

УДК 544.4-544.7

## СВОЙСТВА ОБРАТНЫХ ЭМУЛЬСИЙ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ПРЕКУРСОРОВ НАНОРАЗМЕРНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

© 2019 г. **Х. М. Кадиев<sup>1</sup>, М. Х. Кадиева<sup>1, \*</sup>, Л. А. Зекель<sup>1</sup>,  
Е. С. Эрман<sup>1</sup>, С. Н. Хаджиев<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН  
Россия 119991 Москва, Ленинский проспект, 29

\*e-mail: mkadieva@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 13.02.2018 г.

После доработки 05.09.2018 г.

Принята к публикации 23.09.2018 г.

Приготовление обратной эмульсии на основе водного раствора прекурсора катализатора гидроконверсии углеводородов является одной из ключевых стадий процесса получения наноразмерных дисперсий частиц катализатора. В статье представлены результаты исследования закономерностей формирования в углеводородной среде обратных эмульсий водных растворов следующих прекурсоров катализаторов гидроконверсии:  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ . Установлено влияние состава водной фазы и присутствия неионогенных ПАВ на свойства обратных эмульсий. Показана высокая эффективность нативных поверхностно-активных компонентов, содержащихся в нефтепродуктах, в стабилизации эмульсий с прекурсорами катализаторов гидроконверсии.

DOI: 10.1134/S0023291219020046

Процесс гидроконверсии тяжелого углеводородного сырья в присутствии наноразмерных частиц катализаторов на сегодняшний день рассматривается как наиболее перспективный путь эффективной переработки тяжелого углеводородного сырья различного состава [1–3]. Катализаторы при этом применяют в форме дисперсии в среде перерабатываемого сырья и синтезируют в отсутствие специальных носителей [4–8]. В этом случае катализатор имеет высокую концентрацию активных центров в реакционной среде, максимально доступных для участвующих в реакции молекул. Синтез каталитически активной сульфидной формы катализатора в процессе гидроконверсии происходит в результате термохимического превращения прекурсора, растворенного в водной фазе эмульсий и микроэмульсий. В качестве прекурсоров применяют водорастворимые соли металлов – молибдена, вольфрама, никеля, кобальта, железа, алюминия и др. [4, 6, 7, 14, 15]. Формирование суспензии наноразмерных частиц из капель эмульсии происходит в реакционной среде в результате последовательно протекающих процессов: испарения воды, восстановления частиц прекурсора водородом и их сульфидирования серосодержащими компонентами сырья и сероводородом [16].

Свойства наночастиц, формирующихся из водной дисперсионной фазы обратных эмульсий и

микроэмульсий, в большой степени зависят от состава и свойств исходных систем [6]. Несмотря на большое количество исследований гидроконверсии различных видов сырья с использованием эмульсионного метода введения прекурсоров, закономерности формирования исходных эмульсий с прекурсорами катализаторов изучены недостаточно. Целью данной работы является анализ влияния различных факторов на свойства обратных эмульсий водных растворов прекурсоров в углеводородной среде, содержащей синтетические и нативные нефтяные поверхностно-активные компоненты.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Прекурсорами катализаторов, вводимых в водную фазу эмульсий, служили водорастворимые соли  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ . Использовались следующие растворы прекурсоров: раствор  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  с концентрацией 25 мас. % и плотностью 1.37 г/см<sup>3</sup> при 20°C, раствор  $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$  (10 мас. %, 1.22 г/см<sup>3</sup>), раствор  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  (67 мас. %, 1.70 г/см<sup>3</sup>), раствор  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  (68 мас. %, 1.20 г/см<sup>3</sup>). В случае  $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$  в водную фазу дополнительно вводили комплексообразователь – лимонную кислоту в двукратном избытке по отношению к прекурсорам для предотвращения осаждения соли.

**Таблица 1.** Элементный состав асфальтенов, смол и масел, выделенных из гудрона

Элементный состав, мас. %	Асфальтены	Смоли (спирто-толуольные)	Смоли (толуольные)	Масла
С	81.7	74.8	76.0	79.5
Н	8.1	9.4	9.6	12.2
S	5.8	5.2	5.3	3.9
N	1.2	1.2	1.3	0.3
O	3.1	9.4	7.8	4.1

В качестве ПАВ использовали олеиновую кислоту (число гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ) равно 1), Спан 80 (ГЛБ = 4.3) и смесь Спан 80 + Твин 80 (ГЛБ = 5.9). Также исследовали эмульсии с нативными нефтяными ПАВ: фракциями асфальтенов, толуольных и спирто-толуольных смол и масел (табл. 1), выделенных по стандартной методике согласно ГОСТ 11858-66 из вакуумного остатка дистилляции западно-сибирской нефти (гудрона). Главным отличием толуольных и спирто-толуольных смол является их полярность, определяемая содержанием гетероатомных соединений, оцениваемым по сумме элементов N + S + O. Содержание гетероатомов в спирто-толуольных смолах выше (15.8%), чем в толуольных (14.4%), и поэтому последние менее полярны. По остальным показателям толуольные и спирто-толуольные смолы близки.

