

АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ БАШКОРТОСТАН  
ОТДЕЛЕНИЕ НАУК О ЗЕМЛЕ И НЕФТЕГАЗОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

**Т. Г. Биктимирова, И. Р. Хайрудинов,  
Э. Г. Теляшев**

**РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИЕ  
МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ  
НЕФТЯНЫХ ДИСПЕРСНЫХ  
СИСТЕМ И КАТАЛИЗАТОРОВ**

Уфа



2018

УДК 54  
ББК 24.6  
Б60

*Издание осуществлено при содействии  
Фонда поддержки научных исследований АН РБ*

Рецензенты:

*М. М. Ахметов, доктор технических наук,  
Б. С. Жирнов, доктор технических наук, профессор*

**Биктимирова, Т. Г., Хайрудинов, И. Р., Теляшев, Э. Г.**

Б60 Рентгенографические методы исследования нефтяных дисперсных систем и катализаторов. – Уфа : Башк. энцикл., 2018. – 124 с.

ISBN 978-5-88185-410-2

В книге показаны широкие возможности рентгенографии для изучения нефтяных дисперсных систем и катализаторов. Приведены исследования нефтей, пеков, коксов, асфальтенов, битумов с привлечением рентгеноструктурного, рентгенофлуоресцентного методов, малоуглового рассеяния рентгеновских лучей. Разработаны методики определения парафинов в различных нефтепродуктах, металлов в коксах, катализаторах, упорядоченной структуры нефтяных коксов.

Предназначена для специалистов высших учебных заведений, научно-исследовательских институтов, специалистов в области нефтепереработки.

**УДК 54  
ББК 24.6**

ISBN 978-5-88185-410-2

© Биктимирова Т. Г., Хайрудинов И. Р.,  
Теляшев Э. Г., 2018  
© «Башкирская энциклопедия», 2018

---

---

## Предисловие

Разработка и оптимизация технологических процессов переработки высокомолекулярной части нефтяного сырья требует решения ряда сложных задач по изучению ее коллоидно-химических свойств и структурного состава, проведению фазового анализа, определению степени гетерогенности, дисперсности различных систем, формирующихся в результате проведения физико-химических, деструктивных, термополимеризационных преобразований компонентов нефти процессами концентрирования, компаундирования, термолиза и карбонизации.

В связи с этим большие перспективы появляются при применении рентгенографических методов исследования, использующих явление дифракции рентгеновских лучей для качественного и количественного определения фазового состава сложных нефтяных дисперсных систем, формирующихся в процессах ректификации, экстракции, крекинга, коксования, а также компаундирования с целью получения прогрессивной продукции нефтепереработки, обладающей новыми и более ценными свойствами.

В данной книге обобщен накопленный в ГУП «Институт нефтехимпереработки Республики Башкортостан» в течение последних десятилетий опыт применения рентгеноструктурных, рентгенографических методов для фазового анализа, определения спектральных характеристик, кристаллической структуры гетерогенных смесей, каковыми являются высокомолекулярные фракции нефти и продукты нефтепереработки – нефтяные битумы, битумные материалы, нефтяные пеки, нефтяные коксы, углерод-металлические композиции специального назначения и другие сопутствующие материалы, использующиеся в нефтепереработке.

Отдельные разделы книги посвящены:

- а) разработке рентгеноструктурного метода определения нормальных парафинов в нефтях, дизельных топливах, битумах и нефтяных остатках;
- б) исследованию структуры и размеров частиц дисперсных нефтяных систем с помощью методов рентгеновской дифракции, малоуглового рассеяния рентгеновских лучей;

## Предисловие

---

в) разработке методов определения карбено-карбоидов в виде  $\alpha$ -фракций,  $\alpha_1$ -фракций в нефтяных пеках различного назначения;

г) исследованию фазовых состояний термоподготовленных углерод-металлических композиций, получаемых для использования в качестве сырья для производства синтетических алмазов;

е) разработке методов ускоренного определения качественных показателей различных нефтяных коксов;

ж) комплексу методов анализа структуры и состава катализаторов, применяемых для процессов гидроочистки нефтяных фракций.

Авторы надеются, что информация, содержащаяся в ней, будет полезна специалистам, занимающимся разработками в области создания новых видов продукции для дорожного строительства, металлургической промышленности, производства конструкционных материалов и для других областей народного хозяйства, а также ученым, инженерно-техническим работникам, специалистам предприятий, студентам и аспирантам вузов нефтеперерабатывающего и нефтехимического профиля.



---

---

# 1. РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАРАФИНОВ В НЕФТЯХ И НЕФТЕПРОДУКТАХ

При производстве и использовании ряда продуктов нефтепереработки, проведении технологических процессов их получения необходимо знание содержания парафинов в перерабатываемой и производимой продукции, необходимо наличие точных и экспрессных методов их определения.

Рассмотрение существующих методов определения парафинов в дизельных фракциях, нефтях, битумах показывает, что они длительны, трудоемки, требуют при выполнении большое количество токсичных растворителей. При этом выделенные парафины не всегда соответствуют по составу исходным парафинам, содержащимся в анализируемом продукте.

Авторами разработан экспрессный метод определения парафинов для широкого круга нефтепродуктов. Использован рентгеноструктурный метод, преимущества которого в хорошей воспроизводимости, скорости, отсутствии растворителей, возможности одновременно с количественным определением оценивать качественные характеристики n-парафинов без предварительного их выделения. В основу метода положена линейная зависимость интенсивности отражения (110) от количественного содержания n-парафинов. Определяются парафины в нефтях, фракциях нефти, начиная с дизельных топлив, остатках, битумах. При разработке метода была предварительно изучена кристаллизация парафинов в различных нефтепродуктах.

## 1.1. Некоторые представления о структуре n-парафинов

Кристаллическая структура парафинов исследовалась многими экспериментаторами с помощью рентгеноструктурного метода, поляризационных и электронных микроскопов. Установлено, что индивидуальные n-алканы относятся к полиморфным кристаллическим

Таблица 1.1

**Размеры элементарных ячеек кристаллов n-парафинов и углы  
между кристаллографическими осями**

Сингония	a, Å	b, Å	c, Å	$\alpha$ , °	$\beta$ , °	$\gamma$ , °
Гексагональная	4,80	–	–	90	90	90
Ромбическая	7,42	4,96	2,54	90	90	90
Моноклинная	4,20	4,40	2,54	90	90	111
Триклинная	4,30	4,45	2,54	90	107°30'	102

веществам [1]. В зависимости от температуры кристаллизации и числа атомов углерода в цепи образуются кристаллы 4 сингоний: гексагональной ( $\alpha$ -форма), ромбической ( $\beta$ -форма), моноклинной ( $\gamma$ -форма) и триклинной ( $\delta$ -форма). Возможен переход из одной сингонии в другую. Размеры элементарных ячеек кристаллов разных сингоний приведены в табл. 1.1.

Строение кристаллов определяется конфигурацией цепи ( $\text{CH}_2$ ). Кристаллизация в той или иной форме зависит от температуры, длины цепи и степени чистоты [1,2]. Исследование А.Ф. Скрышевского показало, что n-парафины имеют одинаковую молекулярную структуру [3]. Они упакованы подобно цилиндрам вращения, среднее расстояние между осями которых равно 5,6Å, а число ближайших соседей – около 6. Угол между атомами С-С-С равен 109°28'. Атомы водорода расположены в плоскостях, перпендикулярных направлению удлинения цепи, расстояние С-Н равно 1,17Å, а угол между атомами Н-С-Н составляет 105°. Две соседние группы  $\text{CH}_2$  находятся в плоскостях, расположенных на расстоянии 1,265Å. Параллельное расположение вытянутых молекул обуславливает значительную анизотропию теплового расширения. Кристаллы парафинов полиморфны, что вызвано вращением молекул в кристаллической структуре. Полиморфизм наблюдается у всех нечетных n-алканов выше  $\text{C}_9$  и у четных выше  $\text{C}_{22}$ . Парафины четного и нечетного ряда различаются симметрией. Молекулы с нечетным числом атомов имеют плоскость симметрии, перпендикулярную цепи и проходящую через находящийся в середине атом углерода. Молекулы с четным числом атомов углерода имеют центр инверсии между серединными атомами углерода. Электронно-микроскопические исследования показали, что смеси n-парафинов образуют кристаллы ромбической сингонии. Они имеют наибольшую величину

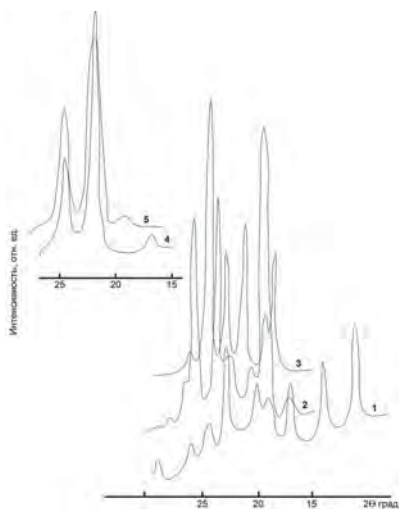


Рис. 1.1. Дифрактограммы индивидуальных n-парафинов: 1 –  $C_{24}H_{50}$ ; 2 –  $C_{20}H_{42}$ ; 3 –  $C_{12}H_{26}$ ; 4 –  $C_{15}H_{32}$ ; 5 –  $C_{17}H_{36}$

кристаллов и слоистое строение [4]. Вследствие изоструктурности нормальные парафиновые углеводороды дают на дифрактограммах два наиболее интенсивных отражения (110) и (200).

Процесс совместной кристаллизации n-парафинов очень сложен. Индивидуальные n-парафиновые углеводороды имеют различное количество атомов углерода в молекуле, кристаллизуются в различных сингониях, вследствие этого на их дифрактограммах появляется различное количество линий (рис. 1.1). Для большинства нормальных парафинов, начиная с  $C_{23}H_{48}$ , типичной является ромбическая сингония [4]. Определение параметров элементарных ячеек выявило их полную изоструктурность, а их величины (a, b, c) составляют 7,46Å; 4,98Å; 77,4Å, период алифатической цепи 2,54Å [5].

Наши исследования при разработке метода показали, что дифрактограммы смесей n-парафинов, парафинов нефтей, дизельных фракций, остатков, битумов имеют две линии в области дифракции  $2\theta$  (18–25°), из которых линия (110) наиболее интенсивна и имеет высокую концентрационную чувствительность (рис. 1.2, 1.3). Дифрактограммы изопарафинов и других углеводородов с длинными алкильными цепочками не имеют четких интенсивных линий, и чем больше разветвление, тем картина рассеяния рентгеновского излучения более размыта (рис. 1.4).

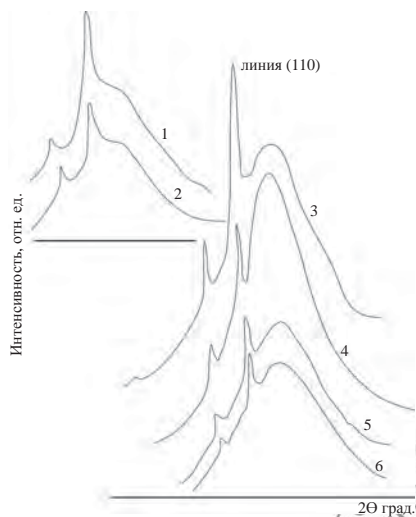


Рис. 1.2. Дифрактограммы нефтей, их фракций и остатков: 1 – кама-исмагиловская нефть; 2 – западно-сибирская нефть; 3 – фракция 260–280 °С западно-сибирской нефти; 4 – гудрон западно-сибирской нефти; 5 – остаток >400 °С байтуганской нефти; 6 – остаток >450 °С байтуганской нефти

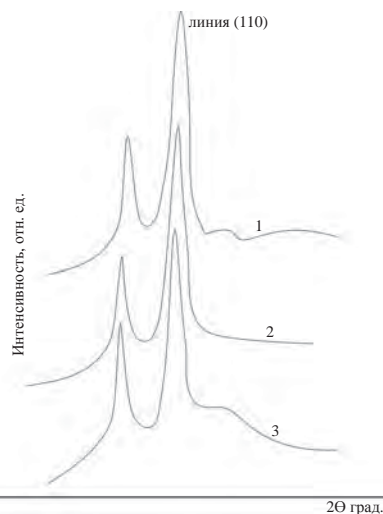


Рис. 1.3. Дифрактограммы n-парафинов и n-парафинов, выделенных из фракций нефтей: 1 – смесь n-парафинов C<sub>9</sub>–C<sub>15</sub>; 2 – парафины фракции 450–500 °С знаменской нефти; 3 – парафины фракции 400–450 °С кама-исмагиловской нефти

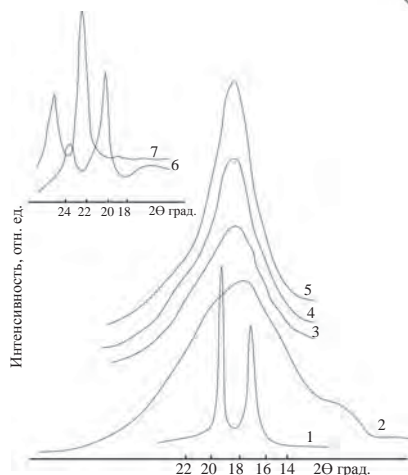


Рис. 1.4. Дифрактограммы изопарафинов: 1 – циклогексан; 2 – бутилфенантрен; 3 – октилфенантрен; 4 – октилбензол; 5 – сквалан; 6 – 2,4-диметилдодекан; 7 – смесь n-парафинов C<sub>9</sub>–C<sub>15</sub>



## 1.2. Рентгеноструктурный метод определения n-парафинов в дизельных топливах

При разработке методики определения n-парафинов в дизельных топливах, нефтях авторами использован метод замораживания образца жидким азотом с использованием низкотемпературной приставки, устанавливаемой на гониометре рентгеновского дифрактометра (ДРОН-2). При разработке методики изучались кристаллографические параметры n-парафинов в дизельных фракциях различных нефтей с температурами отбора 200–320 °С, 200–350 °С.

Выявлено, что кристаллографические параметры n-парафинов, выделенных из этих фракций, смесей индивидуальных парафинов, введенных в депарафинаты, и парафинов без выделения из фракций в условиях замораживания имеют близкие значения (табл. 1.2, 1.3) и соответствуют кристаллизации в ромбической сингонии.

Таблица 1.2

### Рентгеноструктурные характеристики жидких парафинов, выделенных карбамидной депарафинизацией из фракций нефтей 200–320 °С, 200–350 °С\*

Нефти	Температура отбора, °С	a, Å	b, Å	c, Å	A, Å	N	V, Å
Смесь ямашской и нурлатской нефтей	200–320	7,33	4,974	18,22	22,4	16	408
	200–350	7,33	4,97	18,22	24,3	17	443
Астраханский конденсат	200–320	7,32	4,97	18,22	22,0	16	402
	200–350	7,33	4,97	18,22	23,0	17	423
Знаменская	200–320	7,33	5,00	18,30	22,7	16	416
	200–350	7,33	4,97	18,22	23,2	17	424
Ольховская	200–320	7,33	4,95	18,00	21,5	16	387
	200–350	7,32	4,97	18,13	22,1	16	401
Смесь n-парафинов от C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> до C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	–	7,36	4,98	18,30	–	–	–
Смесь n-парафинов от C <sub>12</sub> H <sub>26</sub> до C <sub>24</sub> H <sub>50</sub>	–	7,37	4,98	18,30	–	–	–

\* a, b, c – кристаллографические параметры; A – длина цепи; N – число атомов углерода в цепи; V – объем молекулы.

