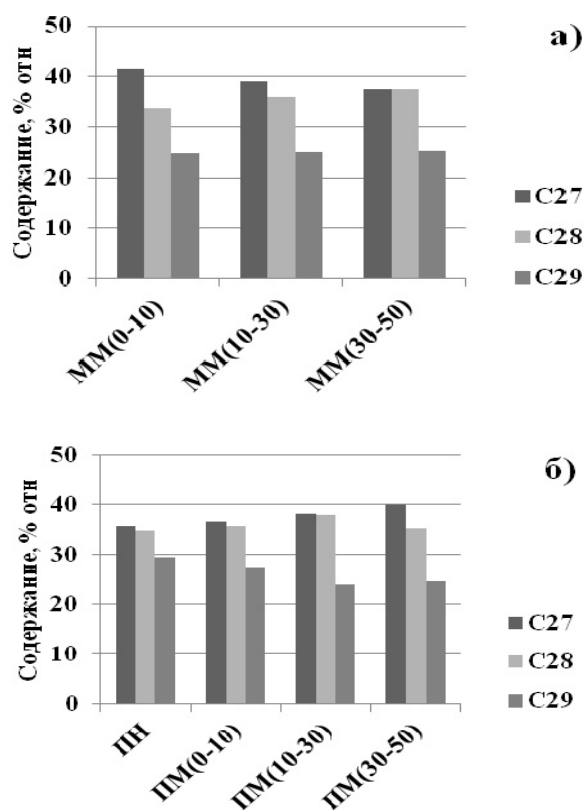


Рис. 6 Распределение стеранов состава C₂₇–C₂₉ в нефтезагрязненной почве Мамонтовского месторождения (а), и в нефтезагрязненной почве и нефти Петелинского месторождения (б)

Наибольшие отличия в фоновых и нефтезагрязненных образцах отмечены по составу пентациклических тритерпеноидов – насыщенных гопанов, характерных для нефти и присутствующих в нефтезагрязненных почвах, и зафиксированных в фоновых образцах моновенасыщенных соединений – гопенов и олеаненов, характерных для природных веществ. Типичные для большинства нефтей гопаны состава C₂₇, C₂₉–C₃₃ (рис. 7) с резким преобладанием гопана C₃₀ (17 α , 21 β) являются основными представителями нефтяных пентациклических цикланов в почвах Мамонтовского и Петелинского месторождений. По всей глубине отбора, в пробах почвы обоих месторождений, в составе гопанов преобладает гопан C₃₀ (17 α , 21 β). В фоновых образцах обнаружены гопены C₃₀ с различным положением двойной связи в молекулах и другие моновенасыщенные пентациклические углеводороды, присущие бактериальным и растительным формам^{8–10}.

По суммарному количеству ароматических УВ в образцах Мамонтовского месторождения максимальная концентрация, как и насыщенных веществ, приходится на глубину 10–30 см

(410.3 мкг/г), на долю нафталинов – около 50%, фенантронов – 28%, алкилбензолов – 22% (рис. 8).

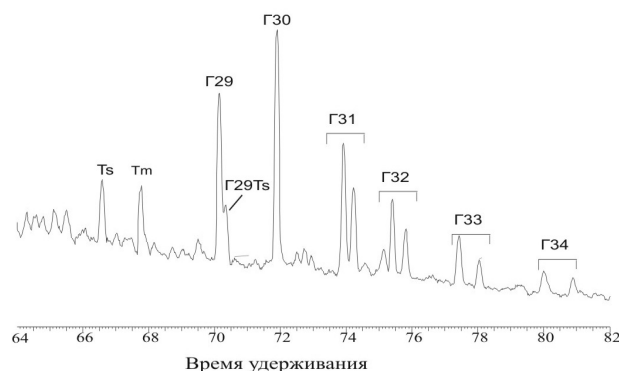


Рис. 7. Распределение гопанов и гопенов в нефтезагрязненной почве Мамонтовского месторождения, отобранной на глубине 10–30 см: Ts – трисноргопан 18 α (H); Tm – трисноргопан 17 α (H); G₂₉ – норгопан; G₂₉Ts – норнеогопан; G₃₀ – гопан; G₃₁, G₃₂, G₃₃, G₃₄ – гомогопаны

В образце с глубины 30–50 см их концентрация снижается (121.36 мкг/г), на долю нафталинов и фенантронов приходится чуть более трети (39 и 37 %, соответственно), алкилбензолы составляют 23%. Образец с поверхности от 0 до 10 см имеет наименьшее содержание ароматических УВ (29.17 мкг/г), более 55% составляют фенантроны, а нафталины и алкилбензолы – чуть более 20%. Это свидетельствует о более интенсивном выветривании и/или биodeградации нафталинов по сравнению с фенантренами и алкилбензолами.

По суммарному количеству ароматических УВ в образцах с Петелинского месторождения выделяется образец, отобранный с поверхностного слоя от 0 до 10 см, в котором их концентрация составляет 64.07 мкг/г. На долю нафталинов приходится 45%, фенантронов – 32%, алкилбензолов – 23%. На глубине 10–30 см отмечается наименьшее содержание ароматических УВ (19.36 мкг/г), практически половину из них составляют фенантроны (47%), нафталины – 33%, а алкилбензолы – 18%. Содержание ароматических УВ на глубине 30–50 см снова увеличивается и составляет 39.38 мкг/г. Соотношение нафталинов, фенантронов и алкилбензолов сохраняется, как и в верхнем слое. На долю нафталинов приходится 43%, фенантронов 37%, алкилбензолов – 20%.

Следует отметить, что доля алкилбензолов, а также пирена и флуорантена в составе ароматических УВ в разрезах нефтезагрязненных почв обеих исследованных площадей остается практически неизменной, а доля фенантронов находится в обратной зависимости от общего содержания ароматических углеводородов.

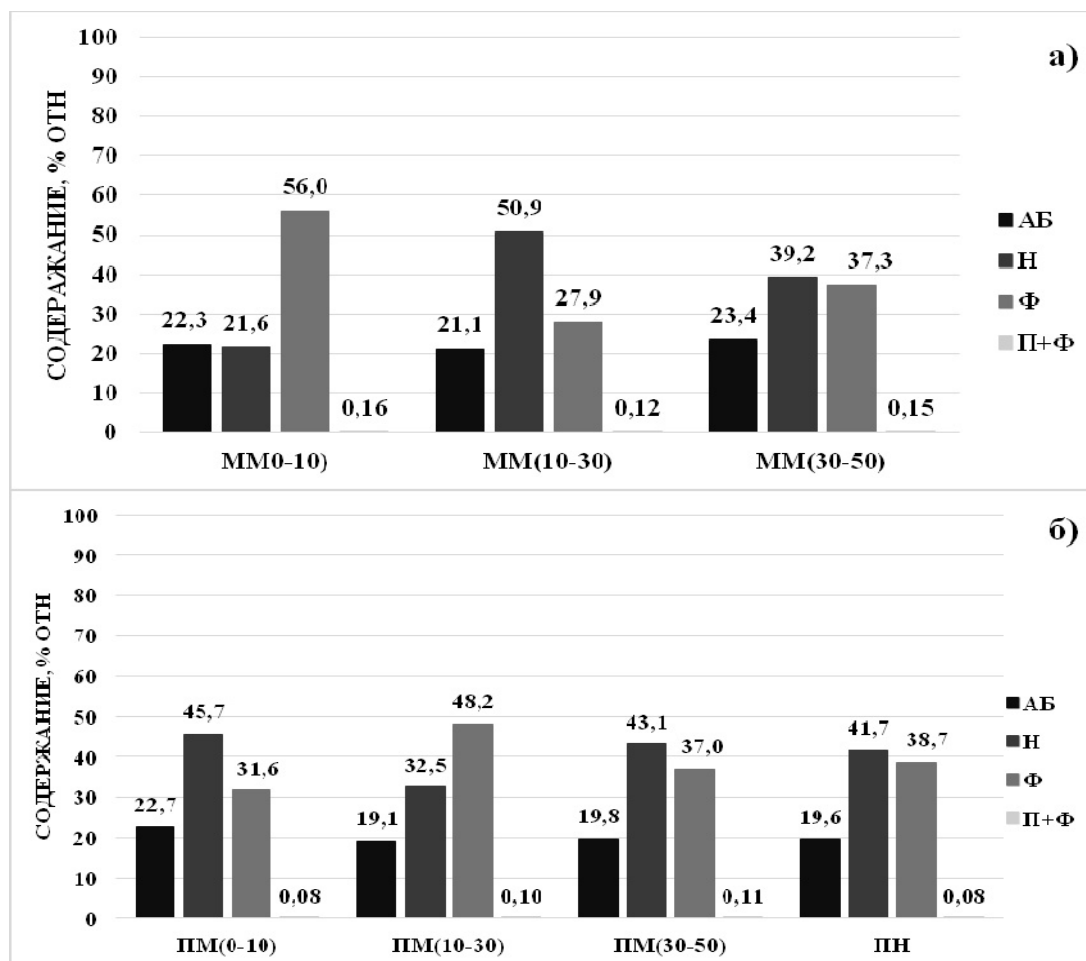


Рис. 8. Относительное содержание групп ароматических УВ в нефтезагрязненных и фоновых почвах Мамо́н-товского месторождения (а), почвах и нефти Пете́линского месторождения (б): АБ – алкилбензолы; Н – нафталины и его гомологи; Φ – фенантроны и его гомологи; П+Φ – пирен и флуорантен

В фоновых образцах почв обоих месторождений ароматические УВ отсутствуют, лишь в следовых количествах обнаружены пирен и флуорантен (табл. 1).

Среди гетероциклических ароматических соединений были идентифицированы дибензотиофены, которые обнаружены только в нефтезагрязненных почвах (табл. 1). По содержанию дибензотиофенов, вновь выделяются проба с глубины 10–30 см на Мамо́н-товском месторождении и поверхностный слой 0–10 см Пете́линского с показателями 99,55 и 10,90 мкг/г, соответственно.

Таким образом, по составу идентифицированных соединений в почвах, загрязненных разливами нефти, и фоновых образцах отмечаются значительные различия. Загрязненные почвы отличаются высоким содержанием характерных для нефти низкомолекулярных *n*-алканов и циклогексанов, дибензотиофенов, алкилбензолов, нафталинов, фенантронов, присутствуют нефтяные насыщенные пентациклические гопаны и бициклические сеск-

витерпаны, в составе стеранов преобладают изомеры холестана.

В фоновых образцах изученных месторождений практически отсутствуют ароматические соединения, нет дибензотиофенов, нефтяных гопанов и сесквитерпанов, в составе *n*-алканов и циклогексанов преобладают высокомолекулярные гомологи.

На Мамо́н-товском месторождении максимальная концентрация нефтяного загрязнения приходится на почву с глубины 10–30 см, снижается на глубине 30–50 см, а минимальное содержание зафиксировано на поверхности 0–10 см. В отличие от остальных точек разреза, состав нефтяных компонентов в поверхностном слое характеризуется существенно более низкой долей нафталинов, а на участке разреза с максимальным содержанием нефтяных компонентов нафталины преобладают в составе циклических УВ.

В почвах Пете́линского месторождения максимальные концентрации нефтяных компонентов с преобладанием нафталинов в составе циклических

УВ приходится на поверхностный слой 0–10 см. С увеличением глубины их содержание снижается. Такие различия в распределении загрязнения по глубине, скорее всего, связаны со временем, прошедшим после разлива нефти.

За шесть лет, прошедших после разлива нефти на Мамонтовском месторождении, часть нефти просочилась и сохранилась в нижележащем слое почвы, а на поверхности за счет выветривания испарились наиболее летучие ее компоненты. На Петелинском

месторождении через год после разлива нефти поверхностных изменений еще не произошло, и концентрация нефтяных компонентов здесь выше, чем на глубине. Концентрация нефтяных компонентов снижается с увеличением глубины за счет их частичной сорбции почвой при просачивании нефти. При этом, снижаясь по обоим разрезам, в составе УВ возрастает доля *n*-алканов, свидетельствуя об их меньшем удерживании почвой.

Литература

1. Государственный доклад «О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2021 году». — М.: Минприроды России; МГУ имени М.В.Ломоносова, 2022.— 685 с.
2. Доклад об экологической ситуации в Ханты-Мансийском автономном округе Югре в 2017 году // Интернет-ресурс <https://prirodnadzor.admhmao.ru/doklady-i-otchyety/doklad-ob-ekologicheskoy-situatsii-v-95-khanty-mansiyskom-avtonomnom-okruge-yugre/1815795/2017-god/> (дата обращения 20.11.2022).
3. Ficken K.J., Li B., Swain D.L., Eglinton G. An *n*-alkane proxy for the sedimentary input of submerged/floating freshwater aquatic macrophytes // *Organic Geochemistry*.— 2000.— V.31.— Pp.745-749.
4. Pearson E.J., Farrimond P., Juggins S. Lipid geochemistry of lake sediments from semi-arid Spain: relationships with source inputs and environmental factors // *Organic Geochemistry*.— 2007.— V.38.— Pp.1169-1195.
5. Hunt J.M. *Petroleum Geochemistry and Geology*.— San Francisco: Freeman, 1979.— 743 p.
6. Didyk B.M., Simoneit B.R.T., Pezoa L.A., Riveros M.L., Flores A.A. Urban aerosol particles of Santiago, Chile: organic content and molecular characterization // *Atmospheric Environment*.— 2000.— V.34.— Pp.1167-1179.
7. Серебренникова О.В., Гулая Е.В., Стрельникова Е.Б., Прейс Ю.И., Дучко М.А. Распределение *n*-алканов, стероидов и тритерпеноидов в торфе и растениях болота Темное // *Известия Томского политехнического университета*.— 2013.— Т. 323, №1.— С.40-44.
8. Peters K.E., Walters C.C. Moldowan J.M. *The biomarker guide*. V.I, II.— New York: Cambridge University Press, 2005.— 1155 p.
9. Svarovskaya L.I., Serebrennikova O.V., Duchko M.A., Strel'nikova E.B., Russkikh I.V. Changes in the composition of the bituminous components of valley peat under stimulated microbial action // *Solid Fuel Chem.*— 2017.— V.51, №2.— Pp.67-77.
10. Серебренникова О.В., Стрельникова Е.Б., Русских И.В. Особенности состава липидов сфагновых и бриевых мхов из различных природно-климатических зон // *Химия растительного сырья*.— 2019.— №3.— С.225-234.

References

1. *Gosudarstvennyy доклад «O sostoyanii i ob okhrane okruzhayushchey sredy Rossiyskoy Federatsii v 2021 godu»* [State report «On the state and protection of the environment of the Russian Federation in 2021»]. Moscow, Ministry of Natural Resources of Russia; Moscow State University named after M.V. Lomonosov Publ., 2022, 685 p.
2. <https://prirodnadzor.admhmao.ru/doklady-i-otchyety/doklad-ob-ekologicheskoy-situatsii-v-95-khanty-mansiyskom-avtonomnom-okruge-yugre/1815795/2017-god/>.
3. Ficken K.J., Li B., Swain D.L., Eglinton G. [An *n*-alkane proxy for the sedimentary input of submerged/floating freshwater aquatic macrophytes]. *Organic Geochemistry*, 2000, vol.31, pp.745-749.
4. Pearson E.J., Farrimond P., Juggins S. [Lipid geochemistry of lake sediments from semi-arid Spain: relationships with source inputs and environmental factors]. *Organic Geochemistry*, 2007, vol.38, pp.1169-1195.
5. Hunt J.M. [Petroleum Geochemistry and Geology]. San Francisco, Freeman Publ., 1979, 743 p.
6. Didyk B.M., Simoneit B.R.T., Pezoa L.A., Riveros M.L., Flores A.A. [Urban aerosol particles of Santiago, Chile: organic content and molecular characterization]. *Atmospheric Environment*, 2000, vol.34, pp.1167-1179.
7. Serebrennikova O.V., Gulaya E.V., Strel'nikova E.B., Preys Yu.I., Duchko M.A. *Raspredeleniye n-alkanov, steroidov i triterpenoidov v torfe i rasteniyakh bolota Temnoye* [Distribution of *n*-alkanes, steroids and triterpenoids in peat and plants of the Temnoye bog]. *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta* [Proceedings of the Tomsk Polytechnic University], 2013, vol. 323, no.1, pp. 40-44.
8. Peters K.E., Walters C.C. and Moldowan J.M. [The biomarker guide]. New York, Cambridge University Press, 2005, vol.I, II, 1155 p.
9. Svarovskaya L.I., Serebrennikova O.V., Duchko M.A., Strel'nikova E.B., Russkikh I.V. [Changes in the composition of the bituminous components of valley peat under stimulated microbial action]. *Solid Fuel Chem.*, 2017, vol.51, no.2, pp.67-77.
10. Serebrennikova O.V., Strel'nikova E.B., Russkikh I.V. *Osobennosti sostava lipidov sfagnovykh i brievykh mkhov iz razlichnykh prirodno-klimaticheskikh zon* [Peculiarities of the composition of lipids in sphagnum and brie mosses from various natural and climatic zones]. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya* [Chemistry of plant raw materials], 2019, no.3, pp. 225-234.

И. Г. Ященко (к.г.-м.н., в.н.с.), Ю. М. Полищук (д.ф.-м.н., проф., гл.н.с.)

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕФТЕЙ С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ ПАРАФИНОВ В АРКТИЧЕСКОЙ ЗОНЕ РОССИИ

*Институт химии нефти Сибирского отделения Российской Академии наук,
Научно-исследовательский информационный центр с музеем нефтей
634055, г. Томск, Академический пр., 4; e-mail: sric@ipc.tsc.ru*

I. G. Yashchenko, Yu. M. Polishchuk

PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF OILS WITH HIGH PARAFFIN CONTENT IN THE RUSSIAN ARCTIC ZONE

*Institute of Petroleum Chemistry of Siberian Branch of Russian Academy of Science
4, Akademicheskij Prospekt Str., 634055, Tomsk, Russia; e-mail: e-mail: sric@ipc.tsc.ru*

Проведен анализ особенностей свойств парафинистых нефтей в Арктике и на неарктической территории России. Показано, что арктические нефти по химическим характеристикам отличаются от неарктических более низким (приблизительно в 2 раза) содержанием серы, смол, асфальтенов и азота. Сопоставление свойств парафинистых нефтей, залегающих в европейской и азиатской частях Российской Арктики, показало, что европейские нефти имеют более высокое содержание серы, асфальтенов, азота и металлов, а азиатские – большее содержание парафинов. Рассмотрены физико-химические свойства парафинистой нефти Арктики в зависимости от проницаемости и пористости продуктивных пластов. Показано, что нефти в среднепроницаемых коллекторах по сравнению с нефтями из низкопроницаемых пластов имеют меньшее содержание серы (в 1.5 раза), парафинов (на 11%), смол (на 26%) и асфальтенов (на 13%).

Ключевые слова: Арктическая зона России; высокопарафинистые нефти; запасы; месторождение; нефтегазоносный бассейн; трудноизвлекаемые нефти; физико-химические свойства нефти.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (НИОКТР 121031500048-1).

Для России Арктика становится одной из главных движущих сил развития энергетических и других секторов экономики. В государственной политике Российской Федерации разработка перспективных арктических месторождений нефти и газа признается основой стабильного экономического роста, а также драйвером разработки и вне-

The analysis of the properties of paraffinic oils in the Arctic and non-Arctic territory of Russia has been carried out. It is shown that the chemical characteristics of arctic oils differ from non-arctic ones by a lower content (approximately 2 times) of sulfur, resins, asphaltene and nitrogen. A comparison of the properties of paraffinic oils occurring in the European and Asian parts of the Russian Arctic showed that European oils have a higher content of sulfur, asphaltene, nitrogen and metals, and Asian oils have a higher content of paraffins. The physicochemical properties of paraffinic oil from the Arctic are considered depending on the permeability and porosity of productive formations. It is shown that oils in medium-permeable reservoirs, compared with oils from low-permeability reservoirs, have a lower content of sulfur (by 1.5 times), paraffins (by 11%), resins (by 26%) and asphaltene (by 13%).