В качестве дисперсионных сред использовали толуол, гептан, вакуумный остаток дистилляции западно-сибирской нефти (гудрон). Гудрон характеризовался следующими свойствами: плотность при 20°C – 1005 кг/м<sup>3</sup>, содержание серы – 3.5 мас. %, ванадия – 290 ppm, никеля – 40 ppm, смол и асфальтенов – 29.6 мас. %. В качестве углеводородной фазы для приготовления эмульсий, стабилизированных нативными нефтяными ПАВ, использовали модельную смесь толуола и гептана с параметром растворимости Гильдебранда ( $\delta$ ), равным параметру растворимости вакуумного остатка дистилляции нефти – 17.83 МПа<sup>0.5</sup> [17].

Для приготовления эмульсий применяли ультразвуковой диспергатор с погружным генератором колебаний с рабочей частотой  $22 \pm 1.65$  кГц. 10–20 г смеси компонентов эмульсий подвергали ультразвуковой обработке в течение 2 мин. Степень дисперсности эмульсий определяли методом динамического рассеяния света (N5 Submicron Particle Size Analyzer, Beckman Coulter, США). Источником света служил гелий-неоновый лазер с длиной волны 632.8 нм и мощностью 25 мВт. Измерения проводили при угле детектирования рассеянного света 90° и температуре 20°C. В ходе измерений были получены значения среднего диаметра частиц ( $D$ , нм) в эмульсии и индекса полидисперсности (PI). В зависимости от значения PI

исследуемый образец относили к монодисперсному (PI < 0.1) или полидисперсному (PI > 0.3).

По результатам определения дисперсного состава рассчитывали площадь поверхности раздела фаз ( $S$ ) в 1000 г эмульсии, которая определяется количеством капель и средней площадью поверхности одной капли водной фазы эмульсии. Для водного раствора прекурсора с содержанием в эмульсии  $C$  (мас. %) и плотностью  $d$  (20°C, г/м<sup>3</sup>) можно определить массу водной фазы, равную  $10C$  (г), и объем водной фазы как  $10C/d$  (м<sup>3</sup>). С учетом того, что объем одной сферической капли эмульсии со средним диаметром  $D$  (м) определяется как  $\pi D^3/6$  (м<sup>3</sup>), имеем количество капель в 1000 г эмульсии, равное  $60C/\pi d D^3$ . Средняя площадь поверхности одной сферической капли определяется как  $\pi D^2$  (м<sup>2</sup>). Тогда получаем следующую формулу для расчета площади межфазной поверхности  $S$  (м<sup>2</sup>/г) в 1000 г эмульсии:

$$S = 60C/Dd. \quad (1)$$

В процессе эмульгирования подводимая к системе энергия  $W$  затрачивается на увеличение площади межфазной поверхности  $S$  и определяется выражением

$$W = \sigma S, \quad (2)$$

где  $\sigma$  – коэффициент межфазного натяжения, мН/м, который определяли методом отрыва кольца (метод Дю-Нуи) на торсионных весах Torsyjna-Wt (TECHNIPROT, Польша) при температуре 20°C. Поскольку значение  $S$  обратно пропорционально диаметру капель эмульсии (уравнение (1)), можно ожидать, что значения  $\sigma$  при прочих равных условиях будут определять дисперсный состав эмульсии.

Стабильность эмульсий оценивали с позиций агрегативной и седиментационной устойчивости коллоидных систем [18]. Агрегативная устойчивость эмульсий проявляется в сопротивлении самопроизвольному слиянию (коалесценции) капель дисперсной фазы, что в итоге может приводить к ее полному разделению на две макрофазы (водную и углеводородную). Для восстановления исходной степени дисперсности таких эмульсий необходимо повторное интенсивное диспергирование. Седиментационная устойчивость обрат-

ных эмульсий обусловлена разными значениями плотности дисперсной фазы и дисперсионной среды, в результате чего происходит осаждение (или флотация) каплей эмульсии. Этот вид неустойчивости является обратимым, поскольку простое перемешивание позволяет восстановить первоначальную эмульсию.