Рентгеноструктурные характеристики вычисляются по формулам:

1. Длина цепи (A) вычисляется по угловому положению отражения (001).

$$2. N = \frac{A - 1,7}{1,27} \text{ (число атомов углерода в цепи)}$$

3. Параметры решетки:

$$a = 2 \cdot d_{110}$$

$$b = 2 \cdot d_{110} \sqrt{a^2 + (d_{200})^2}$$

$$c = a \cdot \frac{b}{2}$$

4. Объем молекулы:  $V = d_{(001)} \cdot c$

Таблица 1.3

**Рентгеноструктурные характеристики парафиновых фракций 200–320 °С, 200–350 °С различных нефтей (без выделения из нефти)**

Нефти	Температура отбора, °С	a, Å	b, Å	c, Å	A, Å	N	V, Å
Знаменская	200–320	7,33	4,97	18,22	23,0	17	420
	200–350	7,33	4,97	18,22	23,0	17	430
Астраханский конденсат	200–320	7,34	4,97	18,22	21,0	15	400
	200–350	7,34	4,97	18,22	22,0	16	415
Конаковская	200–350	7,32	4,97	18,22	24,5	18	460
Смесь ямашской и нурлатской	200–320	7,34	4,97	18,22	22,0	16	414
	200–350	7,326	4,97	18,22	25,0	19	459
Ольховская	200–320	7,326	4,97	18,22	21,5	16	392
	200–350	7,326	4,97	18,22	21,5	16	403

Индивидуальный состав жидких парафинов определен хроматографически (табл. 1.4). Парафины фракций 200–320 °С представлены в основном парафинами с числом углеродных атомов  $C_{11}$ – $C_{20}$ , а во фракциях 200–350 °С парафинами  $C_{11}$ – $C_{23}$  и являются смесью индивидуальных n-парафинов с четным и нечетным числом атомов углерода. В количественном отношении преобладают n-парафины  $C_{13}$ – $C_{18}$ .

Таблица 1.4

**Индивидуальный состав жидких парафинов, выделенных карбамидной депарафинизацией из фракций нефти 200–320 °С, 200–350 °С**

Парафины	Содержание парафинов, % масс.					
	Астраханский конденсат		Смесь ямашской и нурлатской нефтей		Копанская нефть	
	200–320	200–350	200–320	200–350	200–320	200–350
C <sub>10</sub>	–	–	0,08	–	0,14	0,09
C <sub>11</sub>	0,96	0,96	1,81	1,16	3,15	2,50
C <sub>12</sub>	11,06	8,19	6,86	4,49	8,77	7,73
C <sub>13</sub>	16,15	12,06	12,98	9,36	15,29	12,31
C <sub>14</sub>	15,23	12,03	15,64	11,41	14,27	11,66
C <sub>15</sub>	15,01	12,42	16,45	12,44	15,29	12,03
C <sub>16</sub>	12,593	11,33	15,84	12,89	13,21	11,02
C <sub>17</sub>	12,04	10,54	14,33	12,13	12,48	10,11
C <sub>18</sub>	9,56	9,16	9,62	10,07	9,10	7,95
C <sub>19</sub>	1,95	8,09	2,64	10,48	5,25	7,58
C <sub>20</sub>	–	5,69	0,30	7,99	0,58	6,10
C <sub>21</sub>	–	3,50	–	3,79	–	4,80
C <sub>22</sub>	–	1,52	–	0,62	–	2,44
C <sub>23</sub>	–	0,18	–	–	–	0,34
Изопарафины	5,46	4,33	3,45	2,27	2,47	3,34

Известно, что при кристаллизации смеси индивидуальных n-парафинов образуются твердые растворы. Если разница в длине углеводородной цепи обоих компонентов не очень велика, то оба вещества образуют твердый раствор. При переходе к высшим и низшим гомологам разница в размере молекул возрастает и начинают образовываться смеси эвтектик с твердым раствором. Непрерывные твердые растворы образуются в том случае, когда разница в объемах молекул не превышает 15 %. В нашем случае при наличии углеводородов C<sub>11</sub>–C<sub>20</sub> образуется, вероятно, смесь непрерывных твердых растворов, причем вся система кристаллизуется в ромбической сингонии, как и углеводороды с нечетным числом атомов углерода.

Рентгеноструктурные характеристики выделенных из фракций нефтей парафинов при введении их в одинаковой концентрации в соответствующие депарафинаты не меняются (табл.1.5). Эти данные

**Рентгеноструктурные характеристики выделенных жидких парафинов в смеси с депарафинатами**

Смеси	Концентрация, %	a, Å	b, Å	c, Å	A, Å	N	V, Å	I <sub>(110)</sub>	I <sub>(200)</sub>
n-парафины фракции 200–350 °С знаменской нефти в депарафинате этой фракции	15,5	7,33	4,97	18,22	24,0	18	424	8,4	3,0
n-парафины фракции 200–320 °С знаменской нефти в депарафинате этой фракции	16,0	7,33	4,99	18,30	22,4	16	412	8,4	3,1
Смесь всех n-парафинов, выделенных из фракций 200–320 °С и 200–350 °С знаменской нефти в смеси депарафинатов этих фракций	15,5	7,34	4,97	18,25	22,0	16	422	8,6	3,2
n-парафины фракции 200–320 °С ольховской нефти в депарафинате этой фракции	16,0	7,33	4,97	18,22	21,0	16	402	9	3,3
Смесь индивидуальных n-парафинов в депарафинате фракции 200–320 °С знаменской нефти	17,0	7,33	4,97	18,30	–	–	–	11	4,0

были необходимы при приготовлении эталонных образцов для градуировочных графиков.

**1.2.1. Условия определения n-парафинов в дизельных топливах**

Из вышеприведенных исследований видно, что кристаллографические параметры n-парафинов в условиях замораживания не меняются, а в зависимости от концентрации парафинов меняются интенсивности линий (110) и (200).

Для проверки мешающего влияния изопарафинов и других углеводородов, имеющих длинные цепочки, были получены дифрактограммы смесей n-парафинов с изопарафинами и отдельно некоторых изопарафинов. Оказалось, что изопарафины не дают таких интенсивных линий, как n-парафины, а чем больше разветвление, тем картина рентгеновского рассеяния становится более размытой (рис. 1.4). Дифрактограмма смеси изопарафинов, состоящей из 19 %-ного триметилдодекана, 39 %-ного 2,4-диметилдодекана, 24 %-ного 2,3-диметилдодекана, 10 %-ного 2-метилтетрадекана, 7 %-ного 2,2,3-триметилдодекана, обнаруживает слабую линию, отстоящую от линии n-парафина на  $1^\circ$  (рис. 1.5). Рентгеноструктурные характеристики парафинов не изменяются при добавлении к смеси n-парафинов смеси из изопарафинов. Проведенные исследования показали, что рентгеноструктурным методом при замораживании дизельных фракций определяются именно n-парафины, а не другие кристаллизующиеся совместно углеводороды.

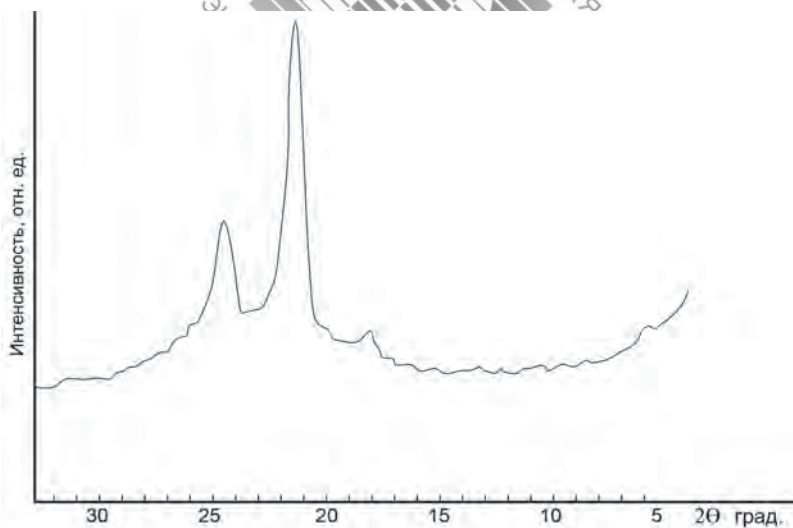


Рис. 1.5. Дифрактограмма смеси изопарафинов: 19 %-ного триметилдодекана, 39 %-ного 2,4-диметилдодекана, 24 %-ного 2,3-диметилдодекана, 10 %-ного 2-метилтетрадекана, 8 %-ного 2,2,3-триметилдодекана

Таблица 1.6

**Результаты определения n-парафинов двумя методами:  
рентгеноструктурным (I) и карбамидной депарафинизацией (II)**

Нефть	Температура отбора, °С	Количество n-парафинов, %	
		I	II
Астраханский конденсат	200–320	19,0	19,6
	200–350	18,4	18,7
Смесь ямашской и нурлатской	200–320	12,8	13,0
	200–350	12,0	12,7
Ольховская	200–320	26,0	25,3
	200–350	25,8	26,3
Знаменская	200–320	15,8	15,0
	200–350	15,0	14,2
Конаковская	200–350	17,2	17,7

Из проведенных исследований видно, что рентгеноструктурный метод можно использовать для количественного определения парафинов в дизельных топливах. Наиболее чувствительной к изменению концентрации n-парафинов является линия (110) (табл. 1.6). Кроме того, интенсивность линии не зависит от основы, от состава изучаемого образца. Данные рис. 1.6 и табл. 1.5 показывают также, что эталоны для построения градуировочного графика можно готовить введением n-парафинов в различную основу и анализы различных дизельных топлив проводить по одним и тем же эталонам.

Подготовка образца к анализу заключается в следующем. Образец заливается в латунную кювету, и кювета до краев погружается в сосуд с жидким азотом. При загустевании поверхность образца выравнивается, и кювета снова погружается в жидкий азот. После выдержки в течение 3–5 мин кювета с образцами устанавливается в низкотемпературную приставку, которая находится на гониометре дифрактометра. Во время съемки дифрактограмм образец в приставке находится в парах жидкого азота. Опыты по-

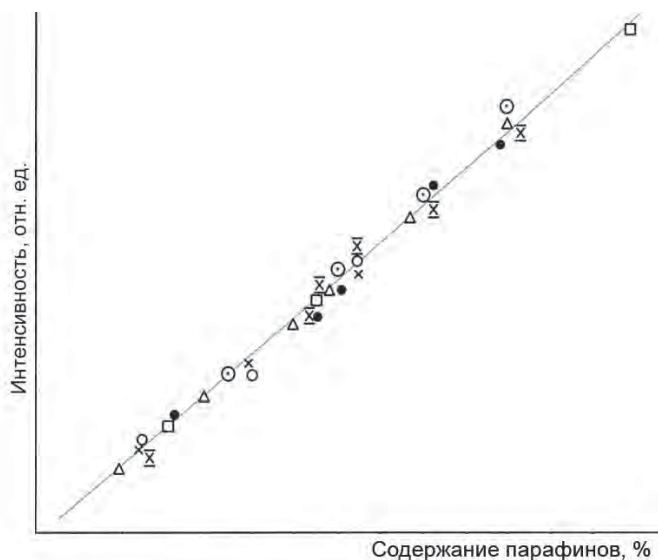


Рис. 1.6. Градуировочный график на основе эталонов, приготовленных введением различных парафинов в депарафинат и трансформаторное масло: × – парафины фр. 200–320 °С астраханского конденсата в масле; Δ – парафины фр. 400–450 °С кама-исмагиловской нефти в масле; ○ – парафины фр. 450–500 °С джалильской нефти в масле; ◊ – парафины фр. 200–350 °С знаменской нефти в масле; □ – технический парафин в масле; X – жидкие парафины в депарафинате; ● – технический парафин в депарафинате

казали, что достаточной температурой кристаллизации является минус 70 °С.

При выбранных условиях проведено определение n-парафинов во фракциях 200–320 °С, 200–350 °С различных нефтей двумя методами – разработанным рентгеноструктурным и карбамидной депарафинизацией (табл. 1.6). В табл. 1.7 приведены данные определения n-парафинов в заводских дизельных топливах (сравнение проводилось с данными хроматографического анализа).

По разработанной авторами методике время определения n-парафинов в одном образце составляет 30–40 мин. Средняя квадратичная ошибка определений составляет 0,4 %, относительное стандартное отклонение – 3–5 %.

Таблица 1.7

**Характеристика дизельных топлив и содержание в них n-парафинов**

Характеристики	Западно-сибирская нефть		Смесь арланской и уфимской нефтей		
	ДТ «Летнее»	ДТ «Летнее»	ДТ «Летнее»	ДТ «Летнее»	ДТ «Летнее»
Плотность, г/см <sup>3</sup>	0,851	0,854	0,828	0,827	0,836
Фракционный состав, °С					
н.к.	175	178	153	180	152
10%	241	245	186	197	203
50%	281	260	247	249	266
90%	358	354	315	314	329
96%	360/94	360	337	340	358
Температура вспышки, °С	60	62	46	50	48
Содержание, % масс.:					
сера	0,90	0,83	1,64	1,67	1,38
n-парафины (хроматография)	9,0	11,0	14,2	15,6	12,8
n-парафины (рентгенография)	10,8	12	13	14	12,6

**1.3. Оценка качества n-парафинов в дизельных топливах**

При рассмотрении дифрактограмм дизельных фракций и смесей индивидуальных n-парафинов возможно оценить некоторые параметры, характеризующие качество дизельного топлива и парафинов.

**1.3.1. Степень упорядоченности n-парафинов**

Кривая интенсивности рассеяния в области значений  $2\theta$  до  $6^\circ$  позволяет качественно оценить степень упорядоченности в расположении парафиновых цепочек или их кристалличность. В работе [6] при исследовании парафинов различной структуры выявлено, что для кристаллического парафина наблюдаются разные порядки отражения (001). Для мелкокристаллического парафина наблюдается



только отражение (001) и интенсивность его мала. Отсюда делается вывод, что появление разных отражений связано с кристаллическостью парафинов. Добавление к исследуемым парафинам соединений, содержащих группу ОН или бензольное кольцо, приводит к изменению структуры парафинов и вследствие этого к изменению вида кривой интенсивности рассеяния.

Изучение интенсивности отражения (001) и кривой рассеяния рентгеновских лучей до  $6^\circ$  на дифрактограммах дизельных фракций показало, что при найденных концентрациях n-парафинов в указанных фракциях другие порядки отражения (001) не появляются, а интенсивность отражения (001) не пропорциональна концентрации парафинов (табл. 1.8). Например, во фракциях ольховской нефти содержание парафинов составляет 26–27 %. Это больше, чем во всех других фракциях, однако интенсивность линии (001) незначительна. По данным табл. 1.8 видно, что нет соответствия интенсивности отражения (001) содержанию n-парафинов. Можно предполагать, что парафины фракций ольховской нефти кристаллизуются неупорядоченно, т.е. в расположении парафиновых цепочек нет строгой периодичности, нет порядка, наблюдаемого в кристаллических структурах. То же можно сказать и о фракции 200–350 °С астраханского конденсата. Таким образом, по интенсивности отражения (001) можно судить о степени упорядоченности парафиновых цепочек при кристаллизации, не выделяя парафины из дизельных фракций.