Key words: Arctic zone of Russia; hard-to-recover oils; high-paraffin oils; reserves; oilfield; oil-bearing basin; physico-chemical properties of oils.

The work was carried out within the framework of the state task of the Institute of Petroleum Chemistry, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, funded by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (project no.121031500048-1).

дрения инновационных технологических решений^{1, 2}. Крупномасштабное освоение нефтегазовых ресурсов, являясь ключевым фактором развития регионов Арктической зоны России (АЗР), позволяет не только решать отраслевые и инфраструктурные задачи, но и способствовать социально-экономическому развитию арктических территорий³.

Дата поступления 12.11.22

Суровые погодные-климатические и сложные горно-геологические условия предопределяют и сложность реализации проектов по освоению отечественных ресурсов углеводородов в Арктике⁴. Нефть арктических месторождений по физико-химическим свойствам и/или условиям залегания относится к виду трудноизвлекаемых запасов⁴⁻⁶ и требует принципиально новых технологических решений и значительных финансовых вложений для ее добычи. При разработке месторождений в Арктической зоне России (АЗР) в условиях низких температур особенно высоки риски возникновения осложнений при добыче и транспортировке. Одним из значимых рисков является образование парафиновых отложений на элементах погружного и наземного оборудования, что ухудшает технологические параметры работы оборудования, тем самым увеличивая себестоимость добычи парафинистых нефтей (ПН) и создавая значительные риски производства, в т. ч. экологические⁷⁻⁹.

Основную часть нефтяных ресурсов АЗР составляют тяжелые и парафинистые нефти, последние из которых являются наименее изученными. Их свойства рассматриваются лишь в единичных публикациях, в частности^{5,6}, и недостаточно полно, что затрудняет оценку как их запасов, перспектив и условий освоения, так и разработку технологических решений в области добычи и транспортировки арктической нефти. Поэтому важной задачей становится более полное и последовательное исследование особенностей физико-химических свойств арктических ПН. В связи с этим целью работы является изучение особенностей физико-химических свойств располагающихся в Арктической зоне России нефтей с высоким содержанием парафинов.

Материалы и методы исследования

Для изучения особенностей физико-химических свойств нефтей применялись методы статистического анализа данных и геоинформационных систем. Исследования проведены на основе информации из базы данных (БД) по физико-химическим свойствам нефтей мира¹⁰, в которой в настоящее время содержатся информационные описания 40 000 образцов нефти из 6631 месторождений 195 нефтегазоносных бассейнов (НГБ) на разных континентах. Объектом исследования явилась арктическая нефть с высоким содержанием парафинов (более 6% мас.), которую в соответствии с классификацией нефтей^{10,11} будем далее называть парафинистой нефтью.

Для исследования особенностей свойств парафинистых нефтей нами на основе информации из указанной выше БД сформирована выборка из 1578 образцов парафинистых нефтей России.

Рассмотрим соотношение числа месторождений с ПН в АЗР и на территории вне Российской Арктики, которую будем для определенности называть неарктической зоной, а нефти и месторождения в этой зоне – неарктическими. Согласно информации из БД, в АЗР в границах Баренцево-Карского, Восточно-Арктического, Енисейско-Анабарского, Западно-Сибирского, Лено-Виллюйского, Лено-Тунгусского, Пенжинского, Притихоокеанского, Тимано-Печорского, Усть-Индигирского и Южно-Чукотского нефтегазоносных бассейнов располагаются 802 месторождения углеводородов. Больше всего арктических месторождений находится в Западно-Сибирском бассейне – 578, 165 – в Тимано-Печорском НГБ, 29 – в Енисейско-Анабарском бассейне, 15 – в Лено-Тунгусском НГБ, 7 месторождений в Притихоокеанском, 6 – в Баренцево-Карском и 2 месторождения в Лено-Виллюйском НГБ.

Всего в России установлено по данным БД 550 месторождений с парафинистыми нефтями из 11 НГБ: Балтийского, Волго-Уральского (ВУНГБ), Енисейско-Анабарского, Западно-Сибирского (ЗСНГБ), Лено-Виллюйского, Лено-Тунгусского, Охотского, Прикаспийского (Россия), Притихоокеанского, Северо-Кавказского (Россия) и Тимано-Печорского (ТПНГБ). Согласно информации из БД, в АЗР находится 97 месторождений с ПН: 2 – в Енисейско-Анабарском, 46 – в Западно-Сибирском, 1 – в Лено-Виллюйском, 3 – в Притихоокеанском, 45 – в Тимано-Печорском НГБ. Распределение месторождений с ПН по бассейнам и административным регионам на территории российской Арктики представлено в табл. 1.

Результаты и их обсуждение

Сравнительный анализ физико-химических свойств парафинистых нефтей арктических и неарктических месторождений.

В табл. 2 представлена информация о средних значениях физико-химических параметров ПН из арктических и неарктических месторождений. Как видно из табл. 2, нефти из АЗР имеют значимые отличия по физико-химическим свойствам.

Всего в БД имеется 379 образцов ПН из 97 арктических месторождений и 917 ПН из 345 неарктических месторождений других регионов.

Установлено, что, согласно классификации нефтей^{10,11}, арктические ПН отличаются от неарктических пониженным содержанием серы (более, чем в 2 раза), смол (почти в 2 раза), асфальтенов (на 33%), азота (в 2 раза), ванадия (в 3 раза). Арктические ПН являются более вязкими как при 20 °С, так и при 50 °С на 24 и 26 % соответственно, имеют в среднем положительную температуру застывания, что однозначно ухудшает реологи-

Таблица 1

Распределение арктических месторождений с ПН по нефтегазоносным бассейнам

Нефтегазоносный бассейн	Нефтегазоносная область	Количество месторождений	Регион
Енисейско-Анабарский	Енисей-Хатангская	2 (Хабейское и Южно-Соленинское)	Таймырский а.о. и Ямало-Ненецкий а.о.
Западно-Сибирский	Гыданская	3 (Геофизическое, Парусовое, Средне-Мессояхское)	Ямало-Ненецкий а.о.
	Надым-Пурская	23	Ямало-Ненецкий а.о.
	Пур-Тазовская	10	Красноярский край и Ямало-Ненецкий а.о.
	Среднеобская	1 (Сугмутское)	Ямало-Ненецкий а.о.
	Ямальская	8	Ямало-Ненецкий а.о.
Лено-Вилуйский	Вилуйская	1 (Средне-Тюнгское)	Якутия
Притихоокеанский	Анадырско-Наваринская	3 (Верхне-Телекайское, Верхне-Эчинское, Изменное)	Чукотка
Тимано-Печорский	Варандей-Адзвинская	15	Шельф Печорского моря и Ненецкий а.о.
	Восточно-Поморское	1 (Приразломное)	Шельф Печорского моря
	Малозельско-Колгуевская	2 (Песчаноозерское, Таркское)	остров Колгуев
	Печора-Колвинская	14	Республика Коми и Ненецкий а.о.
	Хорейверская	13	Ненецкий а.о.

Таблица 2

Физико-химические свойства парафинистых нефтей арктических и неарктических месторождений

Показатель	Россия (без АЗР)	Количество образцов	Арктическая зона России	Количество образцов
Плотность, г/см ³	0.8480	830	0.8431	343
Вязкость при 20 °С, мм ² /с	71.90	543	94.47	136
Вязкость при 50 °С, мм ² /с	7.40	349	11.67	38
Температура застывания, °С	-3.28	283	11.56	85
Содержание серы, % мас. %	0.98	710	0.41	312
Содержание парафинов, % мас.	10.80	917	10.25	379
Содержание смол, % мас.	7.40	792	4.13	295
Содержание асфальтенов, % мас.	1.81	724	1.22	260
Содержание азота, % мас.	0.16	210	0.08	44
Газосодержание, м ³ /т	108.32	305	133.01	99
Коксуемость, % мас.	3.22	170	1.12	11
Содержание ванадия, % мас.	0.0046	42	0.0013	29
Содержание никеля, % мас.	0.0008	17	0.0017	28

ческие параметры нефти и ведет к проблемам при разработке, добыче и транспортировке. Нефти АЗР малосернистые, более насыщены нефтяным газом (больше на 23%) и имеют высокое содержание никеля – более чем в 2 раза по сравнению с неарктической нефтью. В среднем все ПН характеризуются в соответствии с классификацией нефтей ^{10, 11} средней плотностью, повышенной вязкостью, содержанием парафинов (на 10% выше) и являются мало-смолистыми (содержание смол менее 8%), малоасфальтеновыми (содержание асфальтенов менее 3%), с низким газосодержанием (менее 200 м³/т) и обеднены металлами.

В АЗР наиболее высоким содержанием парафинов отличаются нефти следующих месторожде-

ний: Харьягинское, Восточно-Сарутаюское, имени Юрия Россихина, Восточно-Харьягинское и др. (содержание парафинов от 16 до 43 %) из ТПНГБ; Бованенковское, Северо-Толькинское, Северо-Варьганское, Ярудейское, Каракатаевское и др. (содержание парафинов от 17 до 25 %) из ЗСНГБ; в Притихоокеанском НГБ – Изменное, Верхне-Телекайское и Верхне-Эчинское (содержание парафинов от 19 до 28 %).

Сравнительный анализ свойств парафинистых нефтей в европейской и азиатской частях АЗР

Азиатская часть АЗР включает нефтегазоносные территории Енисейско-Анабарского, Западно-Сибирского, Лено-Вилуйского, Лено-Тунгусского, Притихоокеанского бассейнов, а евро-

Физико-химические свойства арктических парафинистых нефтей

Физико-химические показатели	Азиатская часть Арктики					Европейская часть Арктики
	Енисейско-Анабарский	Западно-Сибирский	Лено-Виллюйский	Притихо-океанский	Среднее значение	Тимано-Печорский
Плотность, г/см ³	0.8425	0.8417	0.8614	0.8371	0.8457	0.8448
Вязкость при 20 °С, мм ² /с	36.10	11.04	-	4.04	17.06	141.96
Температура застывания, °С	-	1.05	-	23.60	12.33	14.57
Содержание серы, % мас.	0.08	0.15	0.05	0.11	0.10	0.71
Содержание парафинов, % мас.	9.52	9.01	12.31	17.25	12.02	11.14
Содержание смол, % мас.	2.71	3.27	7.58	5.30	4.72	4.89
Содержание асфальтенов, % мас.	0.95	0.36	0.34	1.25	0.73	2.02
Содержание азота, % мас.	0.11	0.08	-	-	0.10	0.15
Газосодержание, м ³ /т	-	254.82	-	67.18	161.00	121.92
Коксуемость, % мас.	-	0.66	-	1.90	1.28	1.78
Содержание ванадия, % мас.	-	0.0001	-	0.00001	0.00006	0.0020
Содержание никеля, % мас.	-	0.00005	-	0.00002	0.00004	0.0026

пейскую часть представляет Тимано-Печорский НГБ. Физико-химические свойства нефтей азиатской и европейской частей Российской Арктики представлены в табл. 3.

Как видно из таблицы, нефти обеих частей АЗР имеют среднюю (по классификации ^{10, 11} плотность (от 0.84 до 0.88 г/см³), в Лено-Виллюйском бассейне ПН более тяжелые, чем в остальных НГБ. По вязкости нефти Тимано-Печорского бассейна соответствуют высоковязким нефтям, повышенной вязкостью отличаются нефти Енисейско-Анабарского НГБ, нефти Западно-Сибирского являются средневязкими (вязкость от 10 до 35 мм²/с), а в Притихоокеанском бассейне – маловязкими (вязкость менее 10 мм²/с). В среднем все арктические ПН имеют положительную температуру застывания, причем притихоокеанские нефти отличаются наиболее высокими ее значениями.

По содержанию серы арктические нефти ЗСНГБ характеризуются как малосернистые (менее 0.5% мас.), а нефти в ТПНГБ – среднесернистые (содержание серы от 0.5 до 1 %). К парафинистым нефтям с наиболее высоким содержанием парафинов относятся нефти Притихоокеанского и Лено-Виллюйского НГБ, меньшее содержание парафина характерно для западно-сибирских ПН. Содержание смол и асфальтенов самое минимальное в нефти Енисей-Анабарского бассейна. Содержание азота наименьшее у западно-сибирской нефти. Газонасыщенность самая высокая в ЗСНГБ, в остальных бассейнах газосодержание низкое (менее 200 м³/т). Металлонасыщенность самая высокая у тимано-печорских ПН.

В целом европейские арктические ПН более вязкие, с большим содержанием серы и асфальтенов, азота и металлов. Месторождений с высоким содержанием в нефти ванадия и никеля в азиатской Арктической зоне не установлено, однако, такие месторождения находятся в европейской час-

ти Арктики. ПН ЗСНГБ в среднем более парафинистые, газонасыщенные. По плотности, по содержанию смол и коксуемости нефти этих двух частей АЗР практически не отличаются.

Анализ свойств арктических парафинистых нефтей в зависимости от проницаемости и пористости нефтемещающих пород

Проведен анализ свойств нефтей в зависимости от условий их залегания. В табл. 4 приведены пластовые характеристики нефтемещающих пород.

Таблица 4

Пластовые характеристики залегания арктических парафинистых нефтей в низко- и среднепроницаемых продуктивных пластах

Пластовые характеристики	Низко-проницаемый коллектор	Средне-проницаемый коллектор
Температура пласта, °С	74.87	67.98
Давление пласта, МПа	29.01	30.44
Проницаемость, мкм ²	0.025	0.15
Пористость, %	14.58	15.71

Как видно из табл. 4, разность значений температуры и пористости пластов в разных коллекторах составляет приблизительно 10%, а проницаемость отличается практически на порядок.

Наиболее значимыми пластовыми характеристиками для отнесения запасов нефти к классу трудноизвлекаемых являются параметры, непосредственно связанные с коллекторскими свойствами вмещающих залежей и условиями залегания: проницаемость и пористость пород, пластовая температура и глубина залегания.

Проницаемость и пористость оказывают непосредственное влияние на режим разработки и используемые технологии извлечения нефти. По проницаемости продуктивные пласты делятся на низкопроницаемые (менее 0.05 мкм²), среднепроницаемые (от 0.05 до 0.5 мкм²) и высокопроницаемые (более 0.5 мкм²). Установлено, что в АЗР

**Физико-химические свойства арктических парафинистых нефтей
в низко- и среднепроницаемых пластах**

Показатель	Низкопроницаемый коллектор	Среднепроницаемый коллектор
Плотность, г/см ³	0.8383	0.8348
Вязкость при 20 °С, мм ² /с	8.09	12.60
Температура застывания, °С	4.50	- 7
Содержание серы, % мас. %	0.63	0.38
Содержание парафинов, % мас.	11.95	10.62
Содержание смол, % мас.	4.78	3.52
Содержание асфальтенов, % мас.	1.49	1.30
Содержание азота, % мас.	0.07	0.04
Газосодержание, м ³ /т	142.22	171.92
Коксуемость, % мас.	0.89	-
Содержание ванадия, % мас.	-	0.0001
Содержание никеля, % мас.	-	0.00005

Таблица 6

**Пластовые характеристики залегания арктических парафинистых нефтей
в продуктивных пластах с разной пористостью**

Пластовые характеристики	Низкопористый коллектор	Среднепористый коллектор	Высокопористый коллектор
Температура пласта, °С	81.00	82.52	44.74
Давление пласта, МПа	41.85	36.374	20.24
Проницаемость, мкм ²	-	0.096	0.16
Пористость, %	3.00	12.01	21.10

большинство коллекторов (52.6%) относится к низкопроницаемым, 40.7% – к среднепроницаемым и всего 6.7% являются высокопроницаемыми коллекторами. По нашим данным из БД, в низкопроницаемых пластах находится 20 образцов арктических ПН из месторождений ТПНГБ (Верхнегубешорское, Имени Р. Требса, Полярное, Усть-Талотинское, Харьягинское и Южно-Шапкинское) и ЗСНГБ (Ен-Яхинское, Новопортовское, Северо-Варьганское и Уренгойское), в среднепроницаемых – 21 образец. В табл. 5 приведены результаты анализа свойств ПН, залегающих в продуктивных пластах с разной проницаемостью. Видно, что в среднепроницаемых коллекторах нефти характеризуются меньшим содержанием серы (в 1.5 раза), парафинов (на 11%), смол (на 26%), асфальтенов (на 13%) и азота (на 57%), но с большими значениями вязкости (на 35%) и газосодержания (на 13%). Для ПН в среднепроницаемых коллекторах температура застывания нефти находится в отрицательном диапазоне. По значению плотности в обоих типах коллекторов ПН относятся к легким и мало- или средневязким нефтям.

Анализ свойств нефтей в зависимости от пористости пород показал, что по степени пористости горных пород эффективная емкость коллекторов разделяется на малую (при пористости менее 5%), среднюю (при пористости от 5 до 15 %) и большую (более 15%). Установлено, что всего 0.2% нефти из АЗР расположены в низкопористых коллекторах (пористость менее 5%), более 16% арктической нефти находится в среднепорис-

тых пластах и абсолютное большинство нефти (более 83%) залегают в высокопористых пластах с пористостью более 15%.

В табл. 6 представлены пластовые характеристики коллекторов различной пористости. Заметим, что средне- и высокопористые коллекторы одновременно являются и среднепроницаемыми. Видно, что значения пластовых температуры и давления в среднем уменьшаются по мере возрастания пористости пластов.

Результаты анализа свойств парафинистых нефтей в пластах разной пористости представлены в табл. 7, где показано, что в низкопористых коллекторах залегают ПН со средней плотностью, со средним содержанием серы и асфальтенов и высоким содержанием нефтяного газа. В средне- и высокопористых пластах ПН являются легкими, со средней вязкостью, малосернистыми, малосмолистыми и малоасфальтеновыми, с низким газосодержанием (менее 200 м³/т) и имеют отрицательную температуру застывания.

Анализ зависимости свойств парафинистых нефтей от глубины залегания в АЗР

Согласно данными из БД, в Российской Арктике более половины ПН (52%) находятся на средних глубинах от 2000 до 3000 м, имеются образцы и парафинистых нефтей, например в ТПНГБ (из месторождений Верхнегубешорское, Полярное, Тобойское, Харьягинское) или в ЗСНГБ (из Медвежьего и Уренгойского месторождений), залегающие на глубинах 3700–4000 м. Проведены исследования изменения физико-хи-

**Физико-химические свойства арктических парафинистых нефтей
в продуктивных пластах с разной пористостью**

Показатель	Низкопористый коллектор	Среднепористый коллектор	Высокопористый коллектор
Плотность, г/см ³	0.8645	0.8318	0.8371
Вязкость при 20 °С, мм ² /с	-	11.49	17.21
Температура застывания, °С	-	-8	-7
Содержание серы, % мас. %	0.63	0.34	0.48
Содержание парафинов, % мас.	9.92	12.63	9.66
Содержание смол, % мас.	4.99	3.96	4.20
Содержание асфальтенов, % мас.	7.30	1.25	0.91
Газосодержание, м ³ /т	490.05	167.04	112.08

мических свойств арктических ПН в зависимости от глубины залегания, которые показали наличие этой зависимости. Для иллюстрации на рис. 1 представлено изменение содержания парафинов в арктических ПН с ростом глубины залегания, из которого видно, что в среднем содержание парафинов с увеличением глубины возрастает от 7% на малых глубинах до 12% на глубинах 3000–4000 м.