Для определения устойчивости обратную эмульсию помещали в пробирку, а затем регистрировали “время жизни”, в течение которого появляется граница между водной и углеводородной фазами. Визуальное наблюдение за стабильностью эмульсий проводили в течение не менее 24 ч. Для эмульсий, в которых уже произошло фазовое расслоение, определяли возможность регенерации исходного однородного состояния путем механического перемешивания. Системы, необратимо расслаивающиеся на органическую и водную фазы и требующие повторного ультразвукового диспергирования для регенерации их исходного состояния, относили к нерегенерируемым.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Одной из основных характеристик ПАВ является ГЛБ, отражающий количественное соотношение полярных и неполярных структурных элементов в молекуле ПАВ. Числа ГЛБ для всех известных ПАВ составляют шкалу (шкала Гриффина) от 1 до 20. ПАВ со значениями ГЛБ от 1 до 7 липофильны, растворимы в органических растворителях и стабилизируют эмульсии вода/масло. ПАВ с ГЛБ от 10 до 16 растворимы в воде и стабилизируют эмульсии масло/вода [19]. Значения ГЛБ исследованных ПАВ приведены в табл. 2. Проведенное сравнение свойств обратных эмульсий, содержащих в качестве дисперсной фазы воду, в качестве дисперсионной среды – толуол или гептан, а в качестве ПАВ – олеиновую кислоту, Спан 80 или смесь Спан 80 (85 мас. %) + Твин 80 (15 мас. %), показало, что при прочих равных условиях средний диаметр каплей и устойчивость эмульсии определяются значением межфазного натяжения. По данным табл. 2 средний диаметр каплей эмульсии достигает наименьших значений в случае использования Спан 80 и смеси Спан 80 + Твин 80. Эмульсии, полученные с применением Спан 80, характеризующиеся наименьшим значением межфазного натяжения, содержат дисперсную фазу с наименьшим размером частиц и наибольшей площадью межфазной поверхности. Восстановление начального однородного дисперсного состояния данных систем после хранения достигается путем механического перемешивания. Эмульсии, содержащие олеиновую кислоту (ГЛБ = 1), были грубодисперсными (средний диаметр каплей – более 2000 нм) и агрегативно неустойчивыми, т.е. быстро и необратимо расслаивались на две макрофазы. В отсутствие

**Таблица 2.** Характеристики эмульсий вода/углеводород при содержании водной фазы 2.0 мас. % и ПАВ 5 мас. %

ПАВ	Углеводород			
	толуол		гептан	
	$\sigma$ , мН/м	$D$ , нм	$\sigma$ , мН/м	$D$ , нм
Без ПАВ	31.1	–	50.2	–
Олеиновая кислота	18.5	2200	29.3	2480
Спан 80	1.2	120	2.2	200
Спан 80 + Твин 80	2.7	200	5.2	240

ПАВ для систем, получаемых в результате диспергирования, наблюдали быстрое разделение на водную и углеводородную фазы.

Увеличение содержания водной фазы в эмульсии приводит к увеличению диаметра каплей дисперсной фазы (табл. 3). Поскольку при этом снижается удельная концентрация ПАВ на межфазной поверхности, то, как следствие, возрастает межфазное натяжение.

Как следует из данных табл. 3, при прочих равных условиях агрегативная устойчивость эмульсий возрастает при уменьшении межфазного натяжения на границе двух жидких фаз. Эмульсии, приготовленные с использованием в качестве ПАВ олеиновой кислоты, быстро и необратимо разрушаются. Более крупные и более полярные молекулы Спан 80 и Твин 80, адсорбируясь на межфазной поверхности, препятствуют коалесценции каплей. Полученные с их применением обратные эмульсии являются агрегативно устойчивыми. Образующиеся в результате седиментации крупные капли легко ре-диспергируются при механическом перемешивании. В эмульсиях с меньшей степенью дисперсности более крупные капли дисперсной водной фазы оседают быстрее, поэтому эмульсии с большим содержанием водной фазы седиментационно менее устойчивы. Значения индекса полидисперсности полученных эмульсий практически не зависят от ГЛБ использованного ПАВ и соответствуют полидисперсным системам.

Для исследования поверхностной активности компонентов гудрона в качестве углеводородной среды выбрали смесь толуола и гептана с параметром растворимости Гильдебранда, равным параметру растворимости гудрона (17.83 МПа<sup>0.5</sup>). Дело в том, что важнейшим компонентом гудрона являются асфальтены, молекулы которых формируют ассоциаты с размерами и массой, определяемыми, помимо прочих условий, значением параметра растворимости среды [20]. При уменьшении  $\delta$  среды с 20 до 17 МПа<sup>0.5</sup> происходит увеличение размеров ассоциатов молекул асфальтенов, а при значениях  $\delta < 17$  МПа<sup>0.5</sup> начинается

**Таблица 3.** Характеристики эмульсий вода/углеводород с разным содержанием водной фазы  $C$  при  $C_{\text{ПАВ}} = 5$  мас. %