Приготовив набор растворов смеси индивидуальных n-парафинов с разной концентрацией, можно сравнить интенсивности отражения (001) для эталонов и дизельных фракций. Для этого вначале по описанной в разделе 1.2 методике определяется содержание

Таблица 1.8

**Сравнение соответствия интенсивности отражения (001)  
с концентрацией n-парафинов**

Образец	Интенсивность, см	Концентрация, %
Фр. 200–320 °С астраханского конденсата	4,0	19,6
Фр. 200–350 °С астраханского конденсата	2,8	18,7
Фр. 200–320 °С смеси нефтей	3,2	13,0
Фр. 200–320 °С ольховской нефти	3,2	26,0
Фр. 200–350 °С ольховской нефти	2,0	25,8

Таблица 1.9

**Сравнение интенсивности отражения (001) со степенью упорядоченности парафиновых цепочек**

Нефть	Температура отбора, °С	Интенсивность (001), см	Концентрация п-парафинов, %	Степень упорядоченности
Астраханский конденсат	200–320	3,2	19,6	0,70
Конаковская	200–350	1,6	17,7	0,35
Знаменская	200–320	3,2	15,0	0,70
	200–350	3,4	14,2	0,77
Ольховская	200–320	3,0	25,3	0,54
	200–350	2,0	26,3	0,35
Смесь нурлатской и ямашской	200–320	2,3	13,0	0,55
	200–350	1,4	12,7	0,35
C <sub>15</sub> H <sub>32</sub> в депарафинате фракции 200–320 °С знаменской нефти	–	5,0	20,0	1,00
	–	4,5	15,6	1,00
	–	4,3	10,6	1,00

п-парафинов во фракции, затем интенсивность отражения (001) в изучаемом образце сравнивается с интенсивностью этого отражения в эталоне с той же концентрацией парафинов. Принимая степень упорядоченности п-парафинов в эталоне за 1, можно оценить степень упорядоченности парафиновых цепочек в изучаемой фракции. Сравнительные данные приведены в табл. 1.9.

### *1.3.2. Температура застывания жидких парафинов*

Между значениями молекулярного объема, который определяется по отражению (001), и температурой застывания жидких парафинов, выделенных карбамидной депарафинизацией, выявлена линейная зависимость, имеющая вид:

$$T^0 = -51,9 + 0,146 \cdot V$$

По данному уравнению, определив молекулярный объем парафиновых цепочек, можно рассчитать температуру застывания пара-

финов, не выделяя их из дизельных фракций. Молекулярный объем определяется по формуле:

$$V = d_{001} \cdot \frac{ab}{2},$$

где  $d_{001}$  – межплоскостное расстояние;  
 $a, b$  – параметры кристаллической ячейки.

### **1.3.3. Температура застывания дизельных фракций**

При замораживании различных фракций при температурах от минус 150 °С до минус 70 °С выявлено, что происходит смещение отражения (110), вызванное расширением кристаллической решетки парафинов в этом направлении. Это смещение неодинаково для разных фракций и зависит, возможно, от углеводородного состава фракции и структуры углеводородов (табл. 1.10). От наличия парафинов, структуры и состава фракций зависит также температура застывания фракции. Изучение взаимосвязи температуры застывания и величин смещения максимума отражения (110) при двух различных температурах показало, что между ними существует линейная связь вида  $T = 4,44 + 593,7 \cdot \Delta d$ .

Отсюда, определив межплоскостное расстояние максимума отражения (110) при температурах замораживания минус 150°С и минус 110°С, по предложенному уравнению можно определить температуру застывания изучаемого дизельного топлива.

Таблица 1.10

#### **Смещение отражения (110) при замораживании фракций (температуры замораживания минус 150°С и минус 110°С)**

Нефть	Температура отбора, °С	Смещение, $\Delta d$ Å	Температура застывания, °С
Астраханский конденсат	200–320	0,038	–26
Конаковская	200–350	0,019	–13
Знаменская	200–320	0,025	–19
	200–350	0,026	–21
Ольховская	200–320	0,032	–24
	200–350	0,021	–18
Смесь нурлатской и ямашской	200–320	0,038	–26

#### 1.4. Определение парафинов в нефтях и фракциях нефти

Обычно содержание парафинов в нефти определяется по ГОСТ 11851-85. Стандарт устанавливает два метода (А и Б) их определения.

Метод А заключается в предварительном удалении экстракцией и адсорбцией асфальто-смолистых веществ из нефти и последующем выделении парафинов смесью ацетона и толуола при температуре минус 20 °С.

Метод Б заключается в предварительном удалении асфальто-смолистых веществ вакуумной перегонкой с отбором фракции 250–550 °С, выделении из нее парафина смесью спирта и эфира при температуре минус 20 °С.

Таблица 1.11

##### Результаты определения n-парафинов двумя методами: рентгеноструктурным (I) и карбамидной депарафинизацией (II)

Нефть	Температура отбора, °С	Количество парафинов, %	
		I	II
Западно-сибирская	исходная нефть	2,0	2,5
	фракция 350–450 °С	7,0	6,8
	фракция 350–500 °С	6,4	6,7
	фракция 350–550 °С	5,4	5,2
Эмбенская	исходная нефть	2,0	1,8
	фракция > 500 °С	2,5	–
	фракция > 500 °С	2,7	–
Шаимская	исходная нефть	4,5	5,4
Ольховская (Ардатовский горизонт)	исходная нефть	6,6	6,54
Ольховская (Орсовский горизонт)	исходная нефть	4,0	4,8
Зайкинская	исходная нефть	6,0	6,4
Кама-исмагиловская	исходная нефть	4,4	4,4
Речицкая	исходная нефть	5,4	6,03
Мангышлакская	исходная нефть	22,0	–
	фракция 350–360 °С	31,0	–
	фракция 360–370 °С	31,0	–
	фракция 370–380 °С	32,0	–
	фракция 380–400 °С	33,0	–
	фракция 400–420 °С	32,0	–

Оба метода по ГОСТ 11851-85 длительны, трудоемки, требуют большого количества растворителей. Удаление асфальто-смолистых веществ осуществляется по ГОСТ 11858-66.

Использование методики, разработанной для определения количественного содержания n-парафинов в дизельных фракциях, применительно к нефтям и фракциям нефти дает большой выигрыш во времени. Кроме того, в рентгеноструктурном методе растворители не используются.

Хорошая сходимость результатов двух методов, экспрессность метода, отсутствие растворителей позволяют использовать рентгеноструктурный метод для широкого круга нефтепродуктов.

### **1.5. Рентгеноструктурный метод определения твердых парафинов в битумах**

Рентгеновские исследования битумов показали, что их парафины при комнатной температуре присутствуют большей частью в кристаллической форме [7]. Парафины битумов состоят из прямых цепей, образующих более или менее правильную решетку. Часто эти цепи присоединены к ароматическому кольцу или гетероциклам.

Методы определения парафинов в битумах длительны, несовершенны. Большая группа методов предусматривает выделение смол и асфальтенов из битумов и определение парафинов в деасфальтизате. Деасфальтизация осуществляется экстракцией серной кислотой, бутанолом, петролейным эфиром, деструктивной перегонкой до кокса, контактной обработкой активными глинами и землями, сочетанием экстракционного метода с адсорбционным, хроматографированием в колонке с окисью алюминия или силикагелем. Выделение парафинов из деасфальтизата заключается в вымораживании их из растворов с последующим фильтрованием, промывкой и взвешиванием [5].

В экстракционных методах выделенный парафин загрязняется асфальто-смолистыми веществами, поэтому эти методы не нашли широкого применения.

В деструктивных методах образец подвергается деструктивной перегонке до кокса, а из дистиллята парафины осаждаются при минус 20 °С спирто-эфирной смесью. Эти методы отличаются плохой

воспроизводимостью. Причины ошибок заложены в самой основе деструктивной перегонки до кокса. Некоторые авторы считают, что выделенный парафин существенно отличается от исходного.

При применении активных глин выделенный парафин загрязняется смолами, часть парафина остается на глинах, необходима многократная промывка петролейным эфиром. Поэтому метод не нашел широкого применения.

Наиболее объективные и воспроизводимые данные дают хроматографические методы.

По методике ВНИИ НП, доработанной СоюзДорНИИ, навеску битума 3–5 г растворяют в 25 мл изооктана, после определенного времени выдерживания удаляют асфальтены, а фильтрат переносят в бюретку с силикагелем, где происходит окончательная адсорбция асфальто-смолистых веществ. Из полученного раствора отгоняют растворитель, остаток растворяют при нагревании в смеси ацетон-бензол, постепенно охлаждают и выдерживают при минус 21 °С в течение 1 ч. Затем содержимое колбочки быстро переносят в воронку для фильтрования [8].

Метод Храппа и Спура [9] основан на хроматографическом отделении темных нефтепродуктов с последующим высаживанием парафинов. В качестве адсорбента применяется активированная при 550–600 °С окись алюминия. 20 г битума обрабатывают 400 мл гексана или бензина, отфильтровывают от асфальтенов и хроматографируют при 20–25 °С на колонке с окисью алюминия. Полученный раствор после отгонки бензина растворяют в 200 мл ацетон-толуольной смеси и парафины вымораживают фракционно при 15,5 °С, минус 5 °С и минус 15 °С.

В основу метода БашНИИ НП положен метод Храппа и Спура [10]. При этом сокращена навеска образца с 20 г до 5 г, применена горячая промывка асфальтенов увеличенным количеством петролейного эфира, вымораживание производится при одной температуре минус 20 °С. Выпавший парафин отфильтровывают, промывают, сушат и взвешивают. Метод дает хорошую сходимость результатов.

Хроматографические методы дают более точные воспроизводимые результаты, чем метод Гольде и другие деструктивные методы, но длительность анализа очень большая и требуется значительное количество растворителей.

Более точны и экспрессны физические методы. В работе [11] авторы попытались установить зависимость между содержанием пара-

фина и интенсивностью полосы поглощения  $720 \text{ см}^{-1}$ . Наличие парафинов кристаллической структуры вызывает разложение полосы поглощения  $720 \text{ см}^{-1}$  на полосы  $720 \text{ см}^{-1}$  и  $730 \text{ см}^{-1}$ . Наличие двух полос может служить дополнительной информацией о структуре парафинов. Этот метод дает хорошие результаты при растворении образцов в сероуглероде, который является очень токсичным растворителем.

Наиболее быстрым, не требующим растворителей, является рентгеноструктурный метод. Парафины не подвергаются никакому воздействию, а анализ одного образца занимает всего 30–60 мин. Единственным препятствием для широкого использования метода является сложность и дороговизна оборудования. Но экспрессность и точность полученных результатов позволяют окупить эти затраты.

Рентгеноструктурный анализ основан на том, что твердые парафиновые углеводороды имеют два четких отражения (110) и (200), а интенсивность этих отражений пропорциональна количеству парафинов. По модельным смесям беспарафинистого битума и введенных в него нормальных парафиновых углеводородов строят калибровочный график, по которому определяют процентное содержание п-парафинов. Метод экспрессен и достаточно точен (рис. 1.7).

Чувствительность описанного в литературе рентгеноструктурного метода определения твердых парафинов в дорожных битумах составляет 3 % [12]. Но для нефтяных битумов и остатков, полученных из различного сырья, часто характерно содержание парафинов около 1 %.

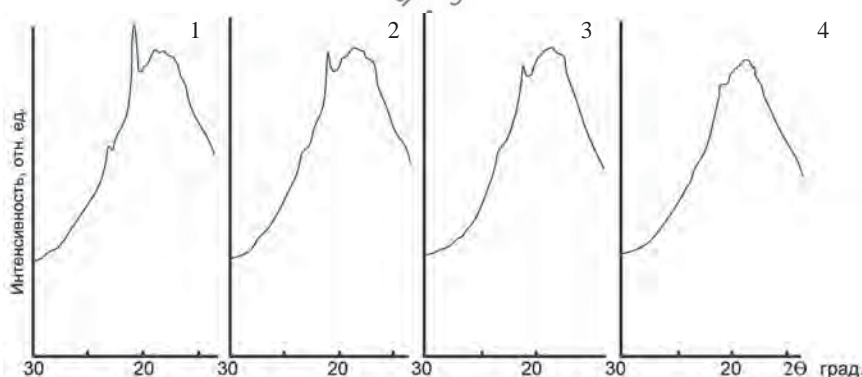


Рис. 1.7. Изменение интенсивности и формы размытого отражения от типа сырья: 1 – бакинский рубракс; 2 – гудрон мангышлакской нефти; 3 – остаток  $>400 \text{ }^\circ\text{C}$  западно-сибирской нефти; 4 – остаток  $>450 \text{ }^\circ\text{C}$  байтуганской нефти

### *1.5.1. Условия определения n-парафинов в битумах и остатках*

В работе по определению твердых парафинов в битумах рентгеноструктурным методом используется прохождение рентгеновских лучей через образец [12]. Нагретый битум с помощью вакуумного насоса заполняется в тонкий пирексовый капилляр, который ставится на пути рентгеновских лучей. Нижняя определяемая концентрация парафинов при таком способе составляет 3 %.

Нами разработан рентгеноструктурный метод определения парафинов в битумах, имеющий ряд преимуществ, к которым относится сокращение времени анализа, отсутствие растворителей, малая навеска образца, неразрушающий способ анализа.

Для повышения чувствительности использован метод отражения рентгеновских лучей от поверхности битума и иной метод препарирования. Разогретый битум помещается в предварительно разогретую цилиндрическую латунную кювету диаметром 15 мм, глубиной 1 мм и охлаждается до комнатной температуры. Структурирование парафинов происходит в тонком слое. Излишки битума срезаются разогретой металлической пластиной. После срезания поверхности кювета с битумом снова разогревается для выравнивания поверхности, охлаждается до комнатной температуры и вставляется в латунное гнездо, укрепленное на столике гониометра. Повторное выравнивание поверхности нагреванием ведет к увеличению интенсивности и воспроизводимости линии парафинов (110) (табл. 1.12). Объясняется это тем, что при разогревании возникает определенная ориентированность парафиновых цепочек. Эта ориентированность при срезании, вероятно, нарушается, что ведет к ухудшению воспроизводимости. После дополнительного выравнивания поверхности нагреванием до 100 °С интенсивность парафиновой линии возрастает в 3 раза, а относительное среднеквадратичное отклонение изменяется с 15 до 2 %.

Рассмотрено влияние природы битумов на интенсивность линии парафинов (110) при повторном расплавлении, времени выдержки в нагретом состоянии. Выявлено, что интенсивность линии парафинов независимо от природы битума при повторном расплавлении возрастает почти в 3 раза (табл. 1.12). Для выдержки в нагретом состоянии достаточно 3 мин.

Подробно изучена кристаллизация парафинов в битумах при выдержке до анализа при комнатной температуре. После выдержки



Таблица 1.12

**Влияние повторного расплавления на интенсивность линии парафинов (110) в битумах с различной степенью окисления**

Наименование продукта	Вязкость условная, с	Температура размягчения по КиШ, °С	Интенсивность линии без повторного разогрева	Интенсивность при повторном разогреве, выдержка 3 мин	Интенсивность при повторном разогреве, выдержка 7 мин
Битум из гудрона западно-сибирской нефти, образец 1	20	37,5	0,30	0,90	0,90
	20	42,5	0,30	1,00	0,90
	20	47,5	0,20	0,70	0,68
	20	72,5	0,20	0,50	0,50
То же, образец 2	40	46,0	0,20	0,54	0,52
	40	49,0	0,15	0,52	0,50
	40	52,0	0,10	0,45	0,40
То же, образец 3	70	42,0	0,20	0,58	0,62
	70	91,0	0,20	0,55	0,50
Эталон, концентрация парафинов 4 %		–	0,25	0,75	0,78

40–50 мин интенсивность линии парафинов стабилизируется и с течением времени не меняется. Однако после 24-часовой выдержки она скачкообразно растет и затем снова стабилизируется (табл. 1.13). Вероятно, за сутки происходит полная кристаллизация всех имеющихся парафинов, уменьшается дефектность решетки и за счет этого возрастает интенсивность линии.