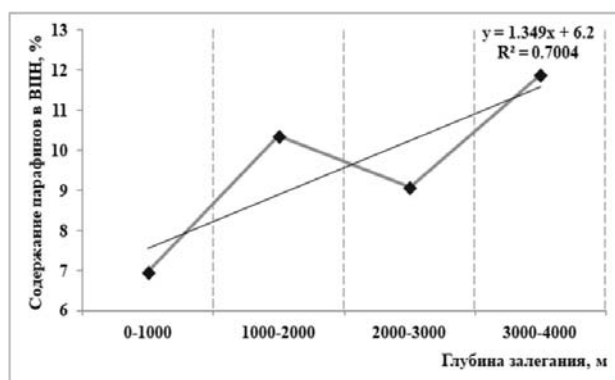


Рис. 1. Изменение содержание парафинов в арктических ПН в зависимости от глубины залегания

Таким образом, результаты исследований свойств ПН из 97 месторождений с парафинистой нефтью, выявленных на нефтеносных территориях Арктической зоны России, показали, что наибольшее количество их сосредоточено в Западно-Сибирском и Тимано-Печорском бассейнах. Арктические ПН по химическим характеристикам отличаются от неарктических более низким

содержанием серы (приблизительно в 2 раза), смол (почти в 2 раза), асфальтенов (на 33%), азота (в 2 раза), ванадия (больше в 3 раза). Арктические ПН по сравнению с неарктическими более вязкие и имеют положительную температуру застывания. Сравнительный анализ свойств арктических ПН европейской и азиатской частей АЗР показал, что европейские нефти более вязкие, с большим содержанием серы, асфальтенов, азота, и металлов, а азиатские арктические ПН имеют большее содержание парафинов и большую газонасыщенность.

Арктические ПН в основном находятся в низко- или среднепроницаемых, средне- или высокопористых коллекторах. По сравнению с нефтями из низкопроницаемых пластов, нефти в среднепроницаемых коллекторах характеризуются меньшим содержанием серы (в 1.5 раза), парафинов (на 11%), смол (на 26%), асфальтенов (на 13%) и азота (на 57%), но с большей вязкостью (на 35%) и газосодержанием (на 13%), имеют отрицательную температуру застывания. Нефти в средне- и высокопористых пластах ПН являются легкими, средне-вязкими, малосернистыми, мало-смолистыми и малоасфальтеновыми, с низким газосодержанием (менее 200 м³/т) и с отрицательной температурой застывания.

Приведенные в работе особенности физико-химических свойств и условий залегания арктических парафинистых нефтей могут быть востребованы в задачах совершенствования технологий добычи и транспортировки таких нефтей, актуальных для развития современной российской Арктики.

Литература

1. Prischepa O.M., Nefedov Y.V., Ibatullin A.K. Raw material source of hydrocarbons of the arctic zone of Russia // *Periodico Tche Quimica*.— 2020.— V.17, №36.— Pp.506-526.
2. Прищепа О.М., Меткин Д.М., Боровиков И.С. Углеводородный потенциал Арктической зоны России и перспективы его освоения // *Минеральные ресурсы России. Экономика и управление*.— 2019.— №3 (166).— С.14-28.
3. Филимонова И.В., Эдер Л.В., Мишенин М.В., Дякун А.Я. Восточная Сибирь и Дальний Восток как

References

1. Prischepa O.M., Nefedov Y.V., Ibatullin A.K. [Raw material source of hydrocarbons of the arctic zone of Russia]. *Periodico Tche Quimica*, 2020, no.17 (36), pp.506-526.
2. Prishchepa O.M., Metkin D.M., Borovikov I.S. *Uglevodorodnyi potentsial Arkticheskoy zony Rossii i perspektivy ego osvoeniya* [Hydrocarbon potential of the Arctic zone of Russia and prospects for its development]. *Mineral'nye resursy Rossii. Ekonomika i upravlenie* [Mineral resources of Russia. Economics and Management], 2019, no.3 (166), pp.14-28.

- основа устойчивого развития нефтегазового комплекса России // Вестник ТГУ. Экономика. – 2016. – №3 (35). – С.159-172.
4. Вечная мерзлота и освоение нефтегазоносных районов / Под. ред. Е.С. Мельникова и С.Е. Гречищева. – М.: ГЕОС, 2002. – 402 с.
5. Yashchenko I.G. Specific Features of the Arctic Hard-to-Recover Oil of Siberia // Chemistry for Sustainable Development. – 2019. – №27. – Pp.92-100.
6. Yashchenko I.G., Polishchuk Yu.M. Hard-to-recover, high quality oils in the Russian Arctic // Arctic Environmental Research. – 2018. – V.18, №4. – Pp.155-161.
7. Туманян Б.П., Романов Г.В., Нургалиев Д.К., Каюкова Г.П., Петрухина Н.Н. Перспективные аспекты преобразования высоковязких нефтей и природных битумов в промысловых условиях // Химия и технология топлив и масел. – 2014. – №3 (583). – С.6-8.
8. Петрухина Н.Н., Каюкова Г.П., Романов Г.В., Туманян Б.П., Фосс Л.Е., Косачев И.П., Мусин Р.З., Рамазанова А.И., Вахин А.В. Превращения высоковязкой нефти при каталитическом и некаталитическом акватермоллизе // Химия и технология топлив и масел. – 2014. – №4 (584). – С.30-37.
9. Лобанов А.А., Пустова Е.Ю., Золотухин А.Б. Исследование фазового поведения парафинов в пластовых углеводородных флюидах // Вестн. Сев. (Арктич.) федер. ун-та. Сер. Естеств. науки. – 2016. – №4 (596). – С.75-83.
10. Ященко И.Г., Полищук Ю.М. Трудноизвлекаемые нефти: физико-химические свойства и закономерности размещения. – Томск: В-Спектр, 2014. – 154 с.
11. Ященко И.Г., Полищук Ю.М. Классификация трудноизвлекаемых нефтей и анализ их качественных свойств // Химия и технология топлив и масел. – 2016. – №4. – С.50-56.
12. Прищепа О.М. Состояние сырьевой базы и добычи трудноизвлекаемых запасов нефти в России // Минеральные ресурсы России. Экономика и управление. – 2019. – №5(168). – С.14-20.
13. Prischepa O.M., Nefedov Y.V., Kochneva O.E. Raw material base of hard-to-extract oil reserves of Russia // Periodico Tche Quimica. – 2020. – №17 (34). – Pp.915-924.
14. Ященко И.Г., Полищук Ю.М. Географические особенности размещения трудноизвлекаемых нефтей на территории России // Вестник Российской академии естественных наук. Западно-Сибирское отделение. – 2018. – №21. – С.33-39.
15. Шарф И.В., Борзенкова Д.Н. Трудноизвлекаемые запасы нефти: понятие, классификационные подходы и стимулирование разработки // Фундаментальные исследования. – 2015. – №2-16. – С.3593-3597.
3. Filimonova I.V., Eder L.V., Mishenin M.V., Dyakun A.Ya. *Vostochnaya Sibir' i Dal'nii Vostok kak osnova ustoychivogo razvitiya neftegazovogo kompleksa Rossii* [Eastern Siberia and the Far East as the basis for the sustainable development of the Russian Oil and Gas Complex]. *Vestnik TGU. Ekonomika* [Bulletin of TSU. Economy], 2016, no.3 (35), pp.159-172.
4. *Vechnaya merzlota i osvoenie neftegazonosnykh rayonov* [Permafrost and development of oil and gas-bearing areas]. Ed. E.S. Melnikov, S.E. Grechishev. Moscow, GEOS Publ., 2002, 402 p.
5. Yashchenko I.G. [Specific Features of the Arctic Hard-to-Recover Oil of Siberia]. *Chemistry for Sustainable Development*, 2019, no.27, pp.92-100.
6. Yashchenko I.G., Polishchuk Yu.M. [Hard-to-recover, high quality oils in the Russian Arctic]. *Arctic Environmental Research*, 2018, no.18(4), pp.155-161.
7. Tumanyan B.P., Petrukhina N.N., Romanov G.V., Kayukova G.P., Nurgaliev D.K. [Promising Aspects of Heavy Oil and Native Asphalt Conversion under Field Conditions]. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 2014, vol.50, no.3, pp.185-188.
8. Petrukhina N.N., Tumanyan B.P., Kayukova G.P., Romanov G.V., Foss L.E., Kosachev I.P., Musin R.Z., Ramazanova A.I., Vakhin A.V. [Conversion Processes for High-Viscosity Heavy Crude Oil in Catalytic and Non-catalytic Aquathermolysis]. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 2014, vol.50, no.4, pp.315-326.
9. Lobanov A.A., Pustova E.Yu., Zolotukhin A.B. *Issledovanie fazovogo povedeniya parafinov v plastovykh uglevodorodnykh flyuidakh* [Investigation of the phase behavior of paraffins in reservoir hydrocarbon fluids]. *Vestn. Sev. (Arktich.) feder. un-ta. Ser. Estestv. Nauki* [Bulletin of the Northern (Arctic) Federal university. Natural Sci.], 2016, no.4, pp.75-83.
10. Yashchenko I.G., Polishchuk Yu.M. *Trudnoizvlekaemye nefti: fiziko-khimicheskie svoystva i zakonomernosti razmeshcheniya* [Hard-to-recover oil: physico-chemical properties and patterns of placement]. Tomsk, V-Spektr Publ., 2014, 154 p.
11. Yashchenko I.G., Polishchuk Y.M. [Classification of Poorly Recoverable Oils and Analysis of Their Quality Characteristics]. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 2016, vol.52, no.4, pp.434-444.
12. Prischepa O.M. *Sostoyaniye syr'yevoiy bazy i dobychi trudnoizvlekayemykh zapasov neftei v Rossii* [The state of the raw material base and production of hard-to-recover oil reserves in Russia]. *Mineral'nye resursy Rossii. Ekonomika i upravlenie* [Mineral resources of Russia. Economics and Management], 2019, no. 5(168), pp. 14-20.
13. Prischepa O.M., Nefedov Y.V., Kochneva O.E. [Raw material base of hard-to-extract oil reserves of Russia]. *Periodico Tche Quimica*, 2020, no.17(34), pp.915-924.
14. Yashchenko I.G., Polishchuk Yu.M. *Geograficheskie osobennosti razmeshcheniya trudnoizvlekaemykh neftej na territorii Rossii* [Geographical features of the placement of hard-to-recover oil on the territory of Russia]. *Vestnik Rossiyskoj akademii estestvennykh nauk. Zapadno-Sibirskoe otdelenie* [Bulletin of the Russian Academy of Natural Sciences. West Siberian Branch], 2018, no.21, pp.33-39.
15. Sharf I.V., Borzenkova D.N. *Trudnoizvlekaemye zapasy neftei: ponyatie, klassifikatsionnye podkhody i stimulirovanie razrabotki* [Hard-to-recover oil reserves: concept, classification approaches and stimulation of development]. *Fundamental'nye issledovaniya* [Basic Research], 2015, no.2-16, pp.3593-3597.

Н. Н. Михайлова (к.х.н., доц.), Э. И. Гасан-заде (асп.),
С. Ю. Шавшукова (д.т.н., доц.), С. С. Злотский (д.х.н., проф., зав. каф.)

ПРОГРЕССИВНЫЕ МЕТОДЫ УЛУЧШЕНИЯ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА

Уфимский государственный нефтяной технический университет
кафедра общей, аналитической и прикладной химии
450064, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; e-mail: ximik2008@mail.ru

N. N. Mikhailova, E. I. Gasan-zade, S. Yu. Shavshukova, S. S. Zlotsky

PROGRESSIVE METHODS OF IMPROVING OF DIESEL FUEL PARAMETERS

Ufa State Petroleum Technological University
1, Kosmonavtov Str., 450064, Ufa, Russia; e-mail: ximik2008@mail.ru

Возрастание требований к качеству дизельных топлив и необходимость расширения производства отечественных присадок и добавок к топливам обуславливает актуальность исследований в данной области. Рассмотрены результаты работ в области получения противоизносных присадок к дизельным топливам и промоторов воспламенения (цетаноповышающих добавок), полученных на основе доступного нефтехимического сырья. Показано, что Pt-содержащие цеолиты являются эффективными катализаторами изомеризации n-алканов.

Ключевые слова: дизельное топливо; нефтехимическое сырье; присадки; промоторы воспламенения; скорректированный диаметр пятна износа; смазывающая способность топлива; цетановое число.

Улучшение эксплуатационных характеристик дизельных топлив основано на применении присадок различного функционального назначения: противоизносных, антистатических, депрессорно-диспергирующих и др., а также промоторов воспламенения. Для обеспечения требований стандартов на НПЗ в топлива вводятся депрессорные и депрессорно-диспергирующие, противоизносные и цетаноповышающие присадки. Для улучшения эксплуатационных и экологических характеристик топлив на терминалах и нефтебазах в них могут добавляться пакеты присадок, в состав которых входят моющие, антикоррозионные, антистатические и другие компоненты.

До 1990-х гг. СССР полностью обеспечивал потребности в присадках к топливам. Появление

The increasing of requirements for the quality of diesel fuels and the need to expand the production of domestic additives to fuels determines the relevance of research in this area. The results of the work on the development of anti-wear additives to diesel fuels and ignition promoters (cetane-boosting additives) obtained on the basis of available petrochemical raw materials are considered. It has been shown that Pt-containing zeolites are effective catalysts for the isomerization of n-alkanes.

Key words: additives; adjusted wear spot diameter; cetane number diesel fuel; fuel lubricity; ignition promoters; petrochemical raw materials.

новой техники и принятие Россией европейских требований к экологическим характеристикам топлив привело к вытеснению отечественных реагентов зарубежными и сокращению сырьевой базы для производства присадок¹. В последние годы в связи с необходимостью скорейшего импортозамещения во всех отраслях промышленности нашей страны, одной из актуальных проблем становится расширение нефтехимической сырьевой базы для производства отечественных присадок с целью улучшения эксплуатационных характеристик отечественных дизельных топлив (ДТ).

Сведения о современных дизельных топливах и присадках к ним обобщены в работах²⁻⁵.

Перспективным направлением развития научных исследований в этой области является разработка многофункциональных «пакетных» при-

Дата поступления 17.08.22

садов. В пакет могут входить моющие компоненты, ингибиторы коррозии, деэмульгаторы, а в зависимости от требований заказчиков в его состав могут быть включены цетаноповышающие и смазывающие присадки, антистатики, а также присадки, снижающие пенообразование. Применение таких многофункциональных присадок в низких концентрациях при сравнительно небольших затратах позволяет довести качество топлив до требований современных стандартов и улучшить их эксплуатационные свойства, а также обеспечить решение ряда экологических проблем.

Некоторые результаты исследований совместимости присадок при составлении оптимальных композиций («пакетов») представлены в работах ^{6–8}.

Многофункциональная присадка к ДТ должна одновременно обеспечивать ⁹:

- противоизносные свойства (значение скорректированного диаметра пятна износа – СДПИ не должно превышать 460 мкм);
- седиментационную устойчивость (препятствовать расслоению при низких температурах);
- свойства промотора воспламенения (цетановое число не менее 51);
- свойства депрессора;
- противодымные свойства.

Авторами ¹⁰ разработана полифункциональная присадка, которая вводится в ДТ в концентрации 0.02–0.05 % и обеспечивает все указанные выше требования. В состав присадки входят (% мас.): депрессор – низкомолекулярный сополимер этилена с пропиленом (10), диспергирующий агент – сукцинимид (5), противодымный компонент – алкилсульфонат кальция (15), промотор воспламенения – 2-этилгексилнитрат (10), компонент для улучшения противоизносных свойств – алкиламида синтетических жирных кислот (10), разбавитель (смесь ДТ с бензином – 50). Оптимальные условия получения: температура 40–42 °С, время 1–1.5 ч. Данная присадка позволяет получить соответствующее стандартам ДТ как летних, так и зимних сортов.

В работе ¹¹ на основании исследования ряда индивидуальных соединений алкилнитратов и алкилпероксидов, а также их композиций, получена комплексная присадка, увеличивающая цетановое число ДТ до 52 единиц и проявляющая стабильность при хранении. В состав присадки в равном соотношении входят: дикумилпероксид, дитретбутилпероксид, 2-этилгексилнитрат.

Для получения активного компонента противоизносных присадок исследуются соединения классов карбоновых кислот, эфиров и амидов, полиаминов, талловые и прочие масла ¹².

В работе ¹³ показана возможность применения для получения противоизносной присадки технических алкилсалициловых кислот (АСК), которые производятся на ООО «Новокуйбышевский завод масел и присадок». Разработанная на основе очищенных АСК присадка обеспечивала снижение величины СДПИ до 245 мкм.

Авторами работы ¹⁴ изучена ингибирующая активность некоторых представителей класса ароматических аминов – С- и N-замещенных анилинов и предложена композиция, включающая ионол, Агидол-3, 2-метил-2-этилиндолин, которая подавляет окисление и смолообразование в дизельных топливах с низким содержанием серы.

В 2000–2020 гг. в Уфимском государственном нефтяном техническом университете были проведены работы по созданию противоизносных присадок к ДТ и промоторов воспламенения, полученным на основе продуктов нефтехимических производств ¹⁵.

Смазывающая способность топливных композиций оценивалась по значению СДПИ в соответствии с действующим стандартом (ГОСТ 9490-75). На первом этапе исследований О. А. Баулиным с сотр. было установлено, что при добавлении в ДТ моноциклических ароматических углеводородов (0.5% мас.) наблюдалось уменьшение СДПИ с 0.9 до 0.8 мм. При увеличении концентрации аренов до 5% мас. СДПИ составляет 0.65 мм, до 11% мас. – 0.5 мм. При добавлении в ДТ *n*-алканов с числом атомов углерода 11–21 (0.5–1 % об.) отмечен эффект снижения СДПИ до 0.7–0.8 мм. Введение в топливные композиции бициклических аренов, алкенов и алканов изостроения не оказало существенного влияния на величину СДПИ ¹⁶.

В результате изучения влияния на СДПИ добавок индивидуальных кислородсодержащих соединений О. А. Баулиным с сотр. было установлено, что их эффективность снижается в ряду: карбоновые кислоты > альдегиды > простые эфиры. Среди исследованных индивидуальных веществ и технических смесей наибольший положительный эффект показали олеиновая и энантовая кислоты, а также анисовый альдегид (0.1–1.5 % об.). К снижению величины СДПИ на 20% приводило введение в топливо энантовой кислоты (1% об.), на 30% – олеиновой кислоты (1.5% об.) ¹⁷.

Впервые было установлено, что добавка высокомолекулярных побочных продуктов (фракция 180–320 °С) процесса гидроформилирования пропилена (ППГП), осуществляемого на предприятии «Газпром нефтехим Салават», повышает смазывающую способность ДТ. Лучшие результаты были получены при использовании ППГП, содержащих в основном алифатические спирты с числом атомов углерода ≥ 8 ($\geq 70\%$) и карбоновые

кислоты ($\geq 20\%$). Эти данные легли в основу промышленного производства противоизносной присадки ПС-1. ДТ, содержащее присадку ПС-1 в количестве 0.5% об., полностью соответствовало требованиям стандарта качества¹⁸.

В дальнейшем для повышения противоизносных характеристик ДТ была установлена возможность использовать в качестве добавок побочные продукты промышленного производства бутиловых спиртов (ППБС). Было установлено, что основными компонентами ППБС ($>55\%$), являются вторичные спирты изостроения, содержащие 8–12 атомов углерода¹⁹.