Углеводородная фаза	ПАВ	$C$ , мас. %	$D$ , нм	PI	$S$ , м <sup>2</sup> /г	Время жизни, ч	Регенерируемость*
Толуол	Олеиновая кислота	0.2	1520	1.69	0.008	≈10	НР
		2	2210	20.82	0.054	≈10	НР
		5	1050	20.03	0.287	<0.05	НР
		10	980	19.63	0.615	<0.05	НР
	Спан 80	0.2	120	0.39	0.103	>24	Р
		2	120	1.39	1.034	≈8	Р
		5	170	0.38	1.764	≈5	Р
		10	150	0.41	4.130	≈2	Р
	Спан 80 + Твин 80	0.2	190	0.32	0.062	≈10	НР
		2	200	0.40	0.606	≈10	Р
		5	190	0.22	1.586	≈8	Р
		10	300	0.78	1.970	≈5	Р
Гептан	Олеиновая кислота	0.2	2160	0.67	0.0055	>24	НР
		2	2480	10.80	0.048	<0.05	НР
		5	>3000	—	—	0	—
		10	>3000	—	—	0	—
	Спан 80	0.2	80	0.61	0.148	>24	Р
		2	200	0.26	0.603	≈2	Р
		5	330	0.37	0.89	≈2	Р
		10	410	0.78	1.46	≈2	Р
	Спан 80 + Твин 80	0.2	180	0.65	0.068	>24	Р
		2	240	0.43	0.504	>24	Р
		5	350	0.66	0.85	≈2	Р
		10	>3000	—	—	0	—
Толуол + гептан	Олеиновая кислота	2	2300	0.24	0.052	<0.05	НР
	Спан 80	2	190	0.23	0.63	<0.05	Р
	Спан 80 + Твин 80	2	160	0.51	0.75	>24	Р
	Асфальтены	2	310	0.57	0.39	≈2	Р
	Асфальтены	5	330	0.45	0.90	≈1	Р
	Асфальтены	10	420	0.89	1.45	≈1	Р

\* НР – системы, необратимо расслаивающиеся на органическую и водную фазу и требующие повторного диспергирования для регенерации, Р – системы могут быть регенерированы путем простого механического перемешивания.

образование твердой фазы и осаждение асфальтенов [21–23].

Расчет состава смеси толуола и гептана с целью реализации необходимого параметра растворимости проводили по уравнению [24]:

$$\delta_{ji} = (\delta_i V_i x_i + \delta_j V_j x_j) / (V_i x_i + V_j x_j), \quad (3)$$

где  $\delta_{ji}$  – параметр растворимости смеси,  $\delta_i$  и  $\delta_j$  – параметры растворимости компонентов,  $V_i$  и  $V_j$  – молярные объемы компонентов,  $x_i$  и  $x_j$  – молярные доли компонентов. Согласно расчетам, для получения  $\delta_{ji} = 17.83$ , равного параметру растворимо-

сти гудрона, значения молярных долей толуола и гептана в смеси должны составлять 0.904 и 0.096, а расчетные доли этих компонентов в смеси – 89.6 и 10.4 мас. % соответственно.

В табл. 3 представлены данные, позволяющие сопоставить дисперсный состав и устойчивость эмульсий в системе вода/(толуол + гептан) в присутствии синтетических ПАВ и обладающих поверхностной активностью асфальтенов с концентрацией 5 мас. % в смеси толуол + гептан. Видно, что асфальтены достаточно эффективно стабилизируют эмульсии. Диаметр капель эмульсии,

получаемой в присутствии асфальтенов, лишь ненамного превышает средний диаметр капель эмульсий, полученных с использованием синтетических ПАВ, но существенно меньше среднего диаметра капель эмульсии, получаемой в присутствии олеиновой кислоты. Наблюдаемый эффект обусловлен снижением межфазного натяжения в системе вода/углеводородная фаза при добавлении асфальтенов (рис. 1).

Строение молекул асфальтенов и, тем более их ассоциатов, до сих пор является предметом дискуссии. Вместе с тем, не подлежит сомнению, что молекулы асфальтенов с молекулярной массой более 600 г/моль содержат массивную неполярную углеводородную часть и полярные гидрофильные группы, включающие атомы серы, азота, кислорода, что придает им поверхностно-активные свойства.

При замене воды на водные растворы прекурсоров катализаторов изменяются основные характеристики эмульсий, причем глубина этих изменений определяется природой прекурсора. В табл. 4 приведены характеристики эмульсий, водная фаза которых представлена растворами  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ . При замене воды на раствор соли средний диаметр капель в исследованных системах уменьшается.