Подобный эффект роста интенсивности можно получить, если образец после выравнивания поверхности выдерживать не при комнатной температуре, а резко охлаждать. При резком охлаждении кристаллизация парафинов происходит за 5 мин, а интенсивность линии сравнима с интенсивностью после 24-часовой выдержки. Охлаждение возможно льдом, углекислотой, жидким азотом. Такой способ охлаждения намного сокращает время анализа и способствует повышению чувствительности.

Нагрев битумов для перемешивания и заполнения кювет проводится при температуре на 40–50 °С выше температуры размягчения битумов. Эталоны, приготовленные введением кристаллического

**Интенсивность отражения (110) в зависимости  
от времени выдержки при комнатной температуре**

Время выдержки, ч	Наименование остатков, битумов				
	Интенсивность отражения (110), см				
	Остаток иранской нефти	Битум западно-сибирской нефти	Остаток > 350 °С байтуганской нефти	Битум из гудрона арланской нефти	Битум из гудрона котуртепинской нефти
0,50	0,60	0,80	1,60	1,20	5,80
1	0,60	0,80	1,70	1,00	4,80
2	0,60	0,85	1,70	1,10	5,00
8	0,55	0,90	1,70	1,20	5,20
10	0,60	0,90	1,60	1,10	5,20
12	0,60	0,70	1,65	1,10	5,63
14	0,65	0,70	1,60	1,10	5,20
16	0,50	0,70	1,40	1,00	5,00
18	0,60	0,80	1,80	1,00	5,40
20	0,60	0,80	1,60	1,20	5,80
24	1,50	1,60	2,40	2,10	6,70
28	1,50	1,60	2,40	2,10	6,60
30	1,60	1,50	2,35	2,00	6,70
35	–	–	2,40	2,10	6,70

парафина в битум, не содержащий парафины, должны перемешиваться при температуре не выше 120–140 °С. При более высокой температуре с увеличением времени нагрева интенсивность линии парафинов со временем уменьшается (рис. 1.8). Состав эталонов может существенно измениться.

Воспроизводимость линии парафинов в эталонах, приготовленных введением в битум кристаллического парафина, оказалась недостаточной ( $S_x = 8\%$ ). Из литературы известно, что искусственно введенные кристаллические парафины в смеси с маслами не образуют стойких соединений, часто выпадают в осадок, но при добавлении даже 1 % церезина образуют стойкие однородные смеси [13]. Действительно, дифрактограмма битумов с природными парафинами и искусственно введенными парафинами с добавле-

нием 1 % церезина показали хорошую воспроизводимость интенсивностей линий.

Известно, что под воздействием смол, асфальтенов, полициклических ароматических углеводородов парафины кристаллизуются либо в дендритной, либо в агрегатной, либо в смешанной форме. Хотя парафины в присутствии этих составляющих остатков кристаллизуются в ромбической сингонии, могут изменяться их размеры, число кристаллов, ориентация кристаллов [4].

Для исследования влияния дисперсной и дисперсионной среды на кристаллизацию парафинов были приготовлены искусственные смеси введением парафинов в различную основу (табл. 1.14). Данные показывают, что при кристаллизации битума в тонком слое разная основа не влияет на интенсивность линий, что дает возможность для построения градуировочного графика готовить одну серию стандартов.

В работе [12] при определении парафинов берется отношение интенсивностей линий парафинов (110) и размытого отражения, обусловленного рассеянием рентгеновских лучей различными ароматическими и нафтеновыми циклическими структурами. В случае анализа битумов одного происхождения применение относительной интенсивности дает хорошие результаты. Но в битумах из остатков различных нефтей структурные составляющие в качественном и количественном отношении значительно отличаются, поэтому интенсивность отражения от этих составляющих различна (рис. 1.7). Это делает непригодным применение относительной интенсивности линий при анализе битумов различной природы. Линии кюветы также не могут быть использованы в качестве линий внутреннего стандарта, т.к. интенсивность их в значительной степени зависит от температуры кюветы; небольшие температурные изменения могут вызвать даже перераспределение интенсивностей линий. Нами выявлено, что хорошая воспроизводимость линий при примененном способе препарирования и небольшая ошибка, вносимая составом пробы ( $S = 2,4 \%$ ), позволили при дальнейших анализах использовать абсолютную интенсивность линии (110).

С помощью регрессионного анализа изучено постоянство наклона градуировочных графиков. Параллельность смещения графиков, доказанная на сравнительно большом количестве опытов в большом временном интервале, позволяет при анализах не получать дифрактограммы всех стандартных образцов, что намного сокращает время

Таблица 1.14

**Интенсивность отражения (110) в зависимости от состава смесей**

Состав, %		Температура размягчения по КиШ, °С	Концентрация парафинов, %	Интенсивность отражения (110), см
Асфальтены	Основа			
45	55x	29,5	12,00	3,60
50	50x	37,0	12,00	3,70
60	40x	52,0	11,80	3,64
67	33x	65,0	12,03	3,64
40	60xx	40,0	12,00	3,58
45	55xx	44,0	11,80	3,60
50	50xx	48,0	11,80	3,62
60	40xx	58,5	12,00	3,60
5	95xxx	–	8,60	2,60
10	90xxx	–	8,30	2,50
13	87xxx	–	8,00	2,30
17	89xxx	–	7,70	2,30
23	77xxx	–	7,00	2,10

<sup>x</sup> – концентраты ароматических углеводородов с высокой растворяющей способностью по отношению к асфальтенам;

<sup>xx</sup> – концентрат парафино-нафтеновых углеводородов с низкой растворяющей способностью;

<sup>xxx</sup> – битум, не содержащий парафины.

проведения анализов. Найдено, что на разных дифрактометрах, а также при разных условиях съемки угловой коэффициент графика сохраняется. Следовательно, методику можно использовать на разных приборах в разных лабораториях.

Средняя квадратичная ошибка методики 0,15. Доверительный интервал для массовой доли парафинов до 2 %  $\pm$  0,1 %, для массовой доли парафинов 6–12 %  $\pm$  0,2 %. Время проведения анализа 1 ч. Быстрота проведения анализа, возможность длительного хранения эталонов, достаточная точность, отсутствие систематической ошибки позволяют рекомендовать метод для аналитической практики. На основе данной методики авторами разработан ГОСТ 28967-91 «Битумы нефтяные. Рентгенофазовый метод определения парафинов».

В результате исследований разработана методика определения твердых парафинов в любых битумах и остатках. Методика основана на измерении интенсивности линии парафина (110) на дифракто-

граммах битумов и эталонов и количественном определении парафинов по градуировочному графику, построенному на основе эталонов из битума, свободного от парафинов, и введенных в него в различных концентрациях парафинов [14].

## **1.6. Сравнительные анализы n-парафинов в битумах различными методами**

Проведено сравнение данных, полученных по разработанной методике и ГОСТ 17789-72. Для некоторых образцов результаты по ГОСТ получены заниженными. Для выявления причин расхождения данных были проверены все стадии определения по ГОСТ 17789-72. Для этого получены дифрактограммы асфальтенов, окиси алюминия, фильтратов после вымораживания. Довольно интенсивная линия парафинов появляется на дифрактограмме фильтратов, оставшихся после вымораживания парафинов. Количественное определение показало, что содержание парафинов в фильтрате близко к величине расхождения между двумя методами (табл. 1.15).

Следует отметить, что парафины, выделенные из битумов по ГОСТ 17789-72, представляют собой смеси твердых парафинов с другими углеводородами. Так, по данным рентгеноструктурного метода, парафины ухтинского рубракса содержат примерно 82 % нормальных парафинов, из байтуганских окисленных битумов с КиШ = 50 и 90 °С – 89 % и 70 % соответственно, парафины из гудрона мангышлакской нефти – 53 %. Эти данные говорят о недостаточной избирательности методики, изложенной в ГОСТ 17789-72.

Для подтверждения применимости разработанного авторами метода проведено исследование различных серий продуктов с известными закономерностями изменения содержания парафинов в ходе технологического процесса. Например, ранее установлено, что при окислении остатков периодическим и непрерывным способами, с увеличением температуры размягчения по КиШ содержание парафинов в битумах снижается [15].

В табл. 1.16 приведены данные по содержанию парафинов в образцах битумов, полученных окислением остатков байтуганской, западно-сибирской нефти в кубе, колонне, трубчатом реакторе. Для

**Сравнение данных по ГОСТ 17789-72 (I)  
и рентгеноструктурного метода (II)**

Битумы и остатки	Температура размягчения по КиШ, °С	Содержание парафинов, % масс.		
		I	II	
			в битуме	в фильтрате после вымораживания
Битум из остатка 450 °С кичик-бельской нефти	50	1,5	1,7	–
Битум из остатка ромашкинской нефти	134	3,1	3,0	–
Битум из остатка котур-тепинской нефти	130	8,0	8,2	–
Битум из гудрона западно-сибирской нефти	152	1,1	1,3	–
Остатки байтуганской нефти				
выше 350 °С	–	4,6	5,8	1,5
выше 375 °С	–	4,7	6,0	–
выше 450 °С	–	3,8	5,0	–
Окисленный остаток байтуганской нефти				
выше 350 °С	49,5	2,8	5,4	–
выше 375 °С	42,5	4,4	5,6	–
выше 400 °С	50,5	4,3	5,5	1,5
выше 425 °С	52,5	4,2	5,4	–
выше 450 °С	65,5	3,1	5,3	–
выше 500 °С	90,0	3,6	4,4	1,4
Гудрон мангышлакской нефти	–	15,0	19,0	3,8
Мягчитель А-30 (рубракс) Ухтинского НПЗ	126	5,4	7,0	2,0
Мягчитель А-30 (рубракс) Бакинского НПЗ	123	0,6	< 1	следы

каждой серии четко прослеживается понижение содержания парафинов по мере окисления. Отсутствие отклонений от известных зависимостей также говорит о возможности использования рентгеноструктурного метода для оценки различных битумов.

В результате проведенных исследований разработана универсальная методика рентгеноструктурного анализа определения n-парафинов в различных нефтепродуктах – нефтях, фракциях неф-

Таблица 1.16

**Содержание твердых парафинов в остатках и окисленных битумах,  
определенное рентгеноструктурным методом**

Образец	Температура размягчения по КиШ, °С	Парафины, % масс.
Остаток > 350 °С байтуганской нефти	–	5,8
Остаток > 350 °С байтуганской нефти, окисленный в кубе	44,5	5,4
	49,5	5,4
	53,0	5,5
	69,0	5,1
	75,0	4,7
Остаток > 375 °С байтуганской нефти	–	6,0
Остаток > 375 °С байтуганской нефти, окисленный в кубе	42,5	5,6
	50,5	5,5
	52,5	5,4
	65,0	5,3
	84,0	4,4
Остаток западно-сибирской нефти с $VU_{80} - 30$ с, окисленный в колонне	36,5	4,0
	41,0	3,5
	45,0	3,6
	48,5	3,3
	53,0	3,2
	72,0	2,8
	93,0	2,5
Остаток > 530°С западно-сибирской нефти с $VU_{80} - 80$ с, окисленный в кубе	40,5	1,8
	46,0	1,5
	48,0	1,5
	51,0	1,3
	70,0	1,3
	96,5	1,1

ти, остатках, битумах [16]. При анализе битумов условия подготовки образцов и получения дифрактограмм несколько различаются. Продолжительность анализа 1 ч.

Преимущества методики в экспрессности, отсутствии растворителей, малом количестве образца. Для дизельных фракций показана возможность одновременного определения количественного содержания и качества n-парафинов.

---

---

## 2. ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ

Нефтяные дисперсные системы обладают специфическими свойствами, которые в значительной степени определяются структурой, размерами и формой образующих частиц.

Экспериментальные данные свидетельствуют, что структура всех высокомолекулярных углеводородов нефти подобна. Одновременно имеются алифатические цепочки разной длины и степени разветвления, конденсированные и изолированные циклопарафиновые звенья и циклические ароматические структуры. В генетическом ряду – масла, смолы, асфальтены – повышается степень цикличности, ароматичности и конденсированности. В структуре смол преобладает углерод алифатической и алициклической природы, в структуре асфальтенов более высокая доля ароматического углерода, выше степень конденсированности циклических составляющих. В конденсированном полициклическом ядре возрастает доля ароматических и снижается доля насыщенных структур, повышается компактность и молекулярный вес [17].

Для выявления химического состава тяжелых остатков, структуры молекул используют два различных способа: характеризуют исследуемое вещество либо совокупностью свойств индивидуальных химических веществ, входящих в его состав, либо совокупностью свойств, наиболее общих для составляющих компонентов. Первый способ требует выяснения индивидуального химического состава, что для остатков является трудной задачей. Для разделения и идентификации используется сочетание хроматографического метода с ИК-, УФ- спектроскопией, масс-, ЯМР-, ПМР- спектрометрией [18, 19]. Второй способ исследования подразумевает усреднение параметров, присущих компонентам остатка, приводит к понятию «средняя молекула», «средняя структура». В работе [20] разработан метод структурного анализа тяжелых нефтяных остатков, основанный на данных процентного содержания С, Н, О, N, S, среднего молекуляр-



ного веса, плотности, распределения водорода по типам из ПМР-спектров.

В работе [21] предложен метод, наиболее применимый к тяжелым нефтяным остаткам со средним молекулярным весом – 700 и выше. Уравнения, связывающие структурные параметры со свойствами исследуемого продукта, выведены из понятия средней молекулы, состоящей из конденсированного ароматического ядра, нафтеновых колец, также сконденсированных с ароматическим ядром, парафиновых цепочек, непосредственно присоединенных к ароматическому ядру и нафтеновым кольцам.

Дисперсную фазу нефтяных дисперсных систем составляют асфальтены. Несмотря на большое количество исследований отсутствует удовлетворительная модель асфальтенов.

Предложены модели, по которым структурные фрагменты молекулы асфальтенов размещены не во взаимопараллельных плоскостях, а в общем одном слое. Отдельные структурные звенья участвуют в формировании общей компактной полициклической структуры [22].

На основании данных ПМР-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа авторы работы [23] предполагают, что единичные структурные звенья молекулы асфальтенов являются слоями, которые образуют кристаллоподобные пачечные структуры. Структурные звенья связаны между собой метиленовыми цепочками.

На основании анализа асфальтенов методом электронной микроскопии сделан вывод, что они включают набор частиц со средним диаметром 20 – 30 Å [24]. Дифракционный рентгеновский анализ показал, что эти размеры соответствуют ароматической части молекул асфальтенов. Ассоциированные алифатические и нафтеновые части молекул должны быть тесно связаны с ароматическим ядром.

Т. Ен с сотрудниками предположили [25], что структура асфальтенов характеризуется двухмерными дискообразными слоями, которые ассоциируют в кристаллоподобные образования толщиной 16 – 20 Å, состоящие из 5–6 слоев с расстоянием между слоями от 3,55 до 3,7 Å. Расстояние между звеньями в насыщенных структурах от 5,5 до 6,0 Å. Имеется ориентация цепных алифатических групп, расстояние между которыми 5,7 Å.

В результате комплексного исследования асфальтенов нефтей и смол предложена модель, по которой основная роль в формировании структуры принадлежит ароматическим пластинам [26].

Х. Эйлерс [27] установил приблизительное количественное соотношение между относительными интенсивностями полос с межплоскостными расстояниями 3,5 и 4,7 Å с атомным отношением С : Н для 10 асфальтенов, выделенных из нефтей различных месторождений. Между ними выявлена обратная зависимость.

Авторами работ [22, 28] проведена относительная количественная оценка интенсивностей отражений с межплоскостными расстояниями 3,5 и 4,7 Å. Выявлено, что среднее значение фактора ароматичности  $f_a$  для восьми нефтяных асфальтенов составляет 0,36.