Было предложено разделить ППБС на две фракции: низкокипящую (нк–195 °С и высококипящую (195 °С–кк), которая обогащена спиртами изостроения. При введении в ДТ данной фракции в количестве 0.1–0.5 % мас. СДПИ уменьшался на 25–30 %²⁰.

Важнейшим показателем ДТ является цетановое число, которое определяет способность к самовоспламенению. Применение промоторов воспламенения позволяет улучшить пусковые характеристики двигателя, увеличить полноту сгорания топлива, снизить нагарообразование в камере сгорания²¹.

О. А. Баулиным с сотр. установлено, что продукты нитрования спиртовых компонентов низкокипящей фракции ППБС (нк–195 °С) обладают цетаноповышающими свойствами. Лучшие результаты нитрования ППБС получены при использовании смеси азотной и серной кислот (температура 5–10 °С и продолжительность реакции 1–1.5 ч)²². Введение в гидроочищенное ДТ синтезированной на основе ППБС присадки в количестве 0.2–0.5 % мас. обеспечивало увеличение цетанового числа на 6–9 пунктов²³.

Таким образом, на основе побочных продуктов нефтехимических производств разработаны присадки и добавки, улучшающие эксплуатационные характеристики ДТ.

Для улучшения вязкостно-температурных характеристик ДТ широко используются процессы трансформации содержащихся в нем нормальных парафинов в углеводороды изостроения. На примере гидроизомеризации *n*-гексадекана О. А. Баулин с сотр. показали, что для этой цели в качестве гетерогенных катализаторов могут быть успешно использованы цеолитные материалы с кислотными свойствами и содержанием платины 0.3–0.5 %. В результате изучения механизма каталитических превращений было установлено, что за изомеризацию отвечают слабые кислотные центры, а присутствие платины обеспечивает практически полное гидрирование промежуточных алкенов изостроения. В лучших условиях гидроизомеризации (температура 360–400 °С, давление 4 МПа, объемная скорость подачи сырья 1 ч⁻¹) конверсия составляет не менее 85% при селективности по изогексадекану 80–90 %²⁴.

Также на основе побочных продуктов нефтехимических производств: ППБС и отхода производства полиэтилена высокого давления получена присадка для улучшения низкотемпературных свойств ДТ. Полученная присадка в концентрации 0.2% мас. увеличивает депрессорный эффект на 20 °С²⁵.

Приведенные результаты исследований демонстрируют возможности решения проблемы импортозамещения эффективных присадок к дизельным топливам и одновременно рационального применения побочных продуктов нефтехимических производств.

Литература

1. Данилов А.М. Новый взгляд на присадки к топливам // Нефтехимия. – 2020. – Т.60, №2. – С.163-171.
2. Данилов А.М. О возможностях обеспечения производства топлив отечественными присадками // Нефтегазохимия. – 2015. – №3. – С.74-76.
3. Митусова Т.Н., Полина Е.В., Калинин М.В. Современные дизельные топлива и присадки к ним. – М.: Техника, 2002. – 64 с.
4. Кузнецов А.В. Топливно-смазочные материалы. – М.: КолосС, 2007. – 199 с.
5. Данилов А.М. Применение присадок в топливах. – СПб.: Химиздат, 2010. – 368 с.
6. Минибоева Л.К., Д.А. Ахметзянов, Р.Р. Усманов, О.А. Баулин Исследование влияния эффективности промоторов воспламенения на показатели качества дизельного топлива // Баш. хим. ж. – 2012. – Т.19, №1. – С.149-153.

References

1. Danilov A.M. *Novyi vzglyad na prisadki k toplivam* [A new look at fuel additives]. *Neftekhimiya* [Petrochemicals], 2020, vol.60, no.2, pp.163-171.
2. Danilov A.M. *O vozmozhnostyakh obespecheniya proizvodstva topliv otechestvennymi prisadkami* [About the possibility of providing fuels with domestic additives]. *Neftegazokhimiya* [Oil and gas chemistry], 2015, no.3, pp.74-76.
3. Mitusova T.N., Polina E.V., Kalinina M.V. *Sovremennye dizel'nye topliva i prisadki k nim* [Modern diesel fuels and additives to them]. Moscow, Tekhnika Publ., 2002, 64 p.
4. Kuznetsov A.V. *Toplivno-smazochnye materialy* [Fuel and lubricants]. Moscow, KolosS Publ., 2007, 199 p.
5. Danilov A.M. *Primenenie prisadok v toplivakh* [Application of additives to fuels]. Saint-Petersburg, Khimizdat Publ., 2010, 368 p.

7. Мокроусов А.С., Назаров С.В., Артемов В.В., Котельников А.Е. Разработка состава многофункционального пакета присадок для малосернистых дизельных топлив // Технические науки в России и за рубежом: материалы II Междунар. науч. конф. – М. Буки-Веди, 2012. – С.128-130.
8. Бектилезов А.Ю., Остриков В.В., Корнев А.Ю. К вопросу влияния многофункциональных присадок на смазывающие свойства дизельных топлив // Молодой ученый. – 2022. – №23(418). – С.63-68.
9. Рахманкулов Д.Л., Долматов Л.В., Николаева С.В., Латыпова Ф.Н., Шавшукова С.Ю., Удалова Е.А., Вильданов Ф.Ш. Товароведение нефтяных продуктов. Т. 5. Новые источники топлива, энергии и химического сырья как альтернатива нефти. Кн. 2. – М.: Интер, 2010. – 696 с.
10. Гришина И.Н., Башкатова С.Т., Луис Эррера, Колесников И.М. Многофункциональная присадка к дизельным топливам // Химия и технология топлив и масел. – 2007. – №3(541). – С.25-27.
11. Закирова З.Р., Ибрагимов Р.К., Петрова А.Н., Ибрагимова Д.А., Артыков А.А. Эффективность цетаноповышающих присадок к дизельным топливам // Вестник технологического университета. – 2016. – Т.19, №11. – С.63-66.
12. Данилов А.М. Развитие исследований в области присадок к топливам // Нефтехимия. – 2015. – Т.55, №3. – С.179-190.
13. Тыщенко В.А., Котов С.В., Тимофеева Г.В., Котова Н.С., Онучак Л.А., Родин М.А. Разработка противозносной присадки к малосернистым дизельным топливам на основе технических алкилсалициловых кислот // Вестник СамГУ. – 2011. – № 2(83). – С.201-208.
14. Курамшин Э.М., Имашев У.Б. Композиционная присадка для малосернистых дизельных топлив // Баш. хим. ж. – 2012. – Т.19, №3. – С.8-11.
15. Баулин О.А., Галиакбаров А.Р., Рахимов М.Н. Повышение смазывающей способности дизельного топлива с улучшенными экологическими показателями // Нефтепереработка и нефтехимия-2005: матер. междунар. конф. – Уфа: ИНХП, 2005. – С.190.
16. Беяков В.М., Баулин О.А., Рахимов М.Н., Мустафин И.А., Сабирзянов А.И., Галиахметов Р.Н. О смазывающих свойствах индивидуальных углеводородов и их смесей // Нефтегазовое дело. – 2016. – Т.14, №4. – С.87-89.
17. Баулин О.А., Рахимов М.Н., Рахимова З.Ф., Ахметов А.Ф. Вариант повышения смазывающей способности дизельных топлив с улучшенными экологическими показателями // Баш. хим. ж. – 2005. – Т.12, №4. – С.72-74.
18. Пат. №2254357 РФ. Композиция жидкого топлива / Рахимов М.Н., Ишмияров М.Х., Рахимов Х.Х., Рогов М.Н., Баулин О.А., Чистов О.И. // Опубл. 20.06.2005.
19. Минибаява Л.К., Усманов Р.Р., Баулин О.А., Рахимов М.Н. Синтез промоторов воспламенения для дизельных топлив // Мировое сообщество: проблемы и пути решения. – 2009. – №26. – С.17-19.
20. Минибаява Л.К., Усманов Р.Р., Баулин О.А. Ассортимент присадок к дизельным топливам // Мировое сообщество: проблемы и пути решения. – 2010. – № 28. – С.30-40.
6. Minibaeva L.K., Akhmetzyanov D.A., Usmanov R.R., Baulin O.A. *Issledovanie vliyaniya effektivnosti promotorov vosplamneniya na pokazateli kachestva dizel'nogo topliva* [Investigation of the effect of the effectiveness of ignition promoters on diesel fuel quality indicators]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2012, vol.19, no.1, pp.149-153.
7. Mokrousov A.S., Nazarov S.V., Artemov V.V., Kotelnikov A.E. *Razrabotka sostava mnogofunktsional'nogo paketa prisadok dlya malosernistykh dizel'nykh topliv* [Development of the composition of a multifunctional additive package for low-sulfur diesel fuels]. *Tekhnicheskie nauki v Rossii i za rubezhom: materialy II Mezhdunar. nauch. konf.* [Technical sciences in Russia and abroad: Proc. of the II Int. Sci. Conf.]. Moscow, Buki-Vedi Publ., 2012, pp.128-130.
8. Bektilevov A.Yu., Ostrikov V.V., Kornev A.Yu. *K voprosu vliyaniya mnogofunktsional'nykh prisadok na smazyvayushchie svoystva dizel'nykh topliv* [On the issue of the influence of multifunctional additives on the lubricating properties of diesel fuels]. *Molodoy uchenyi* [Young scientist], 2022, no.23(418), pp.63-68.
9. Rahmankulov D.L., Dolmatov L.V., Nikolaeva S.V., Latypova F.N., Shavshukova S.Yu., Udalova E.A., Vil'danov F.Sh. *Tovarovedenie neftyanykh produktov*. [Commodity science of petroleum products]. Moscow, Inter Publ., 2010, vol.5, book 2, 696 p.
10. Grishina I.N., Bashkatova S.T., Errera L., Kolesnikov I.M. [A Multifunctional Additive for Diesel Fuels]. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 2007, vol.43, no.3, pp.206-210.
11. Zakirova Z.R., Ibragimov R.K., Petrova A.N., Ibragimova D.A., Artykov A.A. *Effektivnost' tsetanpovyshayushchikh prisadok k dizel'nykh toplivam* [Efficiency of cetane-boosting additives for diesel fuels]. *Vestnik tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of the Technological University], 2016, vol.19, no.11, pp.63-66.
12. Danilov A.M. [Progress in Research on Fuel Additives]. *Petroleum Chemistry*, 2015, vol.55, no.3, pp.169-179.
13. Tyshchenko V.A., Kotov S.V., Timofeeva G.V., Kotova N.S., Onuchak L.A., Rodin M.A. *Razrabotka protivoznosnoy prisadki k malosernistym dizel'nykh toplivam na osnove tekhnicheskikh alkilsalitsilovykh kislot* [Development of an anti-wear additive to low-sulfur diesel fuels based on technical alkylsalicylic acids]. *Vestnik SamGU* [Bulletin of the Samara State University], 2011, no.2(83), pp.201-208.
14. Kuramshin E.M., Imashev U.B. *Kompozitsionnaya prisadka dlya malosernistykh dizel'nykh topliv* [Composite additive for low sulfur diesel fuels]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2012, vol.19, no.3, pp.8-11.
15. Baulin O.A., Galiakbarov A.R., Rahimov M.N. *Povyshenie smazyvayushchey sposobnosti dizel'nogo topliva s uluchshennymi ekologicheskimi pokazatelyami* [Improving the lubricity of diesel fuel with improved environmental indicators]. *Neftepererabotka i neftekhimiya-2005: mater. mezhdunar. konf.* [Oil refining and petrochemistry-2005: Proc. of the Int. conf.]. Ufa, INKhP Publ., 2005, p.190.
16. Belyakov V.M., Baulin O.A., Rakhimov M.N., Mustafin I.A., Sabirzyanov A.I., Galiakhmetov R.N. *O smazyvayushchikh svoystvakh individual'nykh uglevodorodov i ikh smesey* [On the lubricating properties of individual hydrocarbons and their mixtures]. *Neftegazovoe delo* [Oil and gas business], 2016, vol.14, no.4, pp.87-89.

21. Митусова Т.Н. Современное состояние производства дизельных топлив. Требования к качеству // Мир нефтепродуктов.– 2009.– № 9-10.– С. 6-16.
22. Пат. №2525552 РФ. Присадка для повышения цетанового числа дизельного топлива и способ ее получения / Минибаева Л.К., Баулин О.А., Рахимов М.Н., Усманов Р.Р., Янышев В.В. // Оpubл. 20.08.2014.
23. Алипов Д.Е., Зиннатуллина Г.М., Баулин О.А., Шахова Ф.А., Мухамадеева А.И., Карпенко Е.М., Гумерова Э.Т., Спащенко А.Ю. Влияние присадок на эксплуатационные и экологические характеристики дизельных топлив // Нефтегазовое дело.– 2014.– Т.12, №2.– С.92-99.
24. Беркань В.О., Азнабаев Ш.Т., Сидоров Г.М., Алипов Д.Е. Изучение эффективности использования цеолитных материалов в качестве компонентов катализаторов гидроизомеризации *n*-алканов // Баш. хим. ж.– 2017.– Т.24, №1.– С.67-72.
25. Зиннатуллина Г.М., Баулин О.А., Спащенко А.Ю., Алипов Д.Е., Шайхутдинова Р.Т. Улучшение низкотемпературных свойств дизельного топлива // Socar Proceeding.– 2018.– №2.– С.77-81.
17. Baulin O.A., Rakhimov M.N., Rakhimova Z.F., Akhmetov A.F. *Variant povysheniya smazyvayushchey sposobnosti dizel'nykh topliv s uluchshennymi ekologicheskimi pokazatelyami* [A variant of increasing the lubricity of diesel fuels with improved environmental performance]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2005, vol.12, no.4, pp. 72-74.
18. Rakhimov M.N., Ishmiyarov M.Kh., Rakhimov Kh.Kh., Rogov M.N., Baulin O.A., Chistov O.I. *Kompozitsiya zhidkogo topliva* [Composition of liquid fuel]. *Patent RF* no.2254357, 2005.
19. Minibayeva L.K., Usmanov R.R., Baulin O.A., Rakhimov M.N. *Sintez promotorov vosplamneniya dlya dizel'nykh topliv* [Synthesis of ignition promoters for diesel fuels]. *Mirovye soobshchestvo: problemy i puti resheniya* [World community: problems and solutions], 2009, no.26, pp.17-19.
20. Minibaeva L.K., Usmanov R.R., Baulin O.A. *Assortiment prisadok k dizel'nykh toplivam* [Assortment of additives to diesel fuels]. *Mirovye soobshchestvo: problemy i puti resheniya* [The world community: problems and solutions], 2010, no.28, pp.30-40.
21. Mitusova T.N. *Sovremennoe sostoyanie proizvodstva dizel'nykh topliv. Trebovaniya k kachestvu* [The current state of diesel fuel production. Quality requirements]. *Mir nefteproduktov* [The world of petroleum products], 2009, no.9-10, pp.6-16.
22. Minibaeva L.K., Baulin O.A., Rakhimov M.N., Usmanov R.R., Yanysh V.V. *Prisadka dlya povysheniya cetanovogo chisla dizel'nogo topliva i sposob ee polucheniya* [Additive for increasing the cetane number of diesel fuel and the method of its production]. *Patent RF* no.2525552, 2014.
23. Alipov D.E., Zinnatullina G.M., Baulin O.A., Shahova F.A., Muhamadeeva A.I., Karpenko E.M., Gumerova E.T., Spashchenko A.Yu. *Vliyanie prisadok na ekspluatatsionnye i ekologicheskie kharakteristiki dizel'nykh topliv* [The influence of additives on the operational and environmental characteristics of diesel fuels]. *Neftegazovoe delo* [Oil and gas business], 2014, vol.12, no.2, pp.92-99.
24. Berkan' V.O., Aznabaev Sh.T., Sidorov G.M., Alipov D.E. *Izuchenie effektivnosti ispol'zovaniya tseolitnykh materialov v kachestve komponentov katalizatorov gidroizomerizatsii n-alkanov* [Studying the effectiveness of using zeolite materials as components of catalysts for hydroisomerization of *n*-alkanes]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2017, vol.24, no.1, pp.67-72.
25. Zinnatullina G.M., Baulin O.A., Spashchenko A.YU., Alipov D.E., Shajhutdinova R.T. *Uluchshenie nizkotemperaturnykh svoystv dizel'nogo topliva* [Improvement of low-temperature properties of diesel fuel]. *Socar Proceeding*, 2018, no.2, pp.77-81.

В. П. Лосев (вед.инж.) ¹, Р. Р. Япаев (асп.) ¹, Р. Ш. Япаев (к.т.н., доц.) ¹,
О. Ю. Белоусова (к.т.н., доц.) ¹, А. Ф. Ахметов (д.т.н., проф.) ¹, Б. Г. Печеный (д.т.н., проф.) ²

ПРИМЕНЕНИЕ ОСТАТОЧНЫХ ПРОДУКТОВ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ ПРИ ИЗГОТОВЛЕНИИ ВЫСОКОКАЧЕСТВЕННЫХ АСФАЛЬТОБЕТОННЫХ СМЕСЕЙ

¹ Уфимский государственный нефтяной технический университет
кафедра технологии нефти и газа
450064, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; e-mail: seriyjah@gmail.com

² Северо-Кавказский филиал Белгородского государственного технологического университета им. В. Г. Шухова
357202, г. Минеральные Воды, ул. Железноводская, 24; e-mail: kurbatov_bgtu@list.ru

V. P. Losev ¹, R. R. Yapaev ¹, R. Sh. Yapaev ¹, O. Yu. Belousova ¹,
A. F. Akhmetov ¹, B. G. Pechenyi ²

THE USE OF RESIDUAL PRODUCTS OF OIL REFINING IN THE MANUFACTURE OF HIGH-QUALITY ASPHALT MIXTURES

¹ Ufa State Petroleum Technological University
1, Kosmonavtov Str., 450064, Ufa, Russia; e-mail: seriyjah@gmail.com

² North-Caucasian branch of Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov
24, Zheleznovodskaya Str., 357202, Mineralnye Vody, Russia; e-mail: kurbatov_bgtu@list.ru

Представлены результаты исследования возможностей получения высококачественных асфальтобетонных смесей с применением тяжелого вакуумного остатка процесса висбрекинга в качестве основного компонента и прямогонного гудрона в качестве пластификатора. Внедрение предлагаемой авторами методики позволит обеспечить: высокую технологическую подвижность асфальтобетонной, полимерасфальтобетонной, щебеночно-мастичной смеси; теплостойкость дорожного покрытия, сохранение прочности при повышенной температуре летом и предохранение его от волнообразования, сдвигов, наплывов; устойчивое сцепление с минеральными материалами разных пород и водостойкость асфальтобетона; снижение себестоимости асфальтобетонной смеси.

Ключевые слова: асфальтобетонная смесь; битумное вяжущее; висбрекинг-остаток; прямогонный гудрон; тяжелые нефтяные остатки.

The results of a study of the possibilities of obtaining high-quality asphalt concrete mixtures using a heavy vacuum residue of the visbreaking process as the main component and straight-run tar as a plasticizer are presented. The implementation of the methodology proposed by the authors will ensure: high technological mobility of asphalt concrete, polymer asphalt concrete, crushed stone-mastic mixture; heat resistance of the road surface, maintaining strength at elevated temperatures in summer and protecting it from wave formation, shifts, and influxes; stable adhesion to mineral materials of different breeds and water resistance of asphalt concrete; reducing the cost of asphalt concrete mix.

Key words: asphalt concrete mixture; bitumen binder; visbreaking residue; straight-run tar; heavy oil residues.