Для выяснения причин этого эффекта целесообразно обратиться к закономерностям формирования эмульсий, описываемых уравнениями (1) и (2). При приготовлении 1 г эмульсии в одинаковых условиях затрачивается одинаковое количество энергии, определяемое длительностью эмульгирования и мощностью излучателя:

$$W = \sigma_i S_i = 60\sigma_i C_i / D_i d_i, \quad (4)$$

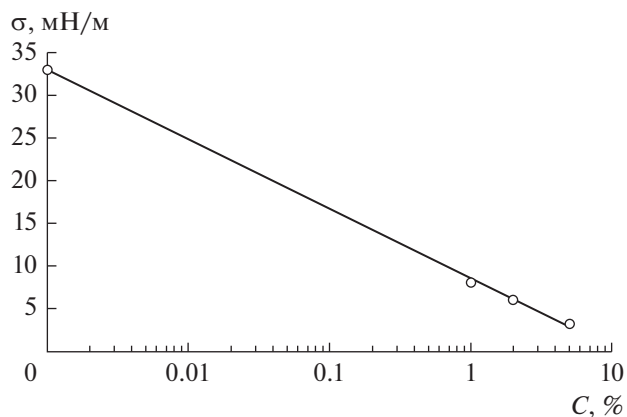


Рис. 1. Зависимость межфазного натяжения в системе вода/(толуол + гептан) от концентрации C асфальтенов в углеводородной фазе.

где параметры с индексом “i” соответствуют определенной эмульсионной системе. Для двух эмульсионных систем с одинаковым содержанием водной фазы ( $C_i$ ) справедливо равенство

$$\sigma_1 / D_1 d_1 = \sigma_2 / D_2 d_2, \quad (5)$$

откуда следует

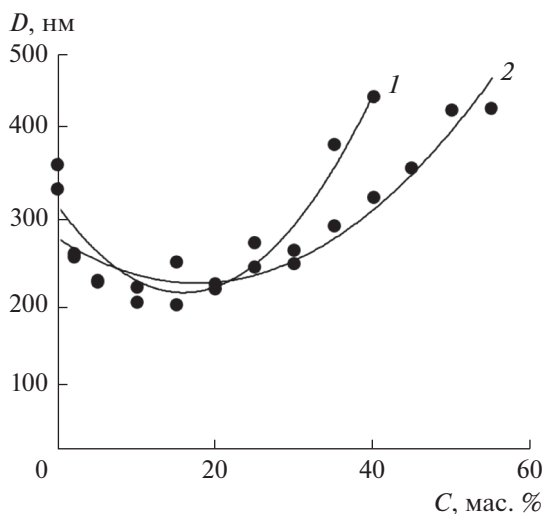
$$D_2 / D_1 = \sigma_2 d_1 / \sigma_1 d_2. \quad (6)$$

Уравнение (6) показывает, что изменение диаметра капель эмульсии при замене воды на раствор прекурсора определяется двумя факторами – межфазным натяжением и плотностью водной фазы. Измеренные величины межфазного натяжения для систем вода/(5 мас. % Спан 80 + толуол + гептан) и водный раствор  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ /(5 мас. % Спан 80 + толуол + гептан) оказались равными

Таблица 4. Характеристики эмульсий 25%-ного водного раствора  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  ( $C_{\text{ПАВ}} = 5$  мас. %)

Углеводородная фаза	ПАВ	C, мас. %	D, нм	PI	S, м <sup>2</sup> /г	Время жизни, ч	Регенерируемость*
Толуол	Олеиновая кислота	2	710	0.41	0.12	<0.05	НР
	Спан 80	2	120	0.28	0.71	≈0.5	Р
	Спан 80 + Твин 80	2	130	0.22	0.69	>24	Р
Гептан	Олеиновая кислота	2	1590	1.82	0.055	<0.05	НР
	Спан 80	2	200	0.26	0.43	0	Р
	Спан 80 + Твин 80	2	140	0.46	0.61	>24	Р
Толуол + гептан	Олеиновая кислота	2	2100	0.50	0.042	<0.05	НР
	Спан 80	2	140	0.30	0.62	>24	Р
	Спан 80 + Твин 80	2	130	0.24	0.69	>24	Р
	Асфальтены	2	250	0.72	0.36	≈2	Р
	Асфальтены	5	210	0.54	1.04	≈1	Р
	Асфальтены	10	210	0.41	2.14	≈1	Р

\* Смотрите примечание к табл. 3.



**Рис. 2.** Зависимость среднего диаметра частиц дисперсной фазы эмульсии от содержания водной фазы  $C$ . Углеводородная фаза — [асфальтены + (толуол + гептан)] (1 — 5 мас. %, 2 — 10% асфальтенов). Водная фаза — 25%-ный раствор  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ . Значения  $D$  при  $C = 0$  соответствуют дисперсности растворов [асфальтены + (толуол + гептан)], дисперсная фаза которых представлена ассоциатами асфальтенов.

1.3 и 1.33 мН/м соответственно. Плотность воды и раствора  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  составляет 1.0 и 1.37 г/см<sup>3</sup> соответственно. Как следует из этих данных, плотность раствора прекурсора оказывает существенно большее влияние на величину диаметра капель эмульсии, чем межфазное натяжение.