В работах [29, 30] показано, что асфальтены представляют собой смесь рентгеноаморфных фаз с  $d = 3,5\text{Å}$  и  $d = 4,7\text{Å}$ . Авторы считают, что наличие двух дисперсных фаз свидетельствует об отсутствии гибридных структур. Эти фазы находятся в определенных количественных соотношениях, значения которых не меняются ни от возраста, ни от типа нефтей и глубины их залегания [30].

Дифрактограмму нефтей авторы [31] рассматривают как суперпозицию от бензиновой, масляной, смолистой и асфальтеновой фракций с  $d = 4,9 - 5,2\text{Å}$ . Колебание значений  $d$  главного отражения нефтей обусловлено различным содержанием легких фракций и различием средних расстояний межмолекулярного взаимодействия плоских нафтеносодержащих молекул. В смолистой и асфальтеновой фракциях присутствует графитоподобная фаза.

Ю. В. Поконовой и И. А. Посадовым на основании рентгенограмм асфальтенов, выделенных из гудрона арланской нефти, а также модельных смесей, полученных карбонизацией фенолформальдегидных смол, выявлен несовершенный кристаллоподобный тип организации структуры асфальтенов [21]. На рентгенограммах модельных смесей наблюдались отражения (10) и (11) от углеродных атомов, имеющих гексагонально симметричное расположение в слое. На рентгенограмме асфальтенов эти отражения отсутствуют. Была выявлена также менее плотная упаковка базисных слоев, чем для турбостратной структуры. Структура асфальтенов была названа авторами прототурбостратной. Сделано предположение, что атомы углерода в кольцах находятся в  $sp^2$  и  $sp^3$  гибридном состоянии. Нафтеновые и ароматические структуры составляют единую компактную полициклическую систему. Электронно-микроскопические исследования этих авторов еще раз подтвердили несовершенство гексагональных слоев атомов углерода. Размеры ОКР (область коге-

рентного рассеяния рентгеновских лучей) перпендикулярно слою, определенные по полуширине рефлекса (002), составляют 30 – 50 Å. Примерно такие же размеры найдены с использованием электронных микроскопов высокого разрешения. Авторы предполагают, что такие размеры говорят о единой компактной структуре из ароматических и нафтеновых циклов. Длинные алифатические цепочки скрещиваются друг с другом и благодаря  $\pi$ -электронам образуют сильно связанные сопряженные системы. Большая работа методического характера проведена в работе [32]. Детально показана ошибочность различных допущений при обработке рентгенограмм и выводах по строению молекул асфальтенов.

Строение нативных асфальтенов, их состав должны отличаться в зависимости от химической природы нефти. Действительно, изучение природных асфальтенов различных месторождений показало [33, 34], что степень ароматичности колеблется от 0,3 до 0,53, толщина пакетов Lc от 17 до 28 Å, расстояние между слоями  $d_{002}$  одинаково у всех асфальтенов. В то же время исследование асфальтенов покровской нефти, добытой из различных горизонтов, показало идентичность их структуры [35]. У всех асфальтенов степень ароматичности, межслоевое расстояние и размеры ОКР одинаковы. У асфальтенов, выделенных из остатков, подвергнутых термическому воздействию, значительно изменяется структура и химический состав. Показано [36], что удельный вес асфальтенов, выделенных из асфальтитов, увеличивается с ужесточением режима термообработки исходного гудрона, а молекулярный вес уменьшается; чем выше температура обработки, тем выше содержание углерода и ниже содержание водорода. Структура асфальтенов крекинг-остатков значительно отличается от структуры асфальтенов пеков [37]. В этой работе по ИК-спектрам показано, что отличительным для асфальтенов крекинг-остатков является то, что углерод большей частью находится в конденсированных нафтеновых структурах. По вопросу структуры асфальтенов крекинг-остатков имеется и иная точка зрения. Считается, что термическое воздействие ведет к увеличению доли ароматических атомов углерода и степени их конденсированности [38].

Сведений о структуре дисперсной фазы нефтей, битумов, остатков недостаточно. Особенно мало данных о структуре сырья и асфальтенов сырья термических процессов. Эти данные необходимы

при разработке и совершенствовании технологических процессов, рациональном использовании нефтепродуктов и т.д.

Для получения дополнительных данных авторами предпринята разработка методики исследования сырья коксования, асфальтенов ряда нефтей и остатков с привлечением метода рентгеновской дифракции.

## 2.1. Изучение сырья коксования

Изучение дистиллятного и остаточного сырья коксования и некоторых групповых компонентов проводилось на дифрактометре ДРОН-3 с  $\text{CuK}\alpha$ -излучением. Съемка дифрактограмм проводилась в замороженном виде. Разогретый и перемешанный остаток заливался в латунную кювету, замораживался в жидком азоте и кювета с образцом устанавливалась в гнездо специально изготовленного устройства. Во время съемки, благодаря устройству с жидким азотом, образец находился в замороженном состоянии. Достоинства устройства в том, что оно легко снимается со столика гониометра, потребность в азоте намного меньше, чем при использовании стандартной низкотемпературной приставки УРВТ-180.

Сопоставление дифрактограмм крекинг-остатков (КО), дистиллятных крекинг-остатков (ДКО) и гудрона различных нефтей не выявило различий в характере изменения интенсивности, форме максимумов (рис. 2.1). Они только несколько различаются по угловому положению основного отражения, его интенсивности, что говорит о более или менее плотной упаковке полициклических систем. Найдено, что среди исследованных образцов наименьшее межплоскостное расстояние у дистиллятных крекинг-остатков, а также у гидравлической смолы с МОПЗ (табл. 2.1).

Большую информацию дают дифрактограммы отдельных групповых составляющих остатков. На рис. 2.2 приведены дифрактограммы выделенных хроматографически из дистиллятного крекинг-остатка котур-тепинской нефти групп тяжелых, средних и легких ароматических углеводородов. Они различаются по положению максимумов, их полуширине и интенсивности.

По ИК-спектрам основу групп легких ароматических углеводородов составляют бензольные ядра. В небольших количествах имеются

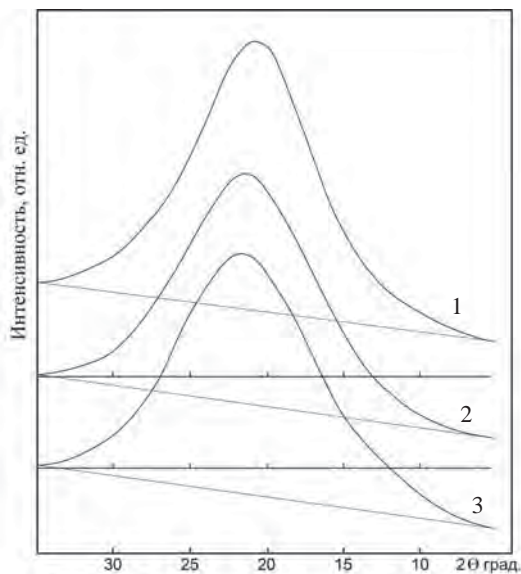


Рис. 2.1. Дифрактограммы крекинг-остатков и гудрона Краснодарского НПЗ: 1 – дистиллятный крекинг-остаток; 2 – крекинг-остаток; 3 – гудрон

Таблица 2.1

**Рентгеноструктурные характеристики сырья коксования\***

Сырье коксования	Межплоскостное расстояние $d$ , Å	Размеры упорядоченных плоскостей $L$ , Å	Интенсивность отражения, см
ДКО КНПЗ	4,080	8,0	8,8
КО КНПЗ	4,310	7,4	7,3
Гудрон КНПЗ	4,230	7,4	7,1
ДКО НБНПЗ	4,080	8,0	9,0
Гудрон НБНПЗ	4,290	7,4	8,0
ДКО АНХК	4,070	8,2	8,4
Гидравлическая смола МОПЗ	3,710	8,2	9,0

\* КНПЗ – Краснодарский НПЗ; НБНПЗ – Ново-Бакинский НПЗ; АНХК – Ангарский НХК; МОПЗ – Московский опытный перерабатывающий завод;  $d$  – межплоскостное расстояние в области когерентного рассеяния;  $L$  – размеры области когерентного рассеяния.

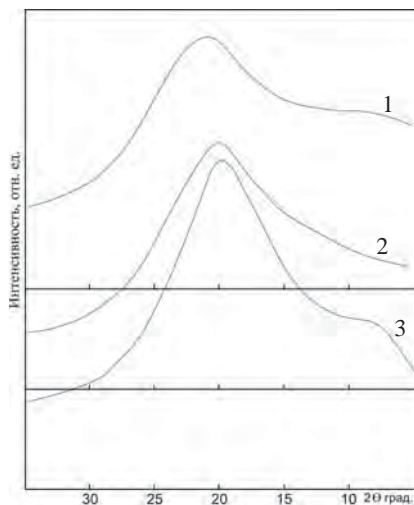


Рис. 2.2. Дифрактограммы групп ароматических углеводородов дистиллятного крекинг-остатка Красноводского НПЗ: 1 – тяжелые; 2 – средние; 3 – легкие

нафтеновые, фенантреновые, антраценовые структуры. Значительны полосы поглощения парафиновых цепочек, нафтеновых колец [39]. На дифрактограмме группы легких ароматических углеводородов, кроме основного максимума, имеется максимум при  $2\theta = 5^\circ$ , соответствующий упаковке парафиновых цепочек, что подтверждается данными ИК-спектров.

В спектре группы средних ароматических углеводородов больше содержание углерода в ароматических и нафтеновых кольцах, меньше парафиновых цепочек. Наряду с ароматическими основу составляют нафтеновые углеводороды. В спектре группы тяжелых ароматических углеводородов наиболее интенсивны полосы поглощения ароматического характера. Повышается цикличность ароматических углеводородов, уменьшается содержание углерода в нафтеновых структурах, появляются гетероциклические структуры.

С увеличением цикличности ароматических и нафтеновых структур, с появлением гетероциклических структур основной максимум на дифрактограммах уширяется и уменьшается его интенсивность, особенно у групп тяжелых ароматических углеводородов. По дифракто-

граммам самих остатков и выделенных хроматографически групп углеводов возможна лишь качественная трактовка без каких-либо количественных характеристик.

## 2.2. Исследование асфальтенов

На рис. 2.3 и 2.4 приведены дифрактограммы асфальтенов, выделенных из нефтей и их остатков. На дифрактограммах видны плохо разрешенные размытые максимумы, свойственные аморфным структурам с частично упорядоченной частью. Максимум, соответствующий углу дифракции  $2\theta \approx 24-25^\circ$ , приписывается, как и для карбонизованных материалов, отражению от организованных в пачки гексагональных слоев углерода.

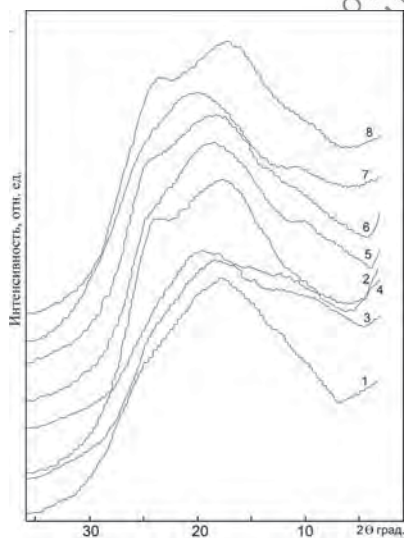


Рис. 2.3. Дифрактограммы асфальтенов нефтей: 1 – арланская нефть; 2 – нурлатская; 3 – джалильская (ромашкинская нефть бобриковского горизонта); 4 – карамовская; 5 – муравленковская; 6 – холмогорская; 7 – эмбенская; 8 – сутарминская

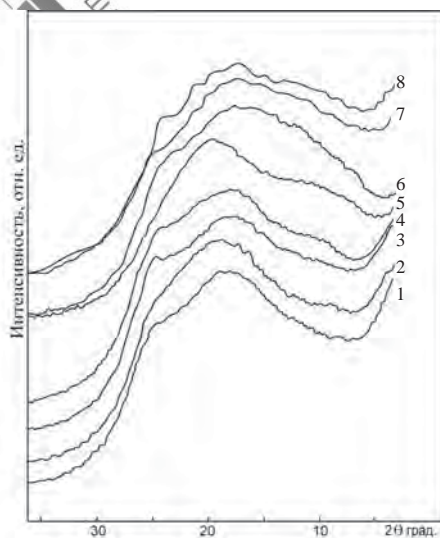


Рис. 2.4. Дифрактограммы асфальтенов нефтей и остатков: 2, 3, 5, 7 – нефти месторождений Чумачка, Кама-Исмагиловское, Джалильское, Нурлатское соответственно; 1, 4, 6, 8 – прямогонные остатки этих нефтей соответственно

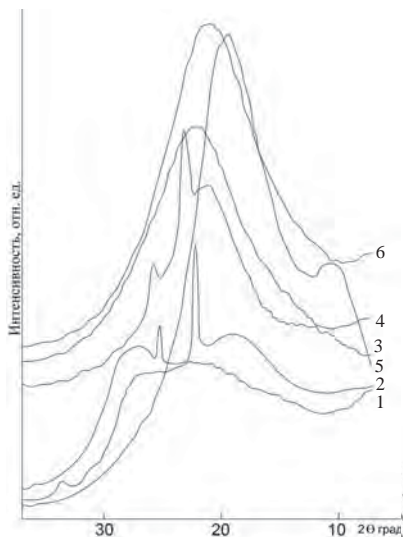


Рис. 2.5. Дифрактограммы групп углеводородов, выделенных из гудрона котур-тепинской нефти: 1 – асфальтены; 2 – смесь парафино-нафтенных углеводородов с коксом; 3 – парафино-нафтенные углеводороды; 4 – полициклические ароматические углеводороды; 5 – нафтенные углеводороды; 6 – бициклические ароматические углеводороды

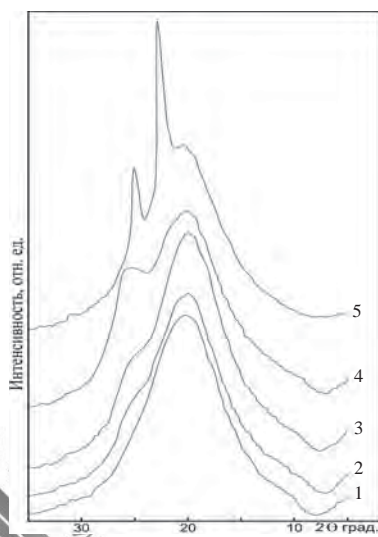


Рис. 2.6. Дифрактограммы смесей углеводородов: 1 – смесь полициклических ароматических и нафтенных углеводородов; 5 – смесь полициклических ароматических и парафино-нафтенных углеводородов; 2, 3, 4 – смеси кокса (5, 10, 15% соответственно) со смесью 1

По значению углового положения этого максимума, его полуширине и площади можно судить о компактности углеродных слоев, размерах упорядоченных областей и количестве углерода в конденсированной ароматической части. Для подтверждения были сняты дифрактограммы углеводородов и смесей кокса с парафино-нафтенными и полициклическими ароматическими углеводородами (рис. 2.5, 2.6).

Из дифрактограмм асфальтенов и смеси парафино-нафтенных углеводородов с коксом видно, что максимум в области углов  $2\theta \approx 24^\circ$  совпадает по положению с максимумом отражения от гексагональных ароматических упакованных систем, характерных для кокса



и углеграфитовых материалов. Второй максимум при  $2\theta \approx 18^\circ$  по положению совпадает с максимумами от парафино-нафтеновых, полициклических ароматических углеводородов. Угловое положение максимумов и ширина их для различных углеводородов несколько различается.