С каждым годом все более актуальным становится вопрос повышения качества асфальтобетонных дорожных покрытий. Асфальтобетон и асфальтобетонная смесь представляют собой высококонцентрированную дисперсную систему^{1–3}, состоящую из органического вяжущего и минерального материала, где доминирующее влияние на качество асфальтобетонных покрытий оказывает качество органического вяжущего, используемого при производстве асфальтобетонных смесей, технология приготовления и технологические свойства смеси при укладке в покрытие. Это обстоятельство ставит задачу получить на основе битума долговечный материал, обладающий комплексом необходимых структурно-механических и адгезионных свойств. Для удовлетворения этих требований особо значение имеют такие свойства битума, как высокая теплостойкость, обеспечивающая сохранение прочности дорожного покрытия при повышенной температуре летом и предохранение его от волнообразования, сдвигов, наплывов; высокое и устойчивое сцепление с сухой и влажной поверхностью минерального материала (адгезия); высокое внутримолекулярное сцепление (когезия). В России товарные нефти характеризуются низким содержанием смол и асфальтенов, которые являются носителями теплостойкости и адгезии^{4, 5}. Поэтому для получения дорожных битумов марок БНД (битум нефтяной дорожный) требуется процесс окисления прямогонного гудрона с наиболее благоприятной вязкостью при 80 °С от 20 до 60 с для образования смол и накопления асфальтенов. Между тем, в последние годы выпускаемые отечественными производителями битумы марки БНД по отдельным показателям не удовлетворяют требованиям ГОСТ 33133-2013. Снижение качества битума связано с ухудшением качества битумного сырья, поступающего на окислительные установки^{6–8}. Основной причиной является все возрастающий отбор из нефти светлых нефтепродуктов и масляной части на нефтеперерабатывающих заводах. В результате из полученного остатка высоковакуумной дистилляции (гудрона) с условной вязкостью при 80 °С более 80 до 160 с даже при использовании современных технологий не всегда удается получить способом окисления хороший дорожный битум. Сложившаяся ситуация вынуждает дорожников зачастую использовать в дорожном строительстве недоброкачественный битум либо искать способы улучшения качества такого битума введением различных присадок, добавок и модификаторов. Однако применение и использование добавок и модификаторов приводит к удорожанию стоимости дорожного строительства.

Известно, что одним из важных показателей качества битума является его сцепление с минеральными материалами, обеспечивающее водостойкость и прочность дорожных покрытий. В тоже время большинство отечественных дорожных битумов не обеспечивают сцепление с каменными материалами даже из основных пород.

Поэтому целью настоящей работы было создание и внедрение новых органических вяжущих для дорожного покрытия, способных повысить экономичность и срок службы автомобильных дорог.

Установлено, что органическое вяжущее в асфальтобетонной смеси может находиться как в объемном, так и в структурированном состоянии. По мнению многих ученых, основополагающее значение в составе асфальтобетона отводится не свободному битуму, а микроструктуре, которая вносит наибольший вклад в формирование свойств асфальтобетона. Для повышения прочности и водостойкости обеспечения требуемой деформативности дорожного покрытия, выполненного из асфальтобетонной смеси, необходимо, чтобы максимальное количество органического вяжущего было адсорбировано минеральным материалом, а содержание свободного битума сведено к минимальному значению⁹.

Исследования химического состава структурированного битума показали его значительное отличие от химического состава свободного битума. При контакте минерального материала и битума возникает процесс адсорбции. Воздействие поверхности минерального материала на битум может распространяться на определенную толщину битума, что в свою очередь, зависит от природы минерального материала, химического состава битума и содержания в нем собственных поверхностно-активных веществ^{10, 11}. На поверхности каменного материала образуются структурированные оболочки битума, плотность и вязкость которых имеют максимальное значение у границы раздела битум–минеральный материал. При удалении от этой границы вязкость и плотность битума уменьшаются и достигают минимальных значений в зоне перехода структурированной оболочки в объемный битум. При объединении минерального материала с вяжущим параллельно с адсорбционными процессами имеет место и капиллярная диффузия более легких компонентов битума в зерна минерального материала. Наибольшую активность при этом проявляют высокомолекулярные соединения вяжущего – смолисто-асфальтеновые вещества, содержащие активные функциональные группы ($-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$), а наименее активными являются масла. Также принято считать, что битумы, имеющие в своем составе ненасыщенные углеводородные соединения,

обладают хорошими адгезионными свойствами. Активный битум имеет либо коагуляционную структурную сетку из полярных асфальтенов, либо при надмолекулярной структуре содержит достаточно большое количество поверхностно-активных веществ, либо в своем составе имеет много ненасыщенных соединений¹¹.

В то же время, асфальтеновые химически активные функциональные группы, входящие в состав смолисто-асфальтеновых комплексов, способны полностью вступать в реакцию лишь при отсутствии закрывающей их масляной пленки и частично в зависимости от толщины масляной пленки. Химически активные компоненты битума, способные обеспечить надежное сцепление с минеральным материалом, блокированы масляной оболочкой. Следовательно, чем выше содержание смолисто-асфальтеновых компонентов и ненасыщенных углеводородов в битуме и тоньше масляная пленка, тем лучше его адгезионные свойства. Отсюда следует, что качество органического вяжущего как в структурированном, так и в свободном виде можно связывать с его групповым химическим составом, что значительно упростит целенаправленное получение требуемых свойств асфальтобетона. Обладая эффективным методом регулирования микроструктуры, можно существенно менять свойства асфальтобетона.

Для решения этой задачи нами был предложен метод нанесения на минеральный материал не менее двух слоев органического вяжущего разного химического состава, обеспечивающего требования для ориентировочного слоя и свободного битума, используя при этом в качестве органического вяжущего остаточные продукты нефтепереработки.

Методика базируется на применении активного (битума) остаточного продукта процесса висбрекинга в качестве основного компонента органического вяжущего для создания ориентировочного слоя на минеральном материале, а в качестве свободного неактивного битума использовать остаточный продукт высоковакуумной переработки нефти (гудрон).

Тяжелый остаток висбрекинга образуется на ПАО АНК «Башнефть» («Башнефть-Новый») после процесса висбрекинга гудрона и вакуумной перегонки крекинг-остатка. В настоящее время крекинг-остаток является сырьем для производства котельных топлив.

Остаток висбрекинга, изготовленный по определенной технологической схеме в режиме работы установки, с температурой размягчения от 60 до 70 °С, с содержанием асфальтенов от 30 до 37 % имеет свойства активного битума и благоприят-

ный химический состав, который обеспечивает 100% сцепление с минеральным материалом основных пород и не менее 80% с кислыми породами. Остаток висбрекинга обладает уникальными физико-химическими свойствами для ориентировочного слоя и достижения поставленной задачи по повышению адгезии с минеральным материалом и теплостойкости асфальтобетона. Это объясняется тем, что остаток висбрекинга кроме повышенного содержания асфальтенов, в сравнении с окисленными дорожными битумами, содержит малостабильные непредельные углеводороды и минимально необходимое количество ароматических и парафино-нафтеновых углеводородов для смачивания и абсорбции.

Комплекс вышеперечисленных отдельных физико-химических свойств, остаток висбрекинга имеет преимущество над окисленным дорожным битумом и позволяет достигать хорошего сцепления остатка висбрекинга со щебнем, песком и минеральным порошком в течение 10–15 с их контакта на первом этапе смешивания. Известно, что битумы из крекинг-остатков имеют один существенный недостаток – они нестабильны и «стареют» быстрее окисленных битумов из-за присутствия непредельных углеводородов и свободных радикалов⁵. На первом этапе смешивания с минеральными материалами остаток висбрекинга формирует адсорбционные слои, молекулы которого имеют меньшую подвижность, чем в свободном битуме, что снижает их реакционную способность, а, следовательно, и скорость старения. Известно также, что окислением крекинг-остатков с гудроном первичной перегонки в определенных соотношениях удастся получать битумы всех марок⁵.

Гудрон высоковакуумной перегонки нефти с содержанием масляной части более 60% является пластификатором, наносится вторым слоем и выполняет функции диффузного слоя и объемного органического вяжущего в пленке на минеральных материалах асфальтобетонной смеси, а также выполняет охранную функцию против старения органического вяжущего ориентированного слоя, образовавшегося после смешивания минеральных материалов с остатком висбрекинга.

Материалы и методы

Материалы исследования и физико-химические свойства сырья:

В качестве связующего использовался остаток висбрекинга установки Уфимского НПЗ «Новый» с температурой размягчения по методу «Кольцо и Шар» (КиШ) 60 С и 69 °С (табл. 1).

Таблица 1
Физико-химические свойства остатка висбрекинга

№ обр.	Плотность, d_{20}^{20} , г/см ³	Пенетрация, 0.1 мм при 25 °С	Температура размягчения по КиШ, °С	
1	1.056	18	60	
2	1.062	11	69	
Групповой химический состав, %				
№ обр.	асфальтены	смолы	масла	
			ароматические	парафинонафтеновые
1	30	26	32	12
2	36	24	29	11

В качестве пластификатора использовались:

- гудрон высоковакуумной перегонки нефти Грозненского НПЗ с условной вязкостью Ву5 при 80 °С 105 с;
- гудрон высоковакуумной перегонки нефти Московского НПЗ с условной вязкостью Ву5 при 80 °С 161 с;
- гудрон высоковакуумной перегонки нефти Омского НПЗ с условной вязкостью Ву5 при 80 °С 77 с (табл. 2).

Таблица 2
Физико-химические свойства гудрона

Гудроны	Плотность, d_{20}^{20} , г/см ³	Температура размягчения по КиШ, °С	Температура вспышки в открытом тигле, °С	
ВУ ₈₀ -161	0.998	36	240	
ВУ ₈₀ -105	0.993	33	220	
ВУ ₈₀ -77	0.991	28	190	
Групповой химический состав, %				
Гудроны	асфальтены	смолы	масла	
			ароматические	парафинонафтеновые
ВУ ₈₀ -161	12.7	28.3	38.0	21.0
ВУ ₈₀ -105	9.8	29.2	39.6	21.4
ВУ ₈₀ -77	7.1	30.7	41.2	22.0

Минеральные материалы:

- щебень, песок (отсев от дробления) – порфировые изверженных пород Абзаковского месторождения Абзелиловского района Республики Башкортостан с маркой по дробимости 1200, маркой морозостойкости F-300, маркой истираемости И1;
- минеральный порошок МП1 (известняк карьера Мурсалимкино) производства ОАО «Башкиравтодор», соответствующий ГОСТ 9128-2013.

Методика проведения испытаний

На первом этапе производства горячей асфальтобетонной смеси, минеральные материалы разогревают до 160–170 °С перемешивали в течение 15–20 с в смесителе с разогретым до 160–170 °С нефтяным органическим вяжущим, представляющим собой полутвердый остаток процес-

са висбрекинга с температурой размягчения по КиШ 60–70 °С.

На втором этапе дозировался пластификатор (гудрон) и перемешивался еще в течение 10 с.

Количество остатка висбрекинга в общей массе подбиралось в зависимости от марки и типа асфальтобетонной смеси (ориентировочно от 3.5 до 4.0 % от массы смеси). Количество пластификатора (гудрона) подбиралось в зависимости от его группового химического состава или вязкости, а также климатической зоны эксплуатации дорожного покрытия (ориентировочно от 2.0 до 3.0 % от массы смеси).

Рекомендуемая область применения органических вяжущих по дорожно-климатическим зонам представлена в табл. 3.

Таблица 3
Рекомендуемая область применения остатков висбрекинга и гудрона в зависимости от дорожно-климатической зоны

Дорожно-климатическая зона	Остаток от процесса висбрекинга с температурой размягчения по КиШ °С	Гудрон с условной вязкостью при 80 °С, с
I–II	60–65	20–80
III	60–67	20–100
IV	60–70	20–120
V	60–70	20–160

Результаты и их обсуждение

Согласно предлагаемой методики были изготовлены мелкозернистые плотные горячие асфальтобетонные смеси тип «Б» марки I по примерам 1–8 и для сравнения изготовлены асфальтобетонные смеси по ГОСТ 9128-2013 (пример 9), табл. 4, 5.

Изготовленные по примерам 1–9 асфальтобетонные смеси были испытаны согласно ГОСТ 9128-2013 «Смеси асфальтобетонные, полимерасфальтобетонные, асфальтобетон, полимерасфальтобетон для автомобильных дорог и аэродромов». Соотношение компонентов асфальтобетонных смесей и результаты испытаний приведены в табл. 4 и 5. Анализ результатов испытания горячих асфальтобетонных смесей свидетельствует о том, что:

- физико-механические показатели качества асфальтобетонной смеси, приготовленной на дорожном битуме марки БНД 60/90 по ГОСТ 9128-2013 (образец 9) уступают показателям качества такой же смеси, приготовленной на остатке висбрекинга и гудроне (образцы 1–8);

Таблица 4

**Состав и показатели качества асфальтобетонных смесей
(при КиШ 60 °С для остатка висбрекинга)**

Состав и показатели качества асфальтобетонной смеси	Примеры по предлагаемой методике								по ГОСТ 9128-13
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Состав асфальтобетонной смеси, % мас.: - остаток висбрекинга КиШ 60 °С - гудрон с ВУ ₈₀ 161 с - гудрон с ВУ ₈₀ 105 с - гудрон с ВУ ₈₀ 77с - минеральный материал: щебень-50, песок 34 МП-10	3.5 2.5	3.5 2.5	3.5 2.5	4.0 2.0	4.0 2.0	4.0 2.0	3.8 2.2	3.8 2.2	Битум БНД 60/90 6%
Предел прочности при сжатии, МПа при 50 °С	2.5	2.3	2.2	2.9	2.5	2.4	2.7	2.3	1.7
Предел прочности при сжатии, МПа при 20 °С	4.8	4.6	4.3	5.2	4.9	4.5	4.8	4.4	4.1
Предел прочности при сжатии, МПа при 0 °С	11.4	10.2	8.7	12.6	10.0	8.9	10.6	8.8	9.0
Водостойкость при длительном водонасыщении	0.91	0.90	0.89	0.93	0.88	0.87	0.91	0.90	0.85
Сцепление связующего с минеральным материалом, %	100	100	100	100	100	100	100	100	70

Таблица 5

**Состав и показатели качества асфальтобетонных смесей
(при КиШ 69 °С для остатка висбрекинга)**

Состав и показатели качества асфальтобетонной смеси	Примеры по предлагаемой методике								по ГОСТ 9128-13
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Состав асфальтобетонной смеси, % мас.: - остаток висбрекинга КиШ 69 °С - гудрон с ВУ ₈₀ 161 с - гудрон с ВУ ₈₀ 105 с - гудрон с ВУ ₈₀ 77 с - Минеральный материал: щебень-50, песок 34 МП-10	3.5 2.5	3.5 2.5	3.5 2.5	4.0 2.0	4.0 2.0	4.0 2.0	3.8 2.2	3.8 2.2	Битум БНД 60/90 6%
Предел прочности при сжатии, МПа при 50 °С	2.7	2.4	2.3	3.0	2.6	2.5	2.8	2.4	1.7
Предел прочности при сжатии, МПа при 20 °С	4.9	4.7	4.5	5.3	5.1	4.7	4.9	4.7	4.1
Предел прочности при сжатии, МПа при 0 °С	12.7	10.8	9.0	13.0	11.0	9.0	10.9	9.0	9.0
Водостойкость при длительном водонасыщении	0.92	0.91	0.90	0.94	0.89	0.88	0.94	0.91	0.85
Сцепление связующего с минеральным материалом, %	100	100	100	100	100	100	100	100	70

- при одном и том же количественном соотношении остатка висбрекинга и гудрона в смеси показатели прочности асфальтобетона возрастают с увеличением вязкости гудрона;

- при увеличении температуры размягчения остатка висбрекинга с 60 до 69 °С прочность возрастает;

- при увеличении содержания остатка висбрекинга и снижении содержания гудрона в смеси прочности асфальтобетона возрастает.

- предельные содержания остатка висбрекинга и гудрона в смеси определены требованиями ГОСТ 9128-2013 по пределу прочности при 0 °С для каждой дорожно-климатической зоны;

- количество вводимого остатка висбрекинга в 3.5% является граничной и минимальным для полного обволакивания минеральной части смеси;

- количество вводимого остатка висбрекинга в 4.0% является граничной и максимальным по пределу прочности при 0 °С;

- оптимальное содержание остатка висбрекинга в смеси 3.5–4.0 %;

- предельные температуры размягчения по КиШ остатка висбрекинга в смеси определены требованиями ГОСТ 9128-2013 по пределу прочности при 0 °С для каждой дорожно-климатической зоны и соответствует не более 70 °С.

Таблица 6

Исследование подвижности смеси

Наименование смеси	Подвижность смеси, мм, при температуре, °С								
	150	140	120	100	80	70	60	5	0
Образец 8	$\frac{30}{175}$	$\frac{28}{165}$	$\frac{25}{160}$	$\frac{25}{160}$	$\frac{22}{155}$	$\frac{22}{150}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$
Образец 9	$\frac{25}{160}$	$\frac{20}{150}$	$\frac{20}{150}$	$\frac{20}{145}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$

Примечание: В числителе – величина осадки, в знаменателе – диаметр осадки

- количество вводимого гудрона зависит от вязкости и требований по пределу прочности при 0 °С к асфальтобетону для каждой дорожно-климатической зоны и является оптимальным в пределах 2.0–2.5 %;

- содержание остатка висбрекинга 3.5–4.0 % и гудрона 2.0–2.5 % с вязкостью не более 77 с является оптимальным для асфальтобетона первой дорожно-климатической зоны;

- содержание остатка висбрекинга 3.5–4.0 % и гудрона 2.0–2.5 % с вязкостью не более 105 с является оптимальным для асфальтобетона второй–пятой дорожно-климатических зон;

- содержание остатка висбрекинга 3.5–4.0 % и гудрона 2.0–2.5 % с вязкостью не более 161 с является оптимальным для асфальтобетона четвертой–пятой дорожно-климатических зон.

Известно ⁴, что подвижность асфальтобетонной смеси зависит от температуры смеси и вязкости битума. Известно также, что вязкость дорожных битумов выше, чем вязкость гудрона. При традиционной технологии приготовления асфальтобетонных смесей формирование битумной пленки сопровождается повышением вязкости «свободного» битума, что отрицательно влияет на подвижность смеси. В предлагаемом методе в качестве «свободного» битума выступает гудрон, менее вязкое органическое вяжущее. Поэтому применяя гудрон вместо битума, время формирования диффузной зоны и объемного битума пленки на минеральном материале увеличится, а значит и подвижность смеси, будет сохраняться при более низких температурах.

Оценка таких важных технологических свойств, как подвижность и удобоуплотняемость, не предусмотрена требованиями ГОСТ 9128-2013 для жестких смесей, поскольку отсутствуют апробированные методики и соответствующие им простые и надежные в производственных условиях эксплуатации приборы. Поэтому сравнительные испытания на подвижность мы проводили по ТУ 5718-002-04000633-2006 «Смеси асфальтобетонные литые и литой асфальтобетон». Для экспериментальной проверки подвижности была взята горячая асфальтобетонная смесь, образцы 8 и 9. Результаты испытаний представлены в табл. 6.

Сравнительные испытания образцов 8 и 9 проводились при одинаковом времени остывания на воздухе. Подвижность оценивали по вертикальной осадке и диаметру образовавшегося конуса по истечении 3 с после снятия формы. Температуру потери подвижности смеси считалась температура, при которой усеченный конус сохранял первоначальную высоту и диаметр более 3 с после снятия формы. Из результатов испытания видно, что потеря подвижности образца 9, приготовленного по традиционной технологии на вязком битуме марки БНД 60/90, наступает при 80 °С, а потеря подвижности образца 8, приготовленного по предлагаемой технологии, наступает при 60 °С. Кроме этого, при одинаковой температуре испытания осадка и диаметр конуса имеют лучшие значения у образца 8 ¹².