Эмульсии водного раствора  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  в присутствии 5 мас. % Спан 80, 5 мас. % смеси Спан 80 + Твин 80 и асфальтенов агрегативно устойчивы и легко регенерируются. Вслед большой разности в значениях плотности органической и водной фаз и низкой вязкости органической фазы эмульсии седиментационно неустойчивы, т.е. крупные капли солевого раствора эмульсий быстро оседают. Однако эмульсии легко восстанавливаются путем перемешивания.

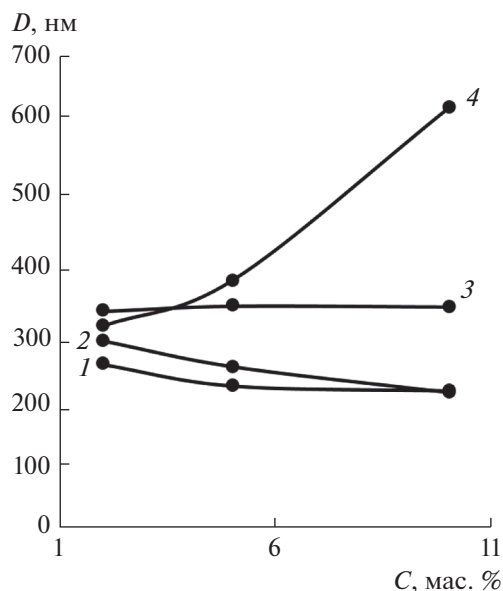
При проведении экспериментальных исследований гидроконверсии в некоторых случаях необходимо получение эмульсий с максимально возможной концентрацией прекурсора [25]. Данные табл. 4 свидетельствуют о том, что при увеличении доли стабилизированной асфальтенами водной фазы эмульсии с 2 до 10 мас. % средний диаметр капель уменьшается. Зависимости размера водно-солевых капель от содержания водной фазы в агрегативно устойчивых эмульсиях раствора  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  в смеси толуол + гептан в присутствии асфальтенов приведены на рис. 2. Обратные эмульсии, содержащие в качестве ПАВ асфальтены, могут иметь высокую концентрацию водной фазы (раствора  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ ) и сохра-

нять при этом агрегативную устойчивость. Максимально возможное количество раствора прекурсора в агрегативно стабильной эмульсии возрастает с 35 до 50 мас. % при увеличении концентрации асфальтенов в органической фазе с 5 до 10 мас. %.

Зависимости среднего диаметра капель эмульсии от содержания водной фазы  $C$ , приведенные на рис. 2, имеют минимум при  $C = 10-15$  мас. %. Возможной причиной уменьшения диаметра капель эмульсии при увеличении доли дисперсной водной фазы является участие молекул прекурсора  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  в формировании стабилизирующих капли адсорбционных слоев, в результате чего снижается межфазное натяжение. При увеличении доли водной фазы выше 10–15 мас. % межфазная поверхность возрастает, концентрация асфальтенов в межфазном слое снижается и, как следствие, растут межфазное натяжение и средний диаметр капель эмульсии.

Эмульсии водных растворов W-, Fe- и Ni-содержащих прекурсоров в присутствии 5 мас. % асфальтенов также агрегативно устойчивы и легко регенерируются (рис. 3). “Время жизни” для эмульсий с содержанием раствора прекурсора  $C = 2$  мас. % составило примерно 2 ч, а при  $C = 5$  и  $C = 10$  мас. % — 1 ч. Средний диаметр капель эмульсий при содержании 2 мас. % водных растворов  $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$  и  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  ниже, а растворов  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  выше, чем для идентичных по составу эмульсий, не содержащих солей-прекурсоров в водной фазе. С ростом содержания водного раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$  средний диаметр капель эмульсии уменьшается аналогично эмульсиям на основе растворов  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ , в то время как средний диаметр капель эмульсий растворов  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  и, особенно,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  растет. Отмеченные особенности поведения эмульсий могут быть обусловлены спецификой ионных равновесий в водных растворах прекурсоров. Так, в случае  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$  в водной среде металлы входят в состав полимерных анионов большого радиуса, таких как  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$  [26]. Из-за большого радиуса анионы слабо гидратированы и могут взаимодействовать, вплоть до формирования адсорбционного слоя с некоторыми структурными фрагментами молекул асфальтенов. Железо и никель присутствуют в водных растворах  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  и  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  в форме катионов. Из-за малого радиуса и большого заряда ионы сильно гидратированы, что препятствует образованию комплексов с асфальтенами.

Сравнение поверхностно-активных свойств асфальтенов, смол и масел гудрона западно-сибирской нефти проведено на примере эмульсий, содержащих 2–10 мас. % дисперсной фазы — раствора  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  (табл. 5). Представленные в



**Рис. 3.** Зависимость среднего диаметра частиц дисперсной фазы в обратных эмульсиях, стабилизированных 5 мас. % асфальтенов, от содержания  $C$  водной фазы, представленной растворами различных солей: 1 —  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ , 2 —  $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ , 3 —  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ , 4 —  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ .

табл. 5 результаты свидетельствуют о том, что среди нативных нефтяных ПАВ наиболее эффективными стабилизаторами эмульсий являются асфальтены и смолы. Средний диаметр частиц дисперсной фазы в сформированных обратных эмульсиях возрастает в ряду: асфальтены < спирто-толуольные смолы < толуольные смолы < масла. Значения  $PI$  эмульсий, содержащих асфальтены, соответствуют полидисперсным системам. Введение в эмульсии как спирто-толуольных, так и толуольных смол при содержании водной фазы 5–10 мас. % приводит к формированию практически монодисперсных систем. В присутствии спирто-толуольных смол полученные эмульсии характеризуются большим “временем жизни” по сравнению с эмульсиями с добавками асфальтенов.

Наблюдаемые эффекты могут быть обусловлены снижением содержания гетероатомов (S, N и O), а, следовательно, и полярности молекул при переходе от асфальтенов к маслам (табл. 1). Эмульсиям, стабилизированным асфальтенами и более полярными спирто-толуольными смолами, свойственна более высокая агрегативная устойчивость, и первоначальная степень дисперсности сравнительно легко восстанавливается после механического перемешивания. Эмульсии, содержащие толуольные смолы и масла, агрегативно неустойчивы и характеризуются меньшим “временем жизни”. В случае асфальтенов и спирто-толуольных смол имеет место уменьшение среднего диаметра капель эмульсии с увеличением

доли водной фазы, в случае толуольных смол и масел — обратная зависимость. В предположении, что размер частиц дисперсной фазы определяется ГЛБ, методом интерполяции по зависимости среднего диаметра частиц от величины ГЛБ, проведена оценка ГЛБ нативных нефтяных ПАВ. Результаты также приведены в табл. 5.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучены закономерности формирования обратных эмульсий, содержащих прекурсоры катализаторов гидроконверсии  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  в водной фазе. Установлено, что наиболее эффективными стабилизаторами эмульсий являются неионогенное ПАВ Спан 80 (ГЛБ = 4.3), смесь неионогенных Спана 80 + Твина 80 (ГЛБ = 5.9), а также такие компоненты гудрона как асфальтены, смолы и масла. Средний диаметр частиц дисперсной фазы (капель) полученных эмульсий находится в диапазоне 80–410 нм, а площадь межфазной поверхности составляет 0.1–4.1 м<sup>2</sup>/г. Увеличение содержания водной фазы приводит к увеличению размера капель дисперсной фазы и снижению устойчивости эмульсий. Эффективность ПАВ с различными значениями ГЛБ и фракции асфальтенов как стабилизаторов эмульсий вода/(толуол + гептан + 5 мас. % ПАВ) повышается в ряду: олеиновая кислота, асфальтены, Спан-80, смесь Спан-80 + Твин 80.

При введении в водную фазу прекурсора катализатора гидроконверсии  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  стабильность эмульсий, оцениваемая по их дисперсности и устойчивости, снижается в ряду “нативных” ПАВ: асфальтены > смолы (спирто-толуольные) > смолы (толуольные) > масла. Эмульсии, содержащие толуольные смолы и масла, агрегативно менее устойчивы. Установлено, что дисперсный состав эмульсий и их устойчивость зависят от природы и количества прекурсора, вводимого в водную фазу. Дисперсность и “время жизни” близких по составу обратных эмульсий, содержащих в водной фазе  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  или  $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ , выше, чем при наличии в этой фазе  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  или  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ .

Показана высокая “емкость” по содержанию раствора прекурсора, характерная для эмульсий, стабилизированных асфальтенами. При содержании асфальтенов в углеводородной фазе 5–10 мас. % максимальное количество раствора  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  может быть увеличено до 40–55 мас. %, с сохранением агрегативной устойчивости и высокой дисперсности эмульсии. Таким образом, стабилизированные асфальтенами эмульсии с прекурсорами катализаторов гидроконверсии можно рассматривать оптимальными исходными системами для формирования высокодисперсных катализаторов

**Таблица 5.** Характеристики эмульсий, стабилизированных компонентами гудрона и синтетическими ПАВ. Содержание синтетических ПАВ или компонентов гудрона в расчете на углеводородную фазу (смесь толуол + гептан) – 5 мас. %. Водная фаза – 25%-ный раствор  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$