Относительно происхождения максимума при  $2\theta \approx 18^\circ$  имеются противоречивые толкования. В. И. Касаточкин утверждает, что он обусловлен расстоянием в упаковке алифатических цепей [38]. Другие же авторы считают [37], что этот максимум может представлять слои конденсированных насыщенных колец. Относительно второго максимума можно предположить его происхождение от конденсированных нафтеновых циклов.

Обычно при разделении неразрешенных пиков для определения углового положения максимумов предполагается их симметричность и на основе этого проводится графическое разделение. В связи с этим при определении углового положения максимума (002) могут возникать ошибки, т.к. он полностью искажается за счет  $\gamma$ -полосы. В случае малой интенсивности отражения (002) выделить его почти нет возможности.

Авторами для разделения неразрешенных отражений применен принцип дифференцирования сигнала и изготовлена специальная дифференцирующая приставка. Этот прием обычно применяется в спектрофотометрии для разрешения сильноперекрывающихся линий и называется производной спектрофотометрией.

По дифрактограммам, полученным с использованием дифференцирующей приставки, точнее определяется угловое положение максимума (002), необходимое для определения межплоскостного расстояния. Кроме того, при получении дифрактограмм модельных смесей с разным содержанием упорядоченного углерода была выявлена пропорциональность интенсивности отражения (002) содержанию упорядоченного углерода.

На дифрактограммах некоторых асфальтенов появляется не-большой максимум в области  $2\theta \approx 8-12^\circ$ , для которого межплоскостное расстояние составляет 7–8 Å. В работе [34] приведены межплоскостные расстояния аморфных соединений с длинной цепью. Например, для полибутена  $d = 4,5\text{Å}$  и  $6,9\text{Å}$ , для полипентана –  $4,5\text{Å}$  и  $8,8\text{Å}$ , полигексана –  $4,5\text{Å}$  и  $9,8\text{Å}$ . Исходя из этих данных, можно предположить, что в асфальтенах максимум с  $d \approx 7\text{Å}$  отвечает упаковке длинных прямых и разветвленных парафиновых цепей.

Из дифрактограмм асфальтенов (рис. 2.3) арланской, нурлатской, джалильской, эмбенской нефтей видно, что общим для них является незначительный максимум в области  $2\theta \approx 24-25^\circ$ . Он плохо разрешен и почти сливается со вторым максимумом. Второй максимум более интенсивен на дифрактограмме арланской нефти, отражение от цепочечных структур отсутствует. Это отражение хотя и слабое, есть на дифрактограммах асфальтенов трех других перечисленных нефтей. Можно сделать предположение, что в структуре этих асфальтенов количество ароматического конденсированного углерода, упорядоченного в пачки, незначительно. Преобладают нафтено-ароматические звенья и цепочечные структуры.

На дифрактограммах сутарминской, муравленовской, холмогорской нефтей максимум при  $2\theta \approx 24-25^\circ$  хорошо разрешен и интенсивен. Можно предположить, что конденсированные ароматические и нафтено-ароматические структуры более компактны, менее дефектны, выше степень упорядоченности. Асфальтены муравленовской, эмбенской нефтей имеют более выраженный максимум от цепочечных структур.

Дифрактограммы асфальтенов нефтей и остатков выше  $500^\circ\text{C}$  (рис. 2.7) различаются незначительно (табл. 2.2). У остатков несколько выше интенсивность максимума при  $2\theta = 24^\circ$ , выше степень конденсированности ароматических систем. Возможно, мягкое термическое воздействие мало влияет на структуру асфальтенов.

По данным дифракции рентгеновских лучей асфальтенов различных нефтей можно сделать вывод, что структура их значительно различается по количеству углерода в упорядоченных ароматических структурах, степени их конденсированности, наличию нафтено-ароматических цепочечных структур.

Изучены асфальтены крекинг-остатков котур-тепинской, мангышлакской, самотлорской нефтей. ИК-спектры асфальтенов этих остатков практически одинаковы. Можно предположить, что их молекулы состоят из фрагментов, имеющих одинаковую химическую структуру. Имеющиеся в спектрах полосы поглощения свидетельствуют о наличии сильно замещенных ароматических конденсированных структур. В основном преобладают ди-, тетра-, пентазамещенные ароматические структуры. В асфальтенах мангышлакской нефти более четко проявляется полоса, говорящая о присутствии коротких алкильных заместителей с числом метильных групп менее четырех.

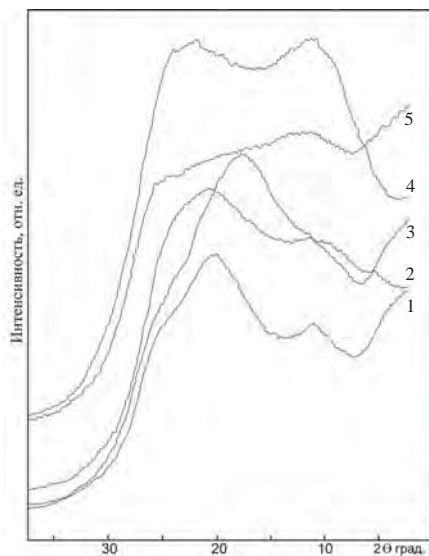


Рис. 2.7. Дифрактограммы асфальтенов остатков нефтей: 1, 2 – крекинг-остаток, дистиллятный крекинг-остаток мангышлакской нефти; 3, 4, 5 – гудрон, крекинг-остаток, дистиллятный крекинг-остаток котуртепийской нефти соответственно

Таблица 2.2

**Рентгеноструктурные характеристики асфальтенов нефтей и их остатков выше 500 °С**

Наименование нефтей	Рентгеноструктурные характеристики асфальтенов*				
	$d_{002}, \text{Å}$	$d_{\gamma}, \text{Å}$	$L_c, \text{Å}$	$C, \%$	$f_k$
Нефти					
Нурлатская	3,658	4,771	18	5,0	0,22
Ромашкинская	3,646	4,840	18	5,0	0,21
Арланская	3,634	4,840	16	5,0	0,23
Кама-исмагиловская	3,619	4,721	18	5,0	0,33
Остатки выше 500 °С					
Нурлатская	3,658	4,771	18	5,6	0,24
Ромашкинская	3,641	4,822	18	8,0	0,23
Арланская	3,638	4,576	16	5,0	0,33
Кама-исмагиловская	3,618	4,530	17	5,0	0,33

\*  $C$  – количество углерода в упорядоченных структурах (областях когерентного рассеяния рентгеновских лучей – ОКР);  $d_{002}$  – межплоскостное расстояние;  $L_c$  – размер ОКР;  $d_{\gamma}$  – межплоскостное расстояние, рассчитанное по отражению в области  $2\theta \approx 18^\circ$ ;  $f_k$  – степень конденсированности, рассчитанная по формуле  $\frac{S_{002}}{S_{002} + S}$

Рентгеноструктурные характеристики асфальтенов гудронов и крекинг-остатков представлены в табл. 2.3, дифрактограммы – на рис. 2.7.

По данным табл. 2.3 и рис. 2.7 видно, что появляется максимум с межплоскостным расстоянием  $8\text{Å}$ . Величины межплоскостных расстояний ( $d_{002}$  и  $d_{\gamma_1}$ ) при переходе от асфальтенов гудронов к асфальтенам крекинг-остатков уменьшаются, что говорит о сближении конденсированных систем; растет количество упорядоченного углерода, степень конденсированности ароматических структур, увеличивается упорядоченность нафтно-ароматических структур, особенно у асфальтенов дистиллятных крекинг-остатков.

В ряду гудрон, крекинг-остаток, дистиллятный крекинг-остаток уменьшается межплоскостное расстояние во всех структурах, увеличивается количество углерода в конденсированных ароматических структурах, упорядоченных в пачки, растет степень конденсированности. Различаются и кривые радиального распределения атомной плотности асфальтенов остатков котур-тепинской нефти (рис. 2.8), свидетельствующие о росте упорядоченного углерода в асфальтенах дистиллятного происхождения. Из данных дифрактограмм можно также сделать вывод: структура асфальтенов, расположение структур

Таблица 2.3

**Рентгеноструктурные характеристики асфальтенов,  
выделенных из остатков**

Нефти	Остатки	Рентгеноструктурные характеристики					
		$d_{002}, \text{Å}$	$d_{\gamma_1}^*, \text{Å}$	$d_{\gamma_2}^*, \text{Å}$	$L_c, \text{Å}$	C, %	$f_k$
Котур-тепинская	Гудрон	3,678	5,040	8,426	14,5	7	0,22
	Крекинг-остаток	3,634	4,671	8,032	14,0	10	0,33
	Дистиллятный крекинг-остаток	3,598	4,040	7,026	16,0	20	0,37
Мангышлакская	Крекинг-остаток	3,664	4,400	8,347	16,0	6	0,31
	Дистиллятный крекинг-остаток	3,646	4,312	8,831	14,0	11	0,36
Самотлорская	Гудрон	3,658	4,623	8,630	16,0	7	0,28
	Крекинг-остаток	3,634	4,796	–	18,0	10	0,31
НБНЗ	Дистиллятный крекинг-остаток	3,610	4,060	–	19,0	20	0,40

\*  $d_{\gamma_1}, d_{\gamma_2}$  – межплоскостные расстояния от отражений  $2\theta \approx 18^\circ$  и  $2\theta \approx 7^\circ$ .

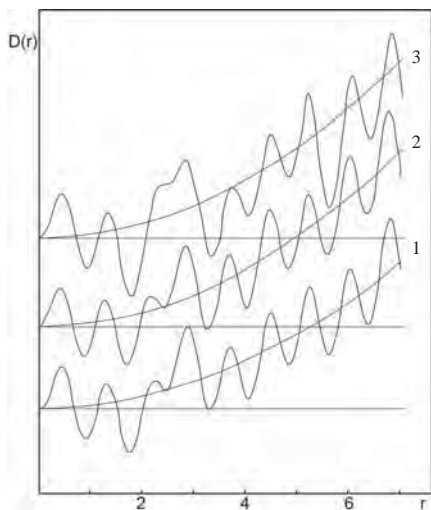


Рис. 2.8. Кривые радиального распределения атомной плотности асфальтенов остатков котур-тепинской нефти: 1 – гудрон; 2 – крекинг-остаток; 3 – дистиллятный крекинг-остаток

Таблица 2.4

**Рентгеноструктурные характеристики асфальтенов остатков котур-тепинской нефти, рассчитанные по дифрактограммам, полученным при температурах 25 °С и минус 170 °С**

Остатки котур-тепинской нефти	Температура получения дифрактограммы, °С	Рентгеноструктурные характеристики*							
		$d_{002}$ , Å	$I_{002}$	$d_{\gamma}$ , Å	$I_{\gamma}$ , см	$\Delta d_{002}$ , Å	$\Delta d_{\gamma}$	$\Delta I_{\gamma}$ , см	$\Delta I_{002}$ , см
Крекинг-остаток	25	3,560	7,2	4,550	4,7	0,04	0,05	0,7	0,05
	-170	3,520	7,15	4,500	4,0				
Гудрон	25	3,615	5,2	4,603	5,0	0,07	0,12	1,6	0,2
	-170	3,544	5,0	4,481	3,4				

\*  $d$  – межплоскостное расстояние;  $I$  – интенсивность;  $\Delta d$  – изменение межплоскостного расстояния при температурах 25 °С и минус 170 °С;  $\Delta I$  – изменение интенсивности при температурах 25 °С и минус 170 °С.

турных составляющих в пространстве, тип связи между ними многообразны, и усредненная молекула не всегда отражает реальную структуру.

Для асфальтенов гудрона и крекинг-остатка котур-тепинской нефти получены дополнительно дифрактограммы при 25 °С и минус 170 °С. Данные приведены в табл. 2.4.

Изменение межслоевого расстояния и интенсивности линий с понижением температуры свидетельствует о тепловом сжатии решетки. Из данных таблицы можно предположить, что связь между ароматическими структурами более сильная, и они менее подвергнуты тепловому сжатию. Связь между нафтено-ароматическими циклами более слабая, особенно у гудрона.

Асфальтены крекинг-остатка мангышлакской нефти были разделены на кислые, основные, нейтральные фракции (рис. 2.9). Из дифрактограмм видно, что ароматическая упорядоченная часть находится в нейтральной фракции. Упорядоченные парафиновые структуры находятся в нейтральной и кислой фракциях. Данные исследований подтверждают, что жесткое термическое воздействие ведет к значительному изменению структуры асфальтенов, к увеличению упорядоченности ароматических структур и степени конденсированности.

Из полученных данных следует, что предварительное изучение асфальтенов сырья коксования может позволить судить о возможности использования сырья для получения кокса анизотропной или

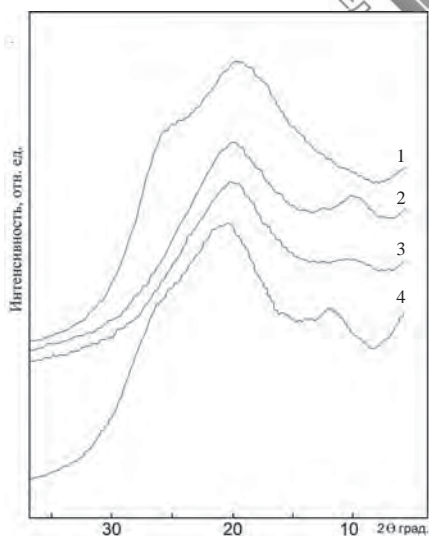


Рис. 2.9. Дифрактограммы асфальтенов и фракций асфальтенов крекинг-остатка мангышлакской нефти: 1 – асфальтены крекинг-остатка; фракции: 2 – кислая; 3 – основная; 4 – нейтральная

изотропной структуры. Асфальтены сырья для коксов анизотропной структуры имеют около 20 % упорядоченного ароматического углерода, степень конденсированности около 0,35.

Для сопоставления асфальтенов различного происхождения нами было проведено фракционирование строительного битума и продукта коксования, полученных из гудрона западно-сибирской нефти. Разделение этих нефтепродуктов проводили обычными методами с выделением фракции асфальтенов, которую далее фракционировали методом ступенчатой экстракции на пять подфракций [39]. Для этой цели использовали смеси изопропанола и бензола, содержащие 20, 40, 60, 80 % бензола, и чистый бензол.

Характеристика выделенных подфракций асфальтенов приведена в табл. 2.5. Как видно из приведенных данных, подфракции асфальтенов заметно различаются по молекулярной массе и элементному составу. Значения молекулярной массы колеблются в пределах 780 – 2860 (в битуме) и 570 – 1360 (в продукте коксования). Результаты рентгеноструктурного анализа подфракций АБ-2 – АБ-5, АК-2 –

Таблица 2.5

**Результаты анализов подфракций асфальтенов,  
выделенных из битума (АБ) и продукта коксования (АК)**

Наименование фракции	Выход, %	Молекулярная масса	С, %	Н, %	Сумма гетероатомов, %	С/Н атомное
АБ-1	15,0	780	85,53	9,84	6,63	0,71
АБ-2	9,2	2410	84,50	8,52	6,98	0,83
АБ-3	32,8	2860	85,20	8,30	6,50	0,86
АБ-4	41,0	2590	85,68	8,16	6,16	0,88
АБ-5	2,0	1840	84,04	8,27	7,69	0,85
АК-1	32,7	570	85,60	6,83	7,57	1,04
АК-2	17,4	620	86,77	6,36	6,87	1,14
АК-3	16,3	990	87,49	6,32	6,19	1,16
АК-4	16,8	1250	87,51	6,28	6,21	1,16
АК-5	16,8	1360	85,62	6,16	8,22	1,16

АК-5 показывают, что все они представляют собой «пачки» макромолекул толщиной 13–18 Å и содержат 3–5 слоев. Более высокомолекулярные подфракции асфальтенов оказались более плотно упакованными ( $d_{002} = 3,6 - 3,7\text{Å}$ ), чем низкомолекулярные подфракции ( $d_{002} = 3,72 - 3,87\text{Å}$ ). Подфракции асфальтенов АБ-1 и АК-1 дают сильно «размытые» рентгенограммы, характерные для аморфных веществ. Ранее было показано, что эти первые подфракции асфальтенов представляют собой мальтеновые соединения – ароматические углеводороды, полярные смолы, захваченные высокомолекулярными асфальтеновыми компонентами за счет  $\pi$ -взаимодействия ароматических ядер и водородных связей.