Таким образом, предлагаемая нами методика обеспечивает высокую технологическую подвижность асфальтобетонной, полимерасфальтобетонной, щебеночно-мастичной смеси; повышает долговечность дорожного покрытия, сохранение прочности при повышенной температуре летом и предохранение его от волнообразования, сдвигов, наплывов; обеспечивает устойчивое сцепление с минеральными материалами разных пород и долговечность асфальтобетона. Появляется возможность регулировать и выбирать наиболее важные показатели качества асфальтобетонной смеси при устройстве дорожного покрытия в конкретной климатической зоне и условий эксплуатации дорожного покрытия на фоне снижения себестоимости асфальтобетонной смеси.

Литература

1. Иваньски М., Урьев Н.Б. Асфальтобетон как композиционный материал (с нанодисперсным и полимерным компонентами).– М.: Техполиграфцентр, 2007.– 668 с.
2. Дедюхин А. Ю. Дисперсно-армированный асфальтобетон // Научный вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. Строительство и архитектура.– 2009.– №1(13).– С.116-120.
3. Галдина В.Д., Гурова Е.В., Кривonos О.И. Минеральные порошки из горючих сланцев // Наука и техника в дорожной отрасли.– 2015.– №2(72).– С.20-24.
4. Завьялов М. А. Принцип обеспечения удобообработываемости асфальтобетонной смеси // Известия высших учебных заведений. Строительство.– 2003.– № 6(534).– С.79-82.
5. Гун Р. Б. Нефтяные битумы.– М.: Химия, 1989.– 148 с.
6. Быстров Н. В. О технической политике в области органических вяжущих материалов // Автомобильные дороги.– 2006.– №7.– С.23-25.
7. Илиополов С.К., Мардиросова И.В., Углова Е.В. Новый взгляд на старую проблему – долговечность асфальтобетона // Автомобильные дороги.– 2008.– №1.– С.108-113.
8. Опанасенко О., Лукша О. Как улучшить битум? Влияние добавок на устойчивость битума к термоокислению // Автомобильные дороги.– 2008.– №6.– С.122-125.
9. Ядыкина В.В., Гридчин А.М., Высоцкая М.А., Якимович И.В. Эффективность применения адгезионной добавки ДАД 1 // Строительные материалы.– 2009.– №7.– С.14-17.
10. Салихов М.Г., Веюков Е.В., Марасанов В.А., Кошкин А.В. Корреляционные связи между значениями коэффициента старения образцов из асфальтобетонных и битумоминеральных смесей // Инновации и инвестиции.– 2022.– №4.– С.139-142.
11. Ядыкина В. В. Управление процессами формирования и качеством строительных композитов с учетом состояния поверхности дисперсного сырья.– М.: Издательство АСВ, 2009.– 374 с.
12. Патент №2693170 РФ. Способ получения горячей асфальтобетонной смеси / В. П. Запорин, В. П. Лосев, С. В. Сухов, И. Г. Лапшин // Оpubл. 01.07.2019.

References

1. Ivan'ski M., Ur'ev N.B. *Asfal'tobeton kak kompozitsionnyi material (s nanodispersnym i polimernym komponentami)* [Asphalt concrete as a composite material (with nanodisperse and polymer components)]. Moscow, Tekhpolygraftsentr Publ., 2007, 668 p.
2. Dedyukhin A. Yu. *Dispersno-armirovannyy asfal'tobeton* [Dispersed reinforced asphalt concrete]. *Nauchnyy vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo arkhitekturno-stroitel'nogo universiteta. Stroitel'stvo i arkhitektura* [Scientific Bulletin of the Voronezh State University of Architecture and Civil Engineering. Construction and architecture], 2009, no.1(13), pp.116-120.
3. Galdina V. D., Gurova E. V., Krivonos O. I. *Mineral'nye poroshki iz goryuchikh slantsev* [Mineral powders from oil shale]. *Nauka i tekhnika v dorozhnoy otrasli* [Science and technology in the road industry], 2015, no.2(72), pp.20-24.
4. Zav'yalov M. A. *Printsip obespecheniya udoboobrabatyvaemosti asfal'tobetonnoy smesi* [The principle of ensuring the workability of asphalt concrete mix]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Stroitel'stvo* [News of higher educational institutions. Construction], 2003, no.6(534), pp.79-82.
5. Gun R. B. *Neftyanye bitумы* [Oil bitumen]. Moscow, Khimiya Publ., 1989, 311 p.
6. Bystrov N. V. *O tekhnicheskoy politike v oblasti organicheskikh vyazhushchikh materialov* [About the technical policy in the field of organic binders]. *Avtomobil'nye dorogi* [Automobile Roads], 2006, no.7, pp.23-25.
7. Iliopolov S. K., Mardirosova I. V., Uglova E. V. *NovyyI vzglyad na staruyu problemu – dolgovechnost' asfal'tobetona* [A new look at an old problem – the durability of asphalt concrete]. *Avtomobil'nye dorogi* [Automobile Roads], 2008, no.1, pp.108-113.
8. Opanasenko O., Luksha O. *Kak uluchshit' bitum? Vliyaniye dobavok na ustoychivost' bituma k termookisleniyu* [How to improve bitumen? The effect of additives on the resistance of bitumen to thermal oxidation]. *Avtomobil'nye dorogi* [Automobile Roads], 2008, no.6, pp.122-125.
9. Yadykina V. V., Gridchin A. M., Vysotskaya M. A., Yakimovich I. V. *Effektivnost' primeneniya adgezionnoy dobački DAD 1* [The effectiveness of the application of the adhesive additive DAD 1]. *Stroitel'nye materialy* [Building Materials], 2009, no.7, pp.14-17.
10. Salikhov M. G., Veyukov E. V., Marasanov V. A., Koshkin A. V. *Korrelyatsionnye svyazi mezhdz znacheniyami koeffitsienta stareniya obraztsov iz asfal'tobetonnykh i bitumomineral'nykh smesey* [Correlations between the values of the aging coefficient of samples from asphalt concrete and bitumen mineral mixtures]. *Innovatsii i investitsii* [Innovations and Investments], 2022, no.4, pp.139-142.
11. Yadykina V. V. *Upravleniye protsessami formirovaniya i kachestvom stroitel'nykh kompozitov s uchetoм sostoyaniya poverkhnosti dispersnogo syr'ya* [Management of the processes of formation and quality of building composites, taking into account the condition of the surface of dispersed raw materials]. Moscow, ASV Publ., 2009, 374 p.
12. Zaporin V. P., Losev V. P., Sukhov S. V., Lapshin I. G. *Sposob polucheniya goryachey asfal'tobetonnoy smesi* [Method of obtaining hot asphalt concrete mixture]. Patent RF, no.2693170, 2018.

И. С. Король (к.х.н., с.н.с.), Д. И. Чуйкина (к.х.н., с.н.с.)

**УГЛЕВОДОРОДНЫЙ СОСТАВ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ
ВОСТОЧНОЙ СИБИРИ**

Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН, Томский филиал,
лаборатория физико-химических исследований керна и пластовых флюидов
634055, г. Томск, пр. Академический, 4; e-mail: irinakorol@yandex.ru

I. S. Korol, D. I. Chuikina

**HYDROCARBON COMPOSITION
OF EASTERN SIBERIAS OIL SHALES**

*Trofimuk Institute of Petroleum-Gas Geology and Geophysics of the Siberian Branch
of the Russian Academy of Sciences, Tomsk Branch
4, Akademicheskii Prospekt Str., 634055, Tomsk, Russia; e-mail: irinakorol@yandex.ru*

Комплексом современных физико-химических методов анализа исследована химическая природа растворимого органического вещества горючих сланцев (ГС) и богхедов Восточной Сибири. Показано различие в содержании масляных и смолисто-асфальтеновых компонентов, выделенных из трех типов битумоидов ГС. Методами газовой хроматографии и ИК-спектроскопии детально изучен состав масляной фракции. Установлено, что растворенное вещество ГС является сложной смесью углеводородных и гетероорганических соединений, в составе которых присутствуют насыщенные, циклические, ароматические структуры и гетероароматические компоненты, содержащие атомы азота, серы и кислорода. В составе ароматических углеводородов преобладают соединения с количеством колец более трех. Полученные результаты позволяют рассматривать исследуемые образцы, как перспективное сырье для дальнейшей переработки, а также для разработки новых технологий, учитывающих особенности состава сланцев.

Ключевые слова: ароматические соединения; богхед; гетероатомные соединения; горючие сланцы; двумерная газовая хроматография; инфракрасная спектроскопия; массовый выход; органическое вещество; состав вещества; углеводороды.

В настоящее время все более актуальными становятся исследования нетрадиционных источников углеводородов: горючих сланцев, природных битумов, битуминозных песков, нефтенасыщенных песчаников и т.д. Рациональное использование альтернативных источников углеводородного сырья невозможно без изучения их состава, свойств, экологической безопасности и экономической целесообразности.

A complex of modern physico-chemical analysis methods has been used to investigate the chemical nature of the soluble organic matter of oil shales and bogheads in Eastern Siberia. The difference in the content of oil and resinous-asphaltene components isolated from three types of GS bitumoids is shown. The composition of the oil fraction was studied in detail by gas chromatography and IR spectroscopy. It is established that the dissolved substance of CS is a complex mixture of hydrocarbon and heteroorganic compounds, which contain saturated, cyclic, aromatic structures and heteroaromatic components containing nitrogen, sulfur and oxygen atoms. Compounds with more than three rings predominate in the composition of aromatic hydrocarbons. The obtained results allow us to consider the samples under study as promising raw materials for further processing, as well as for the development of new technologies that take into account the peculiarities of the composition of shale.

Key words: aromatic compounds; boghead; composition of matter; heteroatomic compounds; hydrocarbons; infrared spectroscopy; mass yield; organic matter; oil shales; two-dimensional gas chromatography.

Горючие сланцы (ГС) определяют как осадочную породу, содержащую органическое вещество невысокой степени преобразованности, мало растворимую в органических растворителях, но генерирующую значительное количество жидких продуктов при термической деструкции¹. В обычных ГС доля органического вещества составляет 10–30 % от массы, и только в сланцах самого высокого качества она достигает 50–70 % мас. В горю-

Дата поступления 11.11.22

чих сланцах, кроме органического вещества, высоко содержание минеральных веществ, щелочных, щелочноземельных, тяжелых и редких металлов, поэтому систематизация данных по составу органической и минеральной части горючих сланцев повлечет за собой развитие новых направлений сырьевой промышленной базы.

Материалы и методы исследования

Объектом исследования служили горючие сланцы различных областей Сибирского региона: Кемеровской области, п. Дмитриевка (Дмитриевский); Кемеровской области, п. Барзас (Барзасит); Иркутской области, п. Будагово (Сапропелит); богхед, отобранный на месторождении Таймыльское р. Оленек, остров Столб в дельте р. Лена. Изучаемые сланцы характеризуются различным возрастом образования, глубиной, толщиной и мощностью залегания пластов.

Разделение сланцев на битумоиды и кероген проводили по следующей схеме. Из раздробленной породы исследуемых образцов хлороформом экстрагировали битумоид А. Для выделения нерастворимого органического вещества (НОВ) остаток обрабатывали разбавленным раствором HCl до прекращения выделения CO₂. Суспензию отфильтровывали и осадок промывали водой, затем обрабатывали 37-ной % HCl в течение 1 ч, снова отфильтровывали и промывали водой, после чего экстрагировали спирт-бензольной смесью (битумоид Б). Остаток обрабатывали смесью концентрированных HCl и HF в соотношении (1:1) и упаривали до влажного состояния при небольшом нагреве. Высушенный остаток снова экстрагировали спирт-бензольной смесью для выделения оставшихся органических компонентов (битумоид С).

Для дальнейшего исследования асфальтены, масла и смолы из битумоидов горючих сланцев были выделены по методике ². Анализ содержания алканов в маслах битумоида А проведен на газовом хроматографе «Кристалл 2000 м». Условия

проведения анализа: продолжительность: 44 мин, детектор 295 °C, испаритель: 290 °C, колонка, 80 °C, газ-1: 0.88 мл/мин, газ-2: 10 мл/мин, воздух 200 мл/мин, водород 20 мл/мин, тип газа – гелий; $T_{нач}$ = 80 °C скорость 1.15 °C/мин; $T_{кон}$ = 290 °C, длина колонки 25 м, диаметр колонки 0.22 мм.

Масла дополнительно анализировали методом двумерной газовой хроматографии с времяпролетным масс-спектрометрическим детектором (ГХ-ГХ-МС), который в последнее время нашел применение для анализа сложных смесей углеводородных и гетероорганических соединений различных природных объектов. Разделение образца проводили на газовом хроматографе GC-Agilent 7890 В с инжектором Split/Splitless, оснащенный термическим модулятором LECO GCxGC. Использовали колонки Rxi-17SilMS длиной 30 м, внутренним диаметром 0.25 мм и толщиной фазы 0.25 мкм и Rxi-5SilMS длиной 1 м, внутренним диаметром 0.25 мм и толщиной фазы 0.25 мкм. Газ-носитель – гелий при постоянном расходе 1.4 мл/мин. Программы термостатов: для первой колонки начальная температура 80 °C (0.2 мин), подъем до 340 °C (5 °C/мин), выдержка при конечной температуре 7.8 мин, для второй колонки начальная температура 90 °C (0.2 мин), подъем до 340 °C (10 °C/мин), выдержка при конечной температуре 3.8 мин. Масс-спектры получены на приборе LECO Pegasus 4D-C GCxGC-TOFMS при энергии ионизирующих электронов 70 eV, температуре ионизационной камеры 250 °C. Сканирование масс-спектров осуществляли в диапазоне массовых чисел (m/z) от 45 до 600 а.е.м. Анализ и обработку данных проводили с помощью программы Leco ChromaTOF, версия 4.60.8.0. Для идентификации пиков использовали компьютерную библиотеку масс-спектров Национального института стандартов и технологий (NIST).

ИК спектры регистрировали на FTIR-спектрометре «NICOLET 5700» в области 4000–400 см⁻¹.

Технический анализ образцов горючих сланцев проводили по стандартной методике ³.

Таблица 1

Характеристика исследуемых образцов горючих сланцев Сибирского региона

№ пп	Горючий сланец	Характеристика
1	Дмитриевский	Месторождение находится в Кемеровской области, п. Дмитриевка. Возраст: средний девон (D ₂). Толщина отложений доходит до 55 м.
2	Богхед	Месторождение Таймыльское расположено в районе р.Оленек, Якутия. Возраст отложений: мел. Сланцевые отложения представляют собой тонкослоистую породу темно-коричневого цвета. Толщина залежи доходит до 15 м.
3	о. Столб	Месторождение расположено на о. Столб, дельта р. Лена, протока Оленекская, Якутия. Возраст: верхний девон. Сланцевые отложения толщиной 1.2 м
4	Барзасит	Месторождение находится в Кемеровской области, п. Барзас. Возраст: средний девон (D ₂). Буро-черный, листоватый уголь мощностью до 10 см.
5	Сапропелит	Месторождение находится в Иркутской области, п. Будагово. Возраст: средняя-верхняя юра (J ₂₃). Плотный, черный, листоватый, с мощностью пластов до 10 см.

Результаты и их обсуждение

Горючие сланцы обогащены неорганическими компонентами (табл. 2), зольность образцов колеблется от 39 до 86 % мас. Высокая зольность обусловлена наличием минеральных солей, в частности, карбонатов и силикатов, исключение составляет образец ГС Богхеда р. Оленек, общая зольность которого не превышает 4.7% мас. Количество нерастворимого органического вещества (НОВ) в проанализированных образцах колеблется в очень широких пределах. Минимальное содержание НОВ составляет 8% мас. для горючего сланца о. Столб дельты реки Лена, максимальное – 92% мас. для сланца Богхеда р. Оленек, для остальных образцов не превышают 47% мас.

Наиболее обогащены битумоидами ГС месторождений Барзасит и Дмитриевское (14.1 и 11.2 % мас. соответственно), а минимальное содержание (3.2% мас.) установлено для образца Богхеда р. Оленек. Высокое содержание масляных, наиболее перспективных для переработки фракций, определено во всех трех битумоидах (А, Б, С), выделенных из ГС о. Столб и Барзасит. Смолистыми компонентами представлены битумоиды Богхеда р. Оленек, их доля составляет от 92.7 до 94.4 % мас. Для битумоидов типов Б и С, выделенных из ГС Сапропелит отмечено максимальное содержание асфальтенов: 78.3 и 61.4 % мас. соответственно.

Газохроматографический анализ образцов масел, выделенных из хлороформного битумоида горючих сланцев, установил гомологический ряд *n*-алканов с числом атомов углерода от 12 до 36. Максимум в молекулярно-массовом распределении (ММР) приходится на *n*-алкан C₂₀. Для образцов Барзасит и Сапропелит характерно бимодальное распределение, второй максимум приходится на C₂₅–C₂₇, что позволяет сделать предположение о вкладе высших растений в формирование органической составляющей ГС. Суммарное содержание низкомолекулярных (НМ) (*n*-C₁₁–*n*-C₂₀) углеводородов и высокомолекулярных (ВМ) (*n*-C₂₁–

n-C₃₆) *n*-алканов приблизительно равно и колеблется в пределах от 47 до 63 % отн. для изучаемых образцов. Доля *n*-алканов составляет от 71.6 % отн. для Дмитриевского сланца и до 92.7% для сланца остров Столб дельта р. Лена.

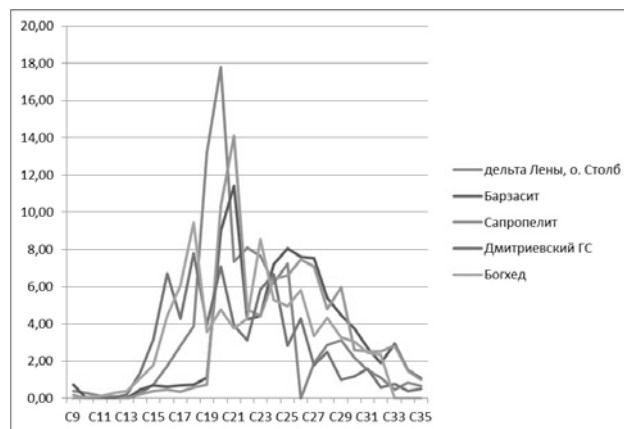


Рис. 1. Распределение *n*-алканов в горючих сланцах

Больше информации о составе масляной фракции было получено с использованием метода ГХ-ГХ-МС. Типичный вид хроматограммы, полученной методом ГХ-ГХ-МС приведен на рис. 2.

Полученные результаты приведены в табл. 3, определено относительное содержание основных групп соединений.

Результаты анализа масляной фракции битумоида свидетельствуют о том, что в ее составе присутствует широкий спектр алифатических, нафтеновых (сумма стеранов, гопанов, циклоалканов), ароматических УВ (сумма моно-, три- и полиароматических УВ), а также соединений, содержащих гетероатомы (сумма бензо- и дибензотиофенов, бензонафтотиофенов, карбазолов). Основное содержание для всех образцов приходится на полиароматические УВ, за исключением образца ГС, отобранного в дельте р. Лена, для которого отмечено высокое содержание алканов и минимальная доля ПАУ.