Компонент гудрона или ПАВ	ГЛБ ПАВ	C, мас. %	D, нм	PI	Время жизни, ч	Регенерируемость**
Асфальтены	1.95*	2	240	0.72	≈2	P
		5	210	0.54	≈1	P
		10	210	0.41	≈1	P
Спирто-толуольные смолы	1.92*	2	260	0.19	≈2	P
		5	240	0.12	≈2	P
		10	230	0.07	≈2	HP
Толуольные смолы	1.92*	2	270	0.38	≈1	HP
		5	240	0.15	≈0.5	HP
		10	270	0.11	≈0.2	HP
Масла	1.76*	2	320	0.22	≈0.3	HP
		5	350	0.16	≈0.2	HP
		10	410	0.28	<0.1	HP
Олеиновая кислота	1	2	2100	0.50	≈0.1	HP
Олеиновая кислота + Спан 80 (2.3 : 1 по массе)	2	2	230	0.50	≈10	P
Спан 80	4.3	2	140	0.30	>24	P
Спан 80 + Твин 80 (5.7 : 1 по массе)	5.9	2	130	0.24	>24	P

\* Данные получены в результате интерполяции.

\*\* Смотрите примечание к табл. 3.

гидроконверсии с максимально возможным содержанием катализатора в объеме углеводородной фазы.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХХС РАН.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хаджиев С.Н. // Наногетерогенный катализ. 2016. Т. 1. С. 3.
2. Bartholdy J., Cooper B. // Prep. ACS Div. Petrol. Chem. 1993. V. 38. P. 386.
3. Maity S.K., Perez V.H., Ancheyta J., Rana M.S. // Energy Fuels. 2007. V. 21. P. 636.
4. Khadzjiev S.N., Suvorov Yu.P., Kadiev Kh.M., Krichko A.A. // Proc. 15th World Petroleum Congress, Beijing. 1997. V. 2. P. 747.
5. Cyr T., Lewkowicz L., Ozum B., Lott R.K., Lee L.K. Pat. 5578197. USA. 1996.
6. Khadzjiev S.N., Khadiev Kh.M., Yampolskaya G.P., Khadieva M.Kh. // Adv. Colloid Interface Sci. 2013. V. 197–198. P. 132.
7. Кадиев Х.М., Хаджиев С.Н. Патент. 2400525. РФ. 2008.
8. Del Bianco A., Panariti N., Di Carlo S., Beltrame P.L., Carniti P. // Energy Fuels. 1994. V. 8. P. 593.
9. Li Y., Wang J., Jiang L., Zhang Z., Liu J., Ren S., Zhao B., Jia Y. Pat. 6004454. USA. 1999.
10. Que G., Men C., Meng C., Ma A., Zhou J., Deng W., Wang Z., Mu B., Liu C., Liu D., Liang S., Shi B. // Pat. 6660157. USA. 2003.
11. Strausz O.P. // Fuel Energy Abstr. 1996. V. 37. P. 176.
12. Shen R., Zhao H., Liu C., Que G. // Petrol. Process. Petrochem. 1998. V. 29. № 11. P. 10.
13. Dong Z.X. // Ind. Catal. 2003. V. 11. P. 27.
14. Khadzjiev S., Kadiev Kh., Zarkesh J., Hashemi R., Ghaedian M., Khakdaman H.R., Ahmadpanah S.J. // Proc. 19th World Pet. Congress. Madrid. 2008. V. 2. P. 641e53.



15. Зекель Л.А., Краснобаева Н.В., Кадиев Х.М., Хаджиев С.Н., Шпирт М.Я. // Химия твердого топлива. 2010. № 6. С. 22.
16. Хаджиев С.Н., Кадиев Х.М., Кадиева М.Х. // Нефтехимия. 2014. Т. 54. С. 327.
17. Хаджиев С.Н., Кадиев Х.М., Зекель Л.А., Окнина Н.В., Кадиева М.Х., Магомадов Э.Э. Патент. 2614755. РФ. 2015.
18. Холмберг К., Йенссон Б., Кронберг Б., Линдман Б. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012.
19. Эмульсии / Под ред. Шермана Ф. Л.: Химия, 1972.
20. Luo P., Wang X., Gu Y. // Fluid Ph. Equilibria. 2010. V. 291. P. 103.
21. Yen T.F. // Structures and Dynamics of Asphaltenes / Ed. by Mullins O.C., Sheu E.Y. N.Y.: Plenum Press, 1995. P. 1.
22. Asphaltenes and Asphalts, 1. (Developments in Petroleum Science) / Ed. by Yen T.F., Chilingrian G.V. Amsterdam: Elsevier Science, 1994.
23. Schabron J.F., Speight J.G. // Petrol. Sci. Technol. 1998. V. 16. P. 361.
24. Hansen C.M. // Ind. Eng. Chem. Res. 1969. V. 8. P. 2.
25. Кадиев Х.М., Хаджиев С.Н., Кадиева М.Х., Догова Е.С. // Наногетерогенный катализ. 2017. Т. 2. С. 64.
26. Зеликман А.Н. Молибден. М.: Metallurgy, 1970.