В результате исследований разработана методика определения углового положения максимума (002) и содержания упорядоченного углерода в асфальтенах.

Показано значительное различие в структуре асфальтенов различных нефтей, асфальтенов вторичной природы, многообразие в расположении структурных составляющих.

Найдено, что предварительное изучение асфальтенов различных нефтепродуктов, в частности сырья коксования, расширит возможности при дифференцировании сырья для различных технологических процессов.



---

---

### 3. МАЛОУГЛОВОЕ РАССЕЙЯНИЕ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ. РАЗМЕРЫ НЕОДНОРОДНОСТЕЙ

Сложным структурным единицам (ССЕ) придается большое значение в физике и механике нефтяных дисперсных систем [40]. Изменением размеров ССЕ объясняется изменение свойств битумов при добавке экстракта селективной очистки третьей масляной фракции [41]. Добавление к гудрону 1,5% экстракта приводит к получению битумов с более высокой температурой размягчения. Авторы считают, что в этом случае гудрон представляет собой дисперсную среду с минимальными размерами ССЕ. Благодаря увеличению поверхности раздела фаз ускоряется окисление сырья.

Показана возможность направленного регулирования физико-химических свойств окисленного битума изменением размеров ССЕ на основе теории регулируемых фазовых переходов [42]. Изменение дисперсной системы достигается введением в сырье асфальто-смолистых и парафиновых отложений.

В работах [43, 44] изучались асфальтеновые частицы различных остатков. Показано, что во всех изученных системах радиусы инерции асфальтеновых частиц одинаковы и примерно составляют 2,5 нм. Молекулы асфальтенов не являются химически постоянными. В работе [41] показано, что в битумах содержатся частицы от наименьших размеров 2,5 нм до 38,0 нм. Частицы наименьших размеров имеют квазисферическую форму и являются основными элементами структуры частиц больших размеров, которые представляяют собой ассоциаты из частиц меньших размеров.

Х. Нойман на основании изучения битумов и выделенных из них смол и асфальтенов считает [45], что асфальтены присутствуют в битумах не в виде жестких шариков, а между ними возникают значительные силы взаимодействия. Размер частиц асфальтенов сильно зависит от дисперсной среды, температуры и концентрации, т.е. асфальтены не являются частицами, не изменяющими свои размеры [46]. А. Н. Бодан считает [47], что битум можно рассматривать как динамическую поликвазисферическую систему. Основную

массу дисперсных частиц составляют первичные частицы диаметром в среднем  $25\text{\AA}$ . При увеличении размеров надмолекулярных структур возрастает не молекулярная масса, а растут межмолекулярные взаимодействия, что приводит к образованию агрегированных структур. Крупные образования в отличие от первичных частиц оказывают большее влияние на физические свойства битумов. Чем меньше размеры мономер-мицелл и чем больше их, тем эластичнее нефтяной битум.

В работе [48] методом малоуглового рассеяния изучены асфальтены ряда нефтей и родственных материалов. Выявлено, что смолистые и асфальтеновые вещества содержат примерно равные частицы размером около  $40\text{\AA}$ . В области  $2\theta \approx 2^\circ$  выявлены широкая полоса с максимумом в  $30 - 50\text{\AA}$ . В другой работе [49] на основании электронно-микроскопических исследований асфальтенов и смол показано, что средний диаметр частиц  $20 - 30\text{\AA}$ . Авторы пришли к выводу, что ассоциированные алифатические и нафтенновые части молекул должны быть тесно связаны с ароматическим ядром. Асфальтены, обогащенные ванадием, ассоциируют в большие сгустки. Наблюдаются частицы размером до  $150 - 300\text{\AA}$ .

Рассеяние рентгеновских лучей под малыми углами обусловлено неоднородностью среды, через которую проходит излучение. Неоднородности электронной плотности среды могут иметь размеры порядка  $10 - 10000\text{\AA}$  и вызывать рассеяние в очень небольшой области углов, примыкающих к первичному лучу. Рассеяние под малыми углами не зависит от внутреннего строения вещества, а определяется размерами, формой, пространственным распределением субмикроскопических неоднородностей. В случае двухфазной системы рассеяние зависит от разницы в электронной плотности системы фаз.

Малоугловое рассеяние зависит также от распределения частиц по размерам, анизотропности формы частиц. Более подробные достоверные данные можно получить для разбавленных систем с однородными по размерам и форме частицами. В других случаях можно определить лишь средние характеристики и дать приблизительную оценку формы и распределения частиц по размерам.

В случае сильно разбавленных систем выполняется принцип аддитивности функции интенсивности рассеяния излучения отдельными частицами. Для бесконечно разбавленных растворов, сравнивая экспериментальную кривую рассеяния с теоретической, можно находить форму частиц. По мере повышения концентрации снижается

интенсивность рассеяния в области очень малых углов, возникают наложения в кривой интенсивности. Для строго однородных, сферических, эллипсоидальных, цилиндрических частиц выведены формулы для определения размеров и даны теоретические кривые малоуглового рассеяния. Но в реальности почти нет монодисперсных систем и экспериментальные кривые отличаются от теоретических.

Все методы расчета распределения частиц по размерам или их массе сложны и применяются при точных исследованиях. Практически в случае сильно разбавленных систем используют формулу Гинье: строят зависимость логарифма интенсивности от квадрата угла рассеяния и по тангенсу угла наклона прямой определяют радиус инерции [40]. В случае системы с разными размерами частиц кривая рассеяния усложняется и затрудняется ее толкование. Каждый размер дает свое рассеяние и, складываясь, все они образуют кривую, обращенную выпуклостью к началу координат. Только при очень малых и самых больших углах получаются прямолинейные отрезки на кривых рассеяния самыми большими и самыми маленькими частицами соответственно.

Нами изучено малоугловое рассеяние рентгеновских лучей (МУР) растворов асфальтенов в различных растворителях, некоторые виды сырья коксования и битумы с различной степенью окисления, показана зависимость распределения неоднородностей от состава исследуемого продукта.

Работа проводилась на малоугловой рентгеновской установке КРМ-1 с использованием  $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Проведена модернизация кюветного отсека. В установке для исключения рассеяния рентгеновского излучения воздухом в камере постоянно откачивается воздух до 13,3 Па. Неудобство такой системы заключается в том, что при смене образца необходимо в камеру напускать воздух, открывать её, затем снова вакуумировать. На это расходуется минимум 2 ч. Чтобы исключить неудобство в работе и потерю времени изготовлен специальный кюветный отсек из бронзы с бериллиевыми окнами. Диаметр отсека всего 50 мм, поэтому путь прохождения луча в воздухе незначителен. Остальная часть камеры установки герметична, вакуум в ней при смене образца не нарушается. Для исследования нефтей, растворов асфальтенов изготовлена цилиндрическая кювета со слюдяными окнами, которые прозрачны и при образовании пузырька воздуха при заполнении кюветы образцом его можно заметить и удалить. Для битумов изготовлена разборная металлическая

кювета с бериллиевыми окнами. Кювету можно подогревать и заполнять разогретым битумом.

Предварительно изучена надмолекулярная структура асфальтенов джалильской нефти в различных растворителях с концентрацией асфальтенов от 0,5 до 6,0 %. В качестве растворителей использовались хлорбензол, нитробензол, толуол, м-ксилол. Для всех растворов получены кривые малоуглового рассеяния, рассчитаны по методу Гинье радиусы инерции и диаметры рассеивающих частиц (табл. 3.1). После нормирования интенсивностей рассчитаны во всех образцах характерные диаметры частиц, т.е. наиболее статистически распространенные в данном образце. Оказалось, что его величина во всех изученных системах примерно равна  $25\text{\AA}$ . Следовательно, в растворах асфальтенов независимо от типа растворителя и концентрации наибольшее количество рассеивающих неоднородностей имеют размеры  $25\text{\AA}$ , что почти совпадает с данными рентгеновской дифракции, по которым размеры  $L_c$  упорядоченных областей ароматически конденсированных ядер составляют  $15 - 20\text{\AA}$ . Вероятно, наименьшие размеры соответствуют молекулам асфальтенов, а другие неоднородности есть результат агрегации 2–3 и т.д. молекул. Из данных таблицы видно, что в среднем размеры неоднородностей остаются во всех растворителях почти неизменными, но количественное соотношение агрегатов меняется. Выявлено, что относительное количество неоднородностей с диаметром около  $60\text{\AA}$  и больше меняется в зависимости от типа растворителя. Наибольшие размеры асфальтеновые частицы имеют в толуоле и м-ксилоле.

Кривые малоуглового рассеяния для нефтей имеют вогнутый характер (рис. 3.1), что соответствует полидисперсности неоднородностей. Характерный диаметр частиц (табл. 3.2) составляет  $30 - 38\text{\AA}$ . Размеры самых маленьких неоднородностей в нефтях выше, чем в растворителях. Возможно, это объясняется наличием адсорбционной углеводородной оболочки. С разбавлением (бобриковская нефть) количество неоднородностей второго и третьего типов увеличивается.

В табл. 3.3 приведены данные радиусов инерции неоднородностей и их распределение для разных видов сырья коксования. Сравнение данных показывает, что для дистиллятного крекинг-остатка характерным является меньшее количество крупных образований. Можно предположить, что для получения анизотропного кокса необходим однородный по размерам неоднородностей состав сырья.

Таблица 3.1

**Данные малоуглового рассеяния растворов асфальтенов**

Растворители	Концентрация асфальтенов, %	Диаметры типов неоднородностей, Å				Вероятностное распределение неоднородностей второго и третьего типов		Характерный диаметр, Å
		D <sub>1</sub>	D <sub>2</sub>	D <sub>3</sub>	D <sub>4</sub>	N <sub>2</sub> ·10 <sup>-5</sup>	N <sub>3</sub> ·10 <sup>-6</sup>	
Хлорбензол	0,5	34	57	75	180	1,30	0,03	25
	1,0	33	52	70	180	3,00	0,13	25
	2,0	28	50	75	180	0,36	0,01	25
	6,0	34	54	80	140	1,60	0,50	–
Нитробензол	0,5	26	57	70	126	0,80	1,10	–
	1,0	25	54	54	125	3,70	5,60	24
	4,0	28	52	71	114	2,40	4,80	25
Толуол	0,5	28	52	72	114	2,40	2,60	25
	1,0	25	53	75	114	3,40	12,0	–
	2,0	25	65	73	95	6,20	3,40	–
	6,0	30	50	65	95	6,40	5,00	–
М-ксилол	1,0	30	57	75	132	3,70	7,50	25
	4,0	27	51	72	110	6,40	0,80	–
	6,0	27	52	63	120	2,40	2,70	–

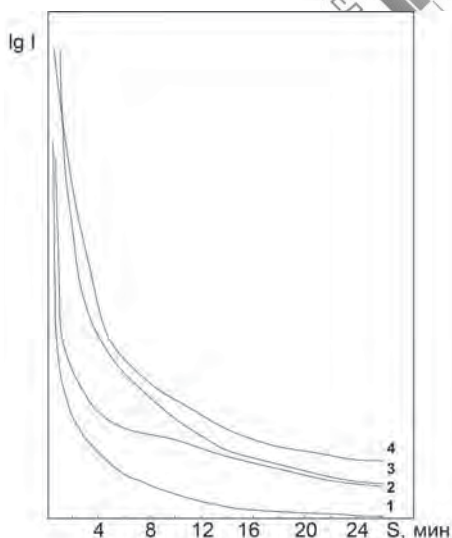


Рис. 3.1. Кривые малоуглового рассеяния нефтей: 1 – западно-сибирская; 2 – эмбенская; 3 – бобринковская; 4 – знаменская

Таблица 3.2

**Данные малоуглового рассеяния для нефти**

Нефти	Диаметры типов неоднородностей, Å				Вероятностное распределение неоднородностей второго и третьего типов		Характерный диаметр, Å
	D <sub>1</sub>	D <sub>2</sub>	D <sub>3</sub>	D <sub>4</sub>	N <sub>2</sub> ·10 <sup>-5</sup>	N <sub>3</sub> ·10 <sup>-6</sup>	
Знаменская	32	49	64	98	1,20	26,0	30
Кама-исмагиловская	33	46	65	83	2,25	8,8	–
Эмбенская	26	43	59	119	1,25	0,4	32
Западно-сибирская	39	55	65	85	1,39	3,8	30
Арланская	33	53	77	109	1,34	1,4	37
Бобриковская	34	52	77	114	1,30	1,7	–
Бобриковская : толуол (1:2)	35	52	69	85	3,00	6,0	–
Бобриковская : толуол (1:3)	37	53	75	98	2,50	3,4	–

Таблица 3.3

**Распределение неоднородностей в сырье коксования**

Сырье коксования	Радиусы инерции типов неоднородностей, Å				Вероятностное распределение неоднородностей второго и третьего типов	
	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	N <sub>2</sub> ·10 <sup>-5</sup>	N <sub>3</sub> ·10 <sup>-6</sup>
Гудрон КНПЗ	15,0	61	104	137	20,0	30
Крекинг-остаток КНПЗ	16,0	50	93	157	20,0	34
Дистиллятный крекинг-остаток КНПЗ	9,0	43	91	124	8,0	3,0
Гудрон НБНПЗ	12,0	35	81	104	50,0	20,0
Дистиллятный крекинг-остаток НБНПЗ	10,0	50	96	159	1,0	1,0

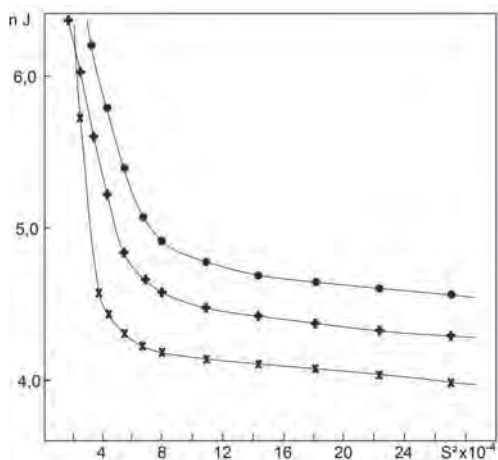


Рис. 3.2. Кривые малоуглового рассеяния гудрона западно-сибирской нефти и окисленных битумов на его основе: x – гудрон западно-сибирской нефти; + – битум с температурой размягчения по КиШ 38 °С; • – битум с температурой размягчения по КиШ 92 °С

Из данных дифракционного рентгеновского анализа размер упорядоченных ароматических конденсированных структур ( $L_c$ ) составляет 15 – 20 Å. Из малоуглового рассеяния следует, что характерный диаметр частиц составляет 20 – 30 Å. Можно предположить, что в центре мицеллы находится ароматическое ядро, к которому присоединены нафтеноароматические и циклопарафиновые звенья, упаковка и размер которых различен. При этом мицеллы имеют вид либо сплюснутых сфер, либо эллипсоидов. Об этом свидетельствуют данные электронного микроскопа (рис. 3.2) и наклон кривых малоуглового рассеяния в координатах  $\lg I : \lg S$ , который во всех изученных системах имеет значение меньше 3. Структурные звенья ароматического ядра упорядочены, а связь остальных звеньев с ядром и между собой слабее. Вследствие этого они деформируются при замораживании, в то время как ароматическое ядро остается без изменения.