Таблица 2

Технический анализ горючих сланцев

№	Образец сланца	Содержание % мас.															
		Зольность, %			Хлороформенный битумоид (битумоид А)				Спирт-бензольный битумоид (битумиод Б)				Спирт-бензольный битумоид (битумоид С)				НОВ
		Об-щая	Карбо-наты	Сили-каты	W	A	C	M	W	A	C	M	W	A	C	M	
1	Дмитриевский	71.5	52.6	18.9	5.7	34.5	42.1	23.4	3.1	27.1	54.1	18.8	2.4	21.1	64.7	14.2	17.3
2	Богхед р. Оленек	4.7	1.5	3.2	2.1	3.2	92.7	4.1	0.7	2.1	94.4	3.5	0.5	1.7	93.4	4.9	92.0
3	О. Столб (дельта р. Лена)	86.8	66.2	20.6	1.6	0.5	32.1	67.4	2.2	1.1	42.1	56.8	1.4	0.7	38.1	61.2	8.0
4	Барзасит	39.4	18.0	21.4	3.9	6.1	60.4	33.5	6.0	17.9	45.8	36.3	4.2	2.2	71.1	26.7	46.5
5	Сапропелит	67.4	28.1	39.3	3.1	4.5	73.2	22.3	1.6	78.3	16.7	5.0	2.8	61.4	24.7	13.9	25.1

W- выход битумоида, A - асфальтены, C - смолы, M - масла

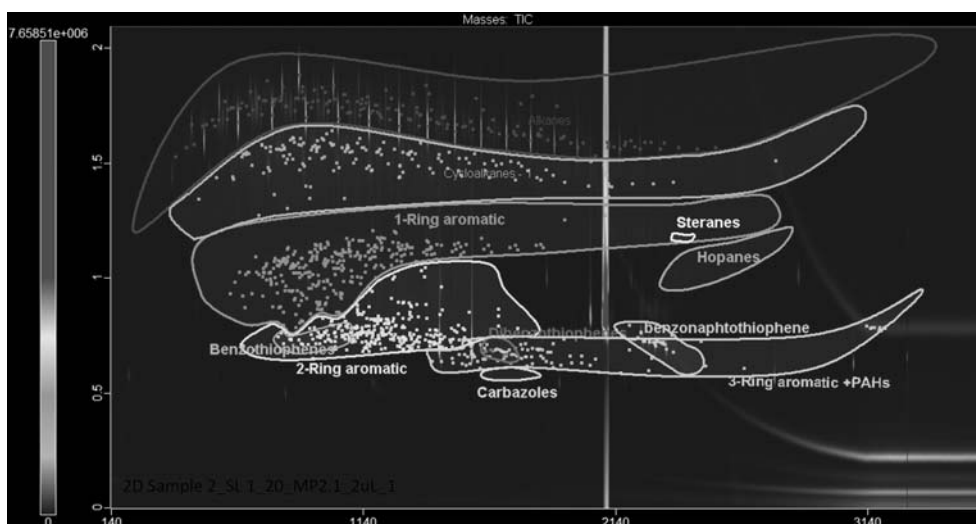


Рис. 2. Типичная ГХ-ГХ-МС-хроматограмма по полному ионному току масел битумоида ГС на примере ГС из дельты р. Лена, о. Столб

Таблица 3

Групповой состав масляной фракции битумоида А, выделенной из образцов горючих сланцев

Содержание соединений по объектам, % отн.	о. Столб дельта р. Лена	Барзасит	Сапропелит	Дмитриевский	Богхед
Алканы	33.3	11.6	6.5	19.6	8.8
Моноароматические УВ	3.9	10.4	11.2	7.3	7.1
Биароматические УВ	4.8	6.1	5.9	19.8	10.6
Бензотиофены	0.0	0.1	0.1	0.0	0.0
Дибензотиофены	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0
Бензонафтофены	1.6	5.1	5.6	1.9	2.3
Гопаны	0.0	0.0	0.0	0.3	1.8
Три- и полиароматические УВ	7.9	24.8	26.2	22.2	11.0
Стераны	0.0	0.2	0.2	0.1	0.5
Циклоалканы	6.6	2.0	1.7	18.2	7.6
Карбазолы	0.1	0.0	0.0	0.3	0.1
Неидентифицированные соединения	43.1	43.7	46.9	12.4	52.0

Основное содержание серосодержащих соединений приходится на бензонафтофены, доля которых максимальна для образцов Сапропелита и Барзасита, что может быть связано с тем, что образцы формировались в резко восстановительных условиях и при этом могло идти их обогащение серой. Для этих же образцов характерно минимальное содержание нафтеновых УВ и высокое содержание ПАУ.

Расчет площадей установленных групп соединений произведен в относительных процентах. К сожалению, сложность анализируемого объекта не позволила установить методом ГХ-ГХ-МС наличие структур, содержащих атом кислорода, хотя данные ИК-спектроскопии достоверно указывают на присутствие кислородсодержащих соединений в изучаемых образцах.

Одним из эффективных методов, применяющихся в органической геохимии наряду с газо-жидкостной хроматографией и хромато-масс-спектрометрией, является инфракрасная спектроскопия. Важным преимуществом этого метода является возможность получения информации о структурно-групповом составе компонентов ОВ^{9,10}.

В ИК спектре фракций хлороформного битумоида горючих сланцев (рис. 3) ярко проявляются полосы поглощения ароматических колец ($3051, 1605, 877, 812, 749 \text{ см}^{-1}$) и алкильных CH_x -групп ($2921, 2851, 1455$ и 1377 см^{-1}). О присутствии структур, содержащих ОН-группы (фенольной, спиртовой, карбоксильной) свидетельствует широкая полоса с максимумом $3390\text{--}3430 \text{ см}^{-1}$, а полоса с максимумом 1710 см^{-1} обусловлена C=O -группами класса кетонов, кислот, сложных эфиров; полосы в области $1695, 1650, 1035 \text{ см}^{-1}$ принадлежат амидам и сульфоксидам.

Представленное в табл. 4 значение ИК-коэффициента C_1 для ГС из дельты р. Лены о. Столб наименьшее и указывает на более высокое содержание нафтеновых структур, чем алифатических, что согласуется с данными, полученными методом ГХ-ГХ-МС и может быть связано с тем, что ГС формировался в восстановительной обстановке застойных озер, в которых источниками ОВ была водорослевая растительность. Согласно работе⁸, значение $\text{Ph}/n\text{-C}_{18} < 1$ характерно для торфяно-болотных отложений, что подтверждается

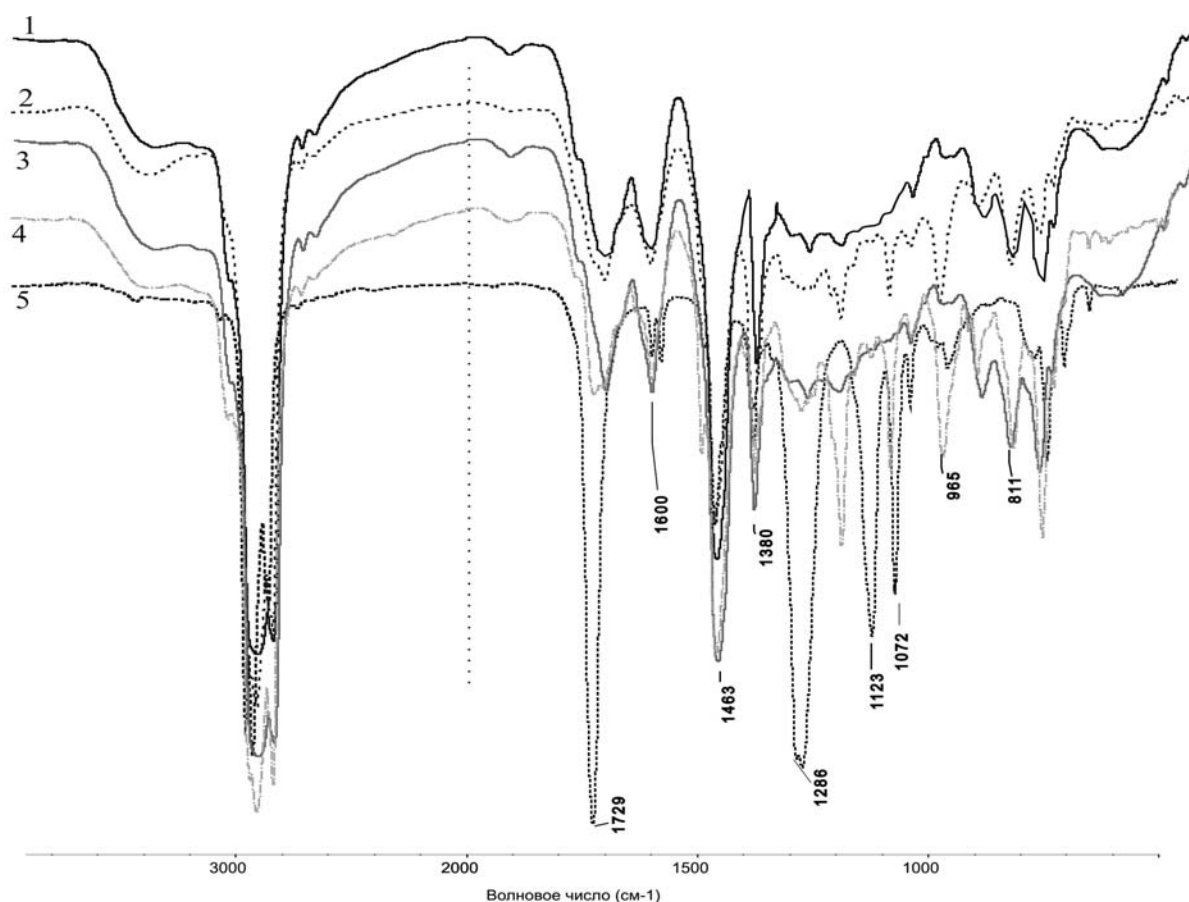


Рис. 3. Типичные ИК спектры масляных фракций битумоида ГС: 1 – Барзасит; 2 – Богхед; 3 – Сапропелит; 4 – Дмитриевский; 5 – о. Столб, р. Лена

Таблица 4

Спектральные характеристики масляных фракций, выделенных из ХБА

Коэффициент	Дельта р. Лена, о. Столб	Барзасит	Сапропелит	Дмитриевский	Богхед
$C_1 = D_{975}/D_{725}$	0.47	0.72	0.65	1.36	1.00
$C_2 = D_{1610}/D_{1465}$	0.28	0.34	0.29	0.43	1.80
$C_3 = D_{725}/D_{1465}$	0.51	0.25	0.26	0.44	0.22
$C_4 = D_{1030}/D_{1465}$	0.47	0.24	0.22	0.38	0.36
$C_5 = D_{1710}/D_{1465}$	3.14	0.36	0.28	0.42	0.43

Примечание. Условное соотношение: нафтеновых и парафиновых структур $C_1 = D_{975}/D_{725}$; ароматических структур $C_2 = D_{1610}/D_{1465}$; условное содержание: парафиновых структур $C_3 = D_{725}/D_{1465}$; -S=O групп D_{1030}/D_{1465} ; -C=O групп D_{1710}/D_{1465} .

ММР *n*-алканов. Для оценки вклада ароматических структур был рассчитан коэффициент C_2 . Наибольшее значение его отмечено для ГС из дельты р. Лены о. Столб (коэффициент C_2). Особенностью строения нафтоароматических фракций является большое количество алифатических фрагментов, что подтверждается данными ГХ-ГХ-МС. Степень разветвленных структур для всех образцов примерно одинакова (коэффициент C_3 не превышает 0.5). ГС с о.Столб имеет очень интенсивные полосы 1700-1730 см⁻¹, 1275-1290 см⁻¹ (рис. 3), что указывает на высокое содержание кислородсодержащих соединений. Для этого об-

разца характерно самое высокое значение коэффициента C_5 . Полученные результаты показывают, что по составу ГС из дельты р. Лены о. Столб очень близок к богхедам, которые считаются природными полимерами, обогащенными жирными насыщенными карбоновыми кислотами ¹¹. Поскольку сера является одним из сложных для переработки элементов, был рассчитан коэффициент D_{1030}/D_{1465} , и показано, что ее максимальное содержание определяется в ГС, отобранном в дельте р. Лена, что может быть связано с процессом и средой образования (застойные озера, обогащенные сульфатными бактериями и сероводородом) ¹².

Таким образом, по результатам проведенных исследований установлено, что битумоиды являются сложной смесью нормальных и изоалканов, стеранов, моно-, би-, полиароматических углеводородов, бензопроизводных тиофена, карбазолов и кислородсодержащих соединений. По критерию массового выхода масляных фракций самыми перспективным для дальнейшей переработки могут считаться горючие сланцы месторождений Барзасит и о. Столб, по выходу смолисто-асфаль-

теновых фракций ГС – Дмитриевский. Богхеды в силу особенности состава (низкий выход битумоидов, высокое содержание кислород- и серусодержащих компонентов) требуют разработки новых технологий с четко определенной задачей¹³. Полученные результаты расширяют представления о составе ОВ горючих сланцев и позволяют рекомендовать дальнейшее проведение исследовательских работ по решению технологического использования природного сырья.

Литература

1. Стрижакова Ю.А. Горючие сланцы. Генезис, составы, ресурсы. – М.: Недра, 2008. – 192 с.
2. Современные методы анализа нефтей /Под ред. А.И. Богомолова, М.Б. Темянко, Л.И. Хотынцевой. – Л.: Недра, 1984. – 432 с.
3. Веселовский В.В. Испытание горючих ископаемых. – М.: Госгеолиздат, 1951. – 245 с.
4. Тиссо Б., Вельте Д. Образование и распространение нефти и газа. – М.: Мир, 1981. – 501 с.
5. Петров А.А. Углеводороды нефти. – М.: Наука, 1984. – 263 с.
6. Каширцев В.А. Геология и органическая геохимия осадочных бассейнов Восточной Сибири: Избранные труды. – Новосибирск: ИНГ СО РАН, 2015. – 251 с.
7. Былинкин Г.П. Информативность генетического показателя пристан/фитан // Геология нефти и газа. – 1987. – №08. – С.59-62.
8. Peters K.E., Fowler M.G. Applications of petroleum geochemistry to exploration and reservoir management // Organic Geochemistry. – 2002. – V.33. – Pp.5-36.
9. Стеванович Е., Ракитин А. Р., Стоянович К. Связь валентных колебаний алифатических групп со структурно-геохимическими характеристиками нефтей единого генетического типа на примере месторождения Турия-Север (Паннонский бассейн, Сербия) // Нефтехимия. – 2021. – Т.61, №5. – С.620-631.
10. Игнатъев Г.В. ИК-спектроскопия горючих сланцев Чимлюптского месторождения // Минералы: строение, свойства, методы исследования. – 2015. – №7. – С.48-49.
11. Патраков Ю.Ф., Федорова Н.И. Характеристики горючего сланца и богхеда Оленекского района Ленского бассейна // Химия твердого топлива. – 2009. – №3. – С.3-8.
12. Большианов Д.Ю., Макаров А.С., Шнайдер В., Штоф Г. Происхождение и развитие дельты реки Лены. – Санкт-Петербург: ААНИИ, 2013. – 268 с.
13. Лapidус А.Л., Шпирт М.Я., Малиновская Ю.А., Мовсумзаде Э.М., Худяков Д.С. Горючие сланцы - перспективное сырье для переработки твердых горючих ископаемых // Химия твердого топлива. – 2017. – №6. – С.15-21.

References

1. Strizhakova Yu.A. *Goryuchiye slantsy. Genezis, sostavy, resursy* [Oil shales. Genesis, compositions, resources]. Moscow, Nedra Publ., 2008, 192 p.
2. *Sovremennyye metody analiza neftey* [Modern methods of oil analysis]. Ed. by A.I. Bogomolov, M.B. Temyanko, L.I. Khotyntseva. Leningrad, Nedra Publ., 1984, 432 p.
3. Veselovsky V.V. *Ispytaniye goryuchikh iskopayemykh* [Testing of combustible minerals]. Moscow, Gosgeolizdat Publ., 1951, 245 p.
4. Tissot B., Velte D. *Obrazovaniye i rasprostraneniye nefti i gaza* [Formation and distribution of oil and gas]. Moscow, Mir Publ., 1981, 501 p.
5. Petrov A.A. *Uglevodorody nefi* [Hydrocarbons of oil]. Moscow, Nauka Publ., 1984, 263 p.
6. Kashirtsev V.A. *Geologiya i organicheskaya geokhimiya osadochnykh basseynov Vostochnoy Sibiri: Izbrannyye trudy* [Geology and organic geochemistry of sedimentary basins of Eastern Siberia: Selected works]. Novosibirsk, INGG SB RAS Publ., 2015, 251 p.
7. Bylinkin G.P. *Informativnost' geneticheskogo pokazatelya pristan/fitan* [Informativeness of the genetic indicator pri-stan/fitan]. *Geologiya nefi i gaza* [Geology of oil and gas], 1987, no.08, pp.59-62.
8. Peters K.E., Fowler M.G. [Applications of petroleum geochemistry to exploration and reservoir management]. *Organic Geochemistry*, 2002, vol.33, pp.5-36.
9. Stevanovic J., Rakitin A.R., Stojanovic K. [Correlation Between the Stretching Vibrations of Aliphatic Groups and the Structural and Geochemical Properties of Crude Oils of the Same Genetic Type Using the Case of the Turija-Sever Oil Field, Pannonian Basin, Serbia]. *Petroleum Chemistry*, 2021, vol.61, no.9, pp.1002-1010.
10. Ignatiev G.V. *IK-spektroskopiya goryuchikh slantsev Chimlyuptskogo mestorozhdeniya* [IR spectroscopy of oil shales of the Chimlyuptskoye field]. *Mineraly: stroeniye, svoystva, metody issledovaniya* [Minerals: structure, properties, research methods], 2015, no.7, pp.48-49.
11. Patrakov Yu.F., Fedorova N.I. [Characterization of Combustible Shale and Boghead Coal From the Olenek Region in the Lena Basin]. *Solid Fuel Chemistry*, 2009, vol.43, no.3, pp.129-134.
12. Bolshiyonov D.Yu., Makarov A.S., Schneider V., Shtof G. *Proiskhozhdeniye i razvitiye del'ty reki Leny* [The origin and development of the Lena River delta]. Saint Petersburg, AANI Publ., 2013, 268 p.
13. Lapidus A.L., Khudyakov D.S., Shpirt M.Y., Malinovskaya Y.A., Movsumzade E.M. [Oil Shale as a Promising Source of Raw Materials for Advanced Solid Fossil Fuel Technologies]. *Solid Fuel Chemistry*, 2017, vol.51, no.6, pp.349-354.

А. В. Богословский (к.х.н., с.н.с.), И.С. Кожевников (к.т.н., н.с.)

АРХИТЕКТУРА КАМЕРТОННЫХ ДАТЧИКОВ ВЯЗКОСТИ

Институт химии нефти Сибирского отделения Российской Академии наук,
лаборатория коллоидной химии нефти
634055, г. Томск, пр. Академический, 4; e-mail: bav@ipc.tsc.ru

A. V. Bogoslovskii, I. S. Kozhevnikov

ARCHITECTURE OF TUNING-FORK VISCOSITY SENSORS

*Institute of Petroleum Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences
4, Akademicheskii Prospekt Str., Tomsk, 634055, Russia; e-mail: bav@ipc.tsc.ru*

Рассмотрены базовые конструкции камертонных датчиков вязкости. Приведены варианты с горизонтальной и вертикальной ориентацией главной оси камертона относительно горизонта. Одно или два пробных тела могут находиться перпендикулярно, параллельно и на продолжении главной оси и совершать в процессе измерения крутильные или возвратно-поступательные колебания. Указанные конструкции могут быть использованы при разработке измерительных комплексов контроля метастабильных жидкостей, в том числе гелеобразующих, используемых в технологиях увеличения нефтеотдачи.