С применением метода малоуглового рассеяния изучены три серии окисленных битумов, приготовленных на основе гудронов западно-сибирской нефти (табл. 3.4). В битумах меняется содержание асфальтенов (от 16 до 33%) и состав дисперсионной среды. Окисление проводилось до температуры размягчения по КиШ от 38 до 92 °С. Групповой химический состав и физико-механические данные изученных серий приведены в табл. 3.5–3.6. Кривые малоуглового рассеяния различны для всех образцов почти во всей угловой

Таблица 3.4

## Структурные параметры дисперсной системы битумов

Серии опытов	Сырье окисления	Характеристики битумов		Радиусы инерции трех типов неоднородностей, Å			Вероятностное распределение неоднородностей второго и третьего типов		Склонность к агрегированию неоднородностей второго, третьего и четвертого типов		
		Температура размягчения по КиШ, °С	Содержание асфальтенов, %	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	N <sub>2</sub> ·10 <sup>-2</sup>	N <sub>3</sub> ·10 <sup>-2</sup>	K <sub>2</sub>	K <sub>3</sub>	K <sub>4</sub>
1	Гудрон ВУ <sub>80</sub> <sup>-20с</sup>	42,5	17,0	14	80	190	0,4	0,3	0,13	0,40	1,7
		47		12	90	180	0,5	0,4	0,10	0,20	1,4
		52,5	25,1	15	90	—	0,6	0,4	0,15	0,40	2,3
		73	30,3	19	60	300	0,9	1,5	0,30	0,90	2,7
2	Гудрон	43,5	19,9	12	95	160	0,3	0,2	0,06	0,02	1,2
		49	19,3	10	80	200	0,3	0,3	0,07	0,04	1,5
		52	24,5	13	—	230	—	0,6	—	—	2,5
		88	32,6	01	100	200	0,5	1,1	0,07	0,30	2,6
3	Гудрон	38	16,6	12	80	150	0,2	0,4	0,03	0,06	0,7
		92	33,6	11	110	200	0,6	1,3	0,20	0,40	2,3



области (рис. 3.2) По ним рассчитаны размеры неоднородностей, их относительное содержание, склонность к агрегации, объем и удельная поверхность рассеивающего вещества [50, 51]. Во всех битумах имеются неоднородности четырех типов с радиусами инерции от 12 до 330 Å (табл. 3.4). Основными в количественном отношении являются неоднородности первого типа с радиусом инерции 12Å. Относительное содержание остальных неоднородностей незначительно. Однако изменение их количества соответствует степени окисления. Внутри каждой серии битумов с увеличением температуры размягчения относительное содержание неоднородностей второго–четвертого типов растет, увеличивается склонность к агрегации (рис. 3.3). Об увеличении количества агрегированных частиц можно судить и по изменению удельного объема рассеивающих неоднородностей (рис.3.4). С изменением

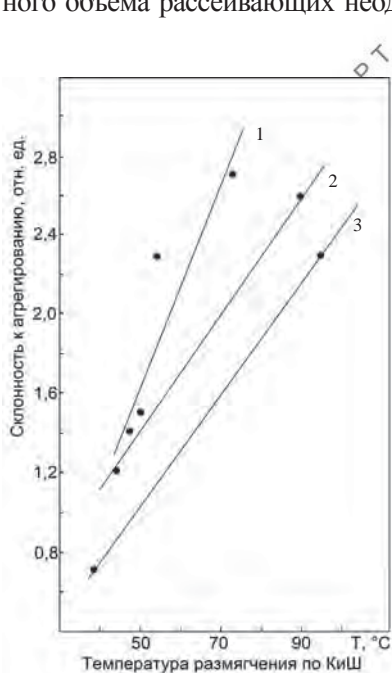


Рис. 3.3. Изменение склонности к агрегированию частиц третьего порядка с температурой размягчения по КиШ: 1 – первая серия; 2 – вторая серия; 3 – третья серия

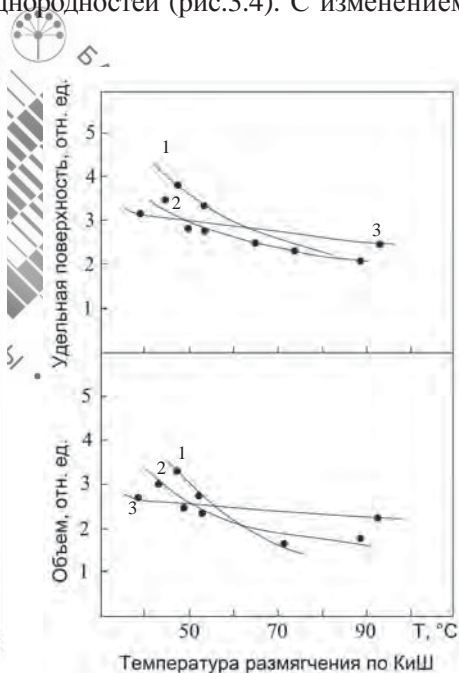


Рис. 3.4. Изменение усредненного объема и удельной поверхности неоднородностей битумов с изменением температуры размягчения по КиШ: 1 – первая серия; 2 – вторая серия; 3 – третья серия

Таблица 3.5

**Физико-механические свойства окисленных битумов на основе  
гудрона западно-сибирской нефти**

Серии опытов	Сырье окисления	Температура размягчения по КиШ, °С	Пенетрация, 0,1 мм		Растяжимость, см		Температура хрупкости, °С	Марка битума
			25 °С	0 °С	25 °С	0 °С		
1	Гудрон ВУ <sup>-20с</sup> <sub>80</sub>	42,5	159	51	88	–	–26,5	БНД 130/200
		47	100	37	83	–	–25,0	БНД 90/130
		52,5	76	33,5	71	–	–24,0	БНД 60/90
		73	30	18,5	5,1	–	–21,0	БН 70/30
2	Гудрон ВУ <sup>-40с</sup> <sub>80</sub>	43,5	185	44	> 100	20,3	–21,0	БНД 130/200
		49	84	27	97	–	–19,0	БНД 60/90
		52	56	21	86	–	–19,0	БНД 40/60
		88	19	9	4,2	–	–	БН 90/100
3	Гудрон ВУ <sup>-70с</sup> <sub>80</sub>	38	242	50	> 100	72,3	–21,0	БНД 200/300
		92	16	8	4,3	–	–	БН 90/100

структурных параметров коррелирует и изменение физических свойств битумов. Наблюдается уменьшение пенетрации, растяжимости, температуры хрупкости. Сравнение с физико-механическими свойствами (табл. 3.5) показывает взаимосвязь изменения этих свойств с агрегированностью неоднородностей. Имеется корреляция между пенетрацией и растяжимостью со склонностью к агрегированию частиц второго и четвертого типов. Чем меньше степень агрегированности неоднородностей, тем выше пенетрация и растяжимость. Следовательно, коагуляционная структура определяется не только наличием частиц второго типа. Большое влияние оказывают крупные агрегаты – кластеры со средним радиусом инерции около 340Å.

Сопоставление изменения структурных параметров (табл. 3.4) с групповым химическим составом (табл. 3.6) показывает, что изменение склонности к агрегированию соответствует росту концентрации асфальтенов. Но в количественном отношении склон-

Таблица 3.6

**Групповой химический состав окисленных битумов на основе гудрона западно-сибирской нефти**

Серии опытов	Сырье окисления	Температура размягчения по КиШ, °С	Содержание углеводородов, %				Смолы, %	Асфальтены, %
			парафино-нафтеновые	легкие ароматические	средние ароматические	тяжелые ароматические		
1	Гудрон	42,5	18,6	13,3	4,0	20,1	27,0	17,0
		47	17,8	12,0	4,2	17,4	26,6	22,0
		52,5	15,4	10,2	4,8	18,7	25,8	25,0
		73	14,0	6,6	4,4	18,8	25,9	30,3
2	Гудрон	43,5	11,4	6,0	5,1	29,0	28,6	19,9
		49	12,0	9,5	5,7	24,8	28,7	19,3
		52	13,7	6,4	3,4	18,6	33,4	24,5
		88	10,4	4,6	3,9	19,6	28,9	32,6
3	Гудрон	38	12,2	9,9	5,8	29,6	25,9	16,6
		92	12,2	7,4	3,4	22,0	21,0	33,6

Таблица 3.7

**Данные малоуглового рассеяния**

Номер пека	Температура размягчения, °С	Радиусы инерции трех типов неоднородностей, Å			Вероятностное распределение неоднородностей второго и третьего типов	
		R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	N <sub>2</sub> ·10 <sup>-3</sup>	N <sub>3</sub> ·10 <sup>-4</sup>
1	192	21	*76	192	4,5	3,0
2	195	39	—	130	—	1,5
3	193	22	80	200	3,5	2,0
4	205	28	86	218	8,0	3,0
5	205	22	82	240	5,5	3,0
6	202	20	68	156	4,0	3,0
7	198	15	62	157	1,3	7,0

ность к агрегированию в первой серии выше, хотя изменение концентрации дисперсной фазы во всех сериях примерно одинаково. Возможно большую роль играет состав дисперсионной среды. По данным группового химического состава (табл. 3.7) в первой серии больше парафино-нафтенных и легких ароматических углеводородов.

Приведенные результаты исследований свидетельствуют, что метод малоуглового рассеяния рентгеновских лучей дает интересные сведения о структуре дисперсной среды битумов и может быть использован при изучении и подборе битумных материалов.

Интерес представляет дисперсная структура пеков, информацию о которой также дает малоугловое рассеяние рентгеновских лучей (МУР). Данные малоуглового рассеяния регистрировались на малоугловой установке КРМ с  $\text{CuK}\alpha$ -излучением. Образец помещался в кювету, выдерживался в сушильном шкафу при температуре размягчения, затем кювета с образцом охлаждалась и устанавливалась в специальную камеру малоугловой установки. Данные рассеяния регистрировались в режиме автоматического шагового сканирования с шагом  $0,01^\circ\text{C}$  в диапазоне углов  $0-7^\circ\text{C}$ . Время регистрации в каждой точке составляло 100 с.

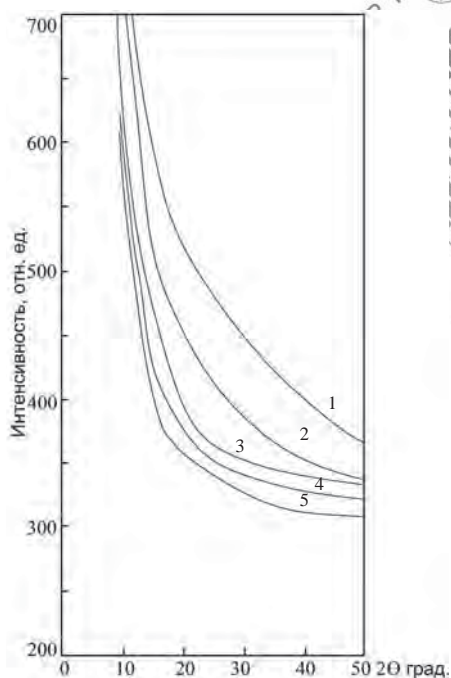


Рис. 3.5. Кривые малоуглового рассеяния пеков: 1,2 – изотропные; 3–5 – анизотропные

Экспериментальные значения рассеяния после вычета рассеяния от пустой кюветы усреднялись и сглаживались. Кривые малоуглового рассеяния представлены на рис. 3.5. По своей форме свидетельствуют о наличии в системе нескольких типов неоднородностей. Расчет размеров неоднородностей проводился по методу Гинье [50]. Результаты экспериментов представлены в табл. 3.7. Они показали, что основную часть неоднородностей составляют частицы с радиусом инерции  $15-22 \text{ \AA}$ .

Данные гель-хроматографии этих пеков также показывают, что доля компонентов с наибольшей молекулярной массой не превышает 10 %. Компоненты с молекулярной массой до 200 ед. составляют 90 %.

С помощью метода малоуглового рассеяния изучена структурная пористость ряда коксов с различной структурной организацией, прокаленных в стандартных условиях (1300 °С, 2 ч). Использование метода МУР обусловлено тем, что рассеяние рентгеновского излучения на малых углах происходит на границах областей упорядочения кристаллитов и связанных с ними дефектов упаковки (структурной пористости). Наличие пор определяется искажением кристаллитов.

Перед получением кривых МУР исследуемые образцы растирались в агатовой ступке при постоянном смачивании спиртом для меньшего разрушения и искажения кристаллитов. Использовалась фракция кокса меньше 0,1 мм. Образцы насыпались в круглую кювету диаметром 20 мм, глубиной 2 мм и уплотнялись на вибраторе в течение 2 мин. Дно кюветы сделано из бериллия. Уплотнение на вибраторе позволяет получить постоянную плотность порошка.

В табл. 3.8 приведены относительные объемы: микропор  $V_1$  – радиус инерции не выше 2 нм, переходных пор  $V_2$  – радиус инерции не выше 20 нм, макропор  $V_3$  – радиус инерции от 20 до 45 нм.

По величинам относительного объема структурных пор выделяются коксы изотропной структуры (рис. 3.8, табл. 3.8). Объем микропор таких коксов в 2 раза выше, чем у коксов рядовой структуры, и почти в 3 раза выше, чем у коксов игольчатой структуры. Основную

Таблица 3.8

**Распределение относительных объемов структурных пор в коксах  
разной структурной организации**

Наименование кокса	$V_1$ , %	$V_2$ , %	$V_3$ , %
1. КНПЗ игольчатый, 1972 г.	29,8	15,8	54,4
2. КНПЗ игольчатый, 1975 г.	36,8	20,3	42,9
3. КНПЗ игольчатый, 1979 г.	32,0	18,0	50,0
4. КНПЗ игольчатый, 1980 г.	34,0	26,0	40,0
5. КНПЗ игольчатый, 1984 г.	38,4	21,6	40,0
6. КОНОКО игольчатый	35,0	20,0	45,0
7. ОНПК, проба 1, рядовой	31,0	31,0	38,0
8. ОНПК, проба 3, рядовой	31,0	31,0	38,0
9. КНПС с МОПЗ (кубовый)	62,3	15,7	22,0
10. КНПС-ЗК, ВНПЗ	54,0	25,0	21,0

долю относительного объема структурных пор коксов КНПС составляет объем пор минимального размера. У большинства исследованных коксов игольчатой структуры величина относительных объемов микро- и макропор ( $V_1$  и  $V_3$ ) сопоставимы, объем переходных пор почти в два раза меньше. У коксов рядовой структуры (ОНПК) объемы пор всех 3 видов примерно одинаковы. Из сопоставления данных табл. 3.8 можно сделать вывод, что у коксов игольчатой структуры, прокаленных в стандартных условиях, минимально содержание переходных пор, у коксов КНПС относительный объем микропор составляет основную часть объема всех типов пор. В исходных коксах распределение микро- и макропор по объемам имеет примерно такой же характер, как и в коксах, термообработанных в стандартных условиях.

На рис. 3.6–3.8 более подробно показано распределение относительных объемов пор по их размерам для 3 типов структур коксов, прокаленных в стандартных условиях. У коксов рядовой структуры переходные поры имеют радиус инерции от 5 до 25 нм, макропоры от 25 до 50 нм. Основное количество макропор имеет размеры около 35 нм. Для коксов КНПС переходные и макропоры имеют несколько максимумов. В структуре игольчатых коксов наблюдается большее