Ключевые слова: вибрационная вискозиметрия; гелеобразующие составы; камертон.

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

В условиях неуклонного роста доли трудно-извлекаемых запасов в общем балансе добываемого углеводородного сырья одним из способов повышения эффективности добычи является применение современных физико-химических методов увеличения нефтеотдачи – наукоемких технологий, основанных на применении специально разработанных составов с заданной динамикой изменения реологического состояния^{1–4}. Соответственно, в ходе технологического процесса возникает проблема контроля закачиваемого раствора. Диапазон его возможного изменения весьма широк – от маловязкой ньютоновской жидкости до практически нетекучего твердообразного тела.

Дата поступления 16.11.22

The basic designs of tuning fork viscosity sensors are considered. Versions of horizontal and vertical orientation of the main axis of the tuning fork relative to the horizon are given. One or two test bodies positioned perpendicular, parallel or in a continuation of the main axis execute torsional or reciprocating vibrations during the measurement. These designs can be used in the development of systems for measurement of viscosity of metastable liquids, in particular gelling liquids, which are used in enhanced oil recovery technologies.

Key words: gel-forming compositions; tuning fork; vibrational viscometry.

The work was carried out within the framework of the state task of the Institute of Petroleum Chemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, funded by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (no. 121031500048-1).

Для оценки реологического состояния обычно используют вискозиметрию. Одновременно с началом закачки состава начинают измерение его вязкости в параллельном лабораторном эксперименте, по возможности имитирующем реальные условия в разрабатываемом пласте.

Традиционные способы измерения вязкости обычно требуют времени не менее пяти минут. Под действием внешних условий реологическое состояние образца может измениться и за меньшее время. С другой стороны, для контроля маловязких и гелеобразующих жидкостей используются разные средства измерения. Для адекватного контроля ситуации требуется специальная техника.

Из существующих способов измерения вязкости наибольшим быстродействием обладает

вибрационный метод⁵⁻⁹. При этом в контролируемую среду погружают колеблющееся пробное тело (рис. 1) и определяют происходящее под ее влиянием (по сравнению с воздухом) изменение параметров движения – величины силы, необходимой для поддержания заданной амплитуды движения, или амплитуды движения при заданной величине возбуждающей его силы (рис. 1,2).

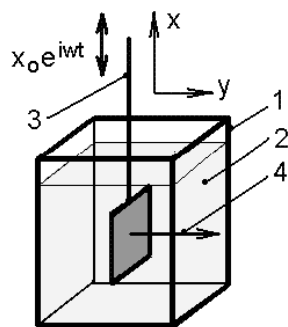


Рис.1. Базовая геометрия эксперимента: 1 – измерительный объем; 2 – жидкость; 3 – вибронд с пробным телом; 4 – направление распространения волны

Трение между колеблющимся телом и окружающей средой описывается функцией механического сопротивления Z , которой при стабилизации амплитуды пропорционален выходной электрический сигнал датчика U . Предполагается, что пробное тело движется в бесконечно большой среде, и стенки сосуда не влияют на результат измерения. В этом случае для ньютоновских жидкостей Z и U связано с значением вязкости:

$$Z = F/\xi' = A \cdot F/\xi = C \cdot (\rho\eta)^{1/2} = \\ = B \cdot (U - U_0)/(U_s - U_0),$$

где Z – механическое сопротивление жидкости, Н·с/м;
 F – сила, вызывающая движение, Н;
 ξ – амплитуда колебаний, м;
 ξ' – амплитуда скорости движения, м/с;
 ρ – плотность жидкости, кг/м³;
 η – вязкость жидкости, Па·с;
 U_0, U_s, U – выходной электрический сигнал датчика в воздухе, эталоне и исследуемой жидкости, соответственно, В.

A, B, C – коэффициенты пропорциональности.

Коэффициенты пропорциональности A, B, C включают в себя составляющие, связанные с площадью трущейся о жидкость твердой боковой поверхности, скоростью движения (частотой) и лобовым сопротивлением, однако все они в эксперименте остаются постоянными и, таким образом, исчезают при представлении результатов в виде относительных значений.

Пробное тело – зонд современного лабораторного вибрационного вискозиметра – присоединено к электрически управляемому вибратору. Возможно, наиболее распространенными в настоящее время являются устройства на основе вибраторов типа «веретена» (рис. 2): «Marimex ViscoScore», вискозиметры серии ВВН⁷. Пробное тело и область возбуждения (измерения параметров движения) находятся в этом случае по разные стороны изолирующей мембраны. Это дает возможность встраивать датчик в замкнутый измерительный объем или трубопровод, но не обеспечивает требуемую для отслеживания слабых межмолекулярных взаимодействий чувствительность измерений.

Добротность вибратора определяет возможную предельную чувствительность. С этой точки зрения более перспективными являются устройства на основе камертона с малыми значениями Z_0 и U_0 , которые определяется при движении пробного тела на воздухе. Конструктивно к одному из плеч акустического камертона крепится вибронд, а второе плечо выполняет функцию компенсатора.

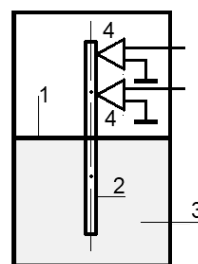


Рис.2. Датчик с вибратором-веретеном: 1 – мембрана; 2 – вибронд; 3 – измерительный объем; 4 – электромеханический преобразователь

В работе⁸ показано, что при использовании компенсатора передача колебательной энергии от возбудителя на основание датчика уменьшается, при этом пропорционально уменьшается влияние на амплитуду колебаний механического сопротивления связи между камертоном и массой (землей). Результатом является повышение стабильности амплитуды движения пробного тела и увеличение чувствительности датчика к изменениям вязкости. Такие датчики обеспечивают непрерывность измерения, имеют достаточно высокое быстродействие и могут быть размещены в пробах малого объема. Недостатком является ограниченный динамический диапазон измерения. В предельном случае геометрия датчика представляет собой зажатую с конца консольную пластину – вторая ветвь камертона отключается.

Геометрическая форма вибратора-камертона создает возможность нескольких вариантов построения измерительного узла (рис. 3–9).

Во всех рассматриваемых устройствах «виртуально» присутствует главная ось камертона, относительно которой разнесены параллельные ей ветви, и на которой находится область нулевой фазы – узел рассматриваемой колебательной системы с распределенными параметрами.

Используются крутильные (рис. 6, 7) и возвратно-поступательные (рис. 3–5) колебания одного или пары (рис. 5, 8) пробных тел в устройствах с разной степенью симметрии построения измерительного узла, горизонтальная (рис. 3, 4) и вертикальная (рис. 5–8) ориентация главной оси камертона относительно горизонта. При этом пробное тело может находиться перпендикулярно (рис. 3, 4), параллельно и на продолжении главной оси (рис. 5, 6, 8) с совмещением или разнесением (рис. 8, 9) зоны крепления устройства относительно узловой точки. Области возбуждения и регистрации движения могут быть расположены на противоположных ветвях камертона, по одну и по разные стороны относительно узловой точки вдоль главной оси, а противовесы смещены относительно нее, создавая при возвратно-поступательном движении ножек камертона крутящий момент относительно главной оси.

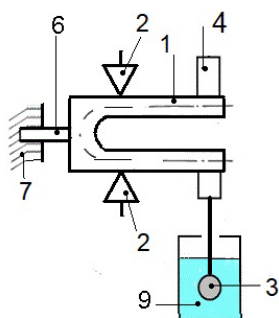


Рис. 3. Горизонтальный датчик: 1 – скоба камертона из двух ветвей и неподвижной узловой области; 2 – электромеханический преобразователь (пьезокерамика или электродинамический); 3 – пробное тело; 4 – противовес; 6 – планка; 7 – масса; 9 – исследуемая жидкость

Горизонтальная ориентация присутствует, например, в устройствах, описанных в работах ^{8,9}, «Реокинетика» ¹⁰ и «Виброскан» ¹¹. Вертикально расположен датчик вискозиметра Гернета ¹², устройств серии SV компании A&D ¹³, вискозиметров Степичева и Кремлевского ^{14,15}.

Горизонтально ориентированные датчики имеют высокую чувствительность. Это дает возможность использовать в качестве пробного тела объекты небольшого размера и соответственно уменьшить необходимое для измерения количе-

ство вещества. Например, вискозиметр ⁹ имеет пробное тело 3 в виде шара диаметром 4 мм. Их главным недостатком является невозможность герметизации измерительного объема, и несимметричность механической нагрузки ветвей, что существенно ограничивает область их применения и круг контролируемых объектов.

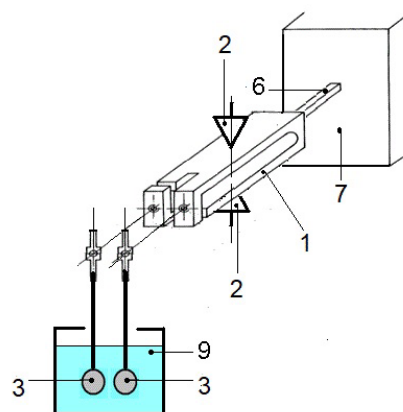


Рис. 4. Горизонтальный датчик с симметричной нагрузкой ветвей: 1 – скоба камертона из двух ветвей и неподвижной узловой области; 2 – электромеханический преобразователь (пьезокерамика или электродинамический); 3 – пробное тело; 6 – планка; 7 – масса; 9 – исследуемая жидкость

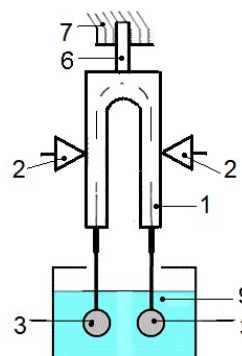


Рис. 5. Вертикальный датчик с симметричной нагрузкой: 1 – скоба камертона из двух ветвей и неподвижной узловой области; 2 – электромеханический преобразователь (пьезокерамика или электродинамический); 3 – пробное тело; 6 – планка; 7 – масса; 9 – исследуемая жидкость

Область возбуждения вертикально ориентированного камертона, электромеханические преобразователи (рис. 6, 8), и два пробных тела – продолжения его ветвей, находятся по разные стороны формирующей узловую точку мембраны 8 или его основания (рис. 8). Это дает потенциальную возможность герметизировать измерительный объем, проводить долговременные непрерывные измерения и контролировать токсичные и летучие жидкости.

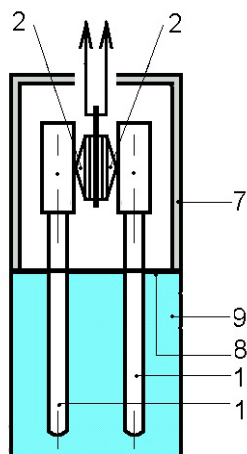


Рис. 6. Вертикальный датчик с симметричной нагрузкой и мембраной: 1 – скоба камертона из двух ветвей и неподвижной узловой области; 2 – электромеханический преобразователь (пьезокерамика или электродинамический); 7 – масса; 8 – изолирующая мембрана; 9 – исследуемая жидкость

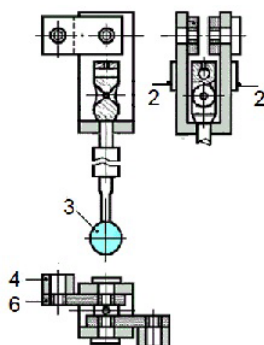


Рис. 7. Камертонный датчик с крутильным движением пробного тела, присоединенного к основанию на продолжении вертикальной оси: 2 – электромеханический преобразователь (пьезокерамика или электродинамический); 3 – пробное тело; 4 – противовес; 6 – планка;

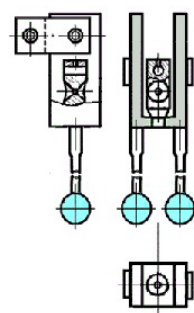


Рис. 8. Датчик с возвратно-поступательным движением двух пробных тел, присоединенных к основанию камертона, параллельно смещенных относительно его вертикальной оси

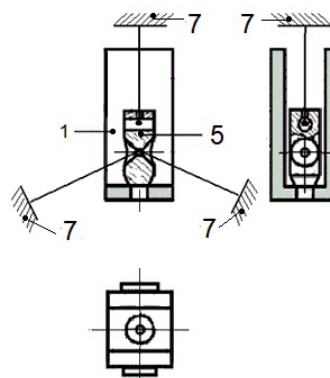


Рис. 9. Вертикальный подвес камертона на растяжках, используемый в устройствах, которые изображены на рис. 7 и 8: 1 – скоба камертона из двух ветвей и неподвижной узловой области; 5 – утолщенная ось; 7 – масса

Таким образом, представленный анализ базовых конструкции лабораторных датчиков вязкости камертонного типа позволяет формировать объектоориентированные измерительные комплексы под конкретные технологии увеличения нефтеотдачи, в том числе на основе закачки в пласт метастабильных нефтевытесняющих и гелеобразующих систем.

Литература

1. Лозин Е.В. Хлебников В.Н. Применение коллоидных реагентов для повышения нефтеотдачи. – Уфа: БашНИПИнефть, 2003. – 233 с.
2. Алтунина Л.К., Кувшинов В.А. Физико-химические методы увеличения нефтеотдачи пластов нефтяных месторождений // Успехи химии. – 2007. – Т.76, №10. – С.1034-1052.
3. Шрамм Лорье Л. Поверхностно-активные вещества в нефтегазовой отрасли. Состав, свойства, применение. – СПб.: ЦОП Профессия, 2018. – 592 с.
4. Лейк Л. Основы методов увеличения нефтеотдачи. – Остин: Университет Техас, 2005. – 449 с.
5. Соловьев А.Н., Каплун А.Б. Вибрационный метод измерения вязкости жидкостей. – Новосибирск: Наука, 1970. – 142 с.
6. Кузьмин В.Я., Торопин С.И., Тарбеев Ю.В. и др. Измерения массы, плотности и вязкости. – М.: Изд-во стандартов, 1988. – 175 с.

References

1. Lozin E.V. Khlebnikov V.N. *Primenenie kolloidnykh reagentov dlya povysheniya nefteotdachi* [Application of colloidal reagents for enhanced oil recovery]. Ufa, BashNIPIneft' Publ., 2003, 233 p.
2. Altunina L.K., Kuvshinov V.A. [Physicochemical methods for enhancing oil recovery from oil fields]. *Russian Chemical Reviews*, 2007, vol.76, no.10, pp.971-987.
3. Laurier L. Schramm *Poverkhnostno-aktivnye veshchestva v neftegazovoy otrasli. Sostav, svoystva, primeneniye* [Surfactants in the oil and gas industry. Compositions, properties, applications]. St. Petersburg, Professiya Publ., 2018, 592 p.
4. Lake L. *Osnovy metodov uvelicheniya nefteotdachi* [Enhanced Oil Recovery Fundamentals]. Austin, University of Texas, 2005, 449 p.
5. Soloviev A.N., Kaplun A.B. *Vibratsionnyi metod izmereniya vyazkosti zhidkostey* [Vibration method for

7. Крутин В.Н. Колебательные реометры. – М.: Машиностроение, 1985. – 160 с.
8. Соломин Б.А. Низаметдинов А.М., Конторович М.Л., Черторийский А.А. Камертонный вибровискозиметрический датчик для исследования термостимулированных процессов в жидкостях // Известия Самарского научного центра РАН. – 2015. – Т.17, №2. – С.26-30.
9. Гочжень Ч., Лаоли С. Измерение вязкости и плотности при помощи колеблющегося шарика // Приборы для научных исследований. – 1985. – №8. – С.144-147.
10. Богословский А. В., Кожевников И. С., Стасьева Л.А., Алтунина Л.К. Определение точки гелеобразования полимерсодержащих составов вибрационным методом // Вестник ТвГУ. Серия: Химия. – 2017. – №4. – С.91-98.
11. Богословский А.В. Кожевников И.С. Сканирование ПВС содержащей двухфазной системы бензол-вода неподвижным и вибрирующим зондом // Вестник ТвГУ. Серия: Химия. – 2016. – №1. – С.6-13.
12. А.с. № 612160 Гернет М.М., Денисов В.И., Маршалкин Г.А., Казаков П.В. Вибрационный вискозиметр // Б.И. – 1978. – №23.
13. Вибровискозиметр серии SV. Руководство по эксплуатации. Электронный ресурс: <https://www.mirvesov.ru/docs/guide/10138.pdf>.
14. А.с. №329445 Степичев А.А. Двухчастотный измеритель вязкости камертонного типа // Б.И. – 1972. – №7.
15. Gupta S. V. Viscometry for Liquids Calibration of Viscometers // Springer Series in Materials Science. – 2016. – Book 194. – 266 p.
6. Kuz'min V.Ya., Toropin S.I., Tarbeev Yu.V. *Izmereniya massy, plotnosti i vyazkosti* [Measurements of mass, density and viscosity]. Moscow, Publishing house of standards, 1988, 175p.
7. Krutin V.N. *Kolebatel'nye reometry* [Oscillatory rheometers]. Moscow, Mashinostroenie Publ., 1985, 160 p.
8. Solomin B.A. Nizametdinov A.M., Kontorovich M.L., Chertoriyskiy A.A. *Kamertonnyi vibroviskozimetricheskiy datchik dlya issledovaniya termostimulirovannykh protsessov v zhidkostyakh* [A tuning fork vibroviscometer for the study of thermally stimulated processes in liquids]. *Izvestiya Samarskogo nauchnogo tsentra RAN* [Proceedings of the Samara Scientific Center of the Russian Academy of Sciences], 2015, vol.17, no.2, pp.26-30.
9. Guozhen Ch., Laoli S. *Izmerenie vyazkosti i plotnosti pri pomoshchi kolebliushchegosya sharika* [Measurement of viscosity and density using an oscillating ball]. *Pribory dlya nauchnykh issledovaniy* [Scientific Instruments], 1985, no.8, pp.144-147.
10. Bogoslovskii A.V., Kozhevnikov I.S., Stas'eva L.A., and Altunina L.K. *Opredelenie tochki geleobrazovaniya polimersoderzhashchikh sostavov vibratsionnym metodom* [Determination of the gelation point of polymer-containing compositions by vibration method]. *Vestnik TvGU. Seriya: Khimiya* [Bulletin of TvGU. Series: Chemistry], 2017, no.4, pp.91-98.
11. Bogoslovskii A.V., Kozhevnikov I.S. *Skanirovanie PVS soderzhashchei dvukhfaznoy sistemy benzol-voda nepodvizhnym i vibriruyushchim zondom* [Scanning of PVA-containing two-phase benzene-water system with fixed and vibrating probe]. *Vestnik TvGU. Seriya: Khimiya* [Bulletin of TvGU. Series: Chemistry], 2016, no.1, pp.6-13.
12. Gernet M.M., Denisov V.I., Marshalkin G.A., Kazakov P.V. *Vibratsionnyi viskozimetr* [Vibration viscometer]. Inventor's Certificate USSR no.612160, 1978.
13. Vibroviskozimetr serii SV. *Rukovodstvo po ekspluatatsii* [SV Vibroviscometer. Operation manual]. Available at: <https://www.mirvesov.ru/docs/guide/10138.pdf>.
14. Stepichev A.A. *Dvukhchastotnyi izmeritel' viazkosti kamertonного tipa* [Two-frequency tuning fork viscometer]. Inventor's Certificate USSR no.329445, 1972.
15. Gupta S.V. [Viscometry for Liquids. Calibration of Viscometers]. Springer Series in Materials Science, 2016, Book 194, 266 p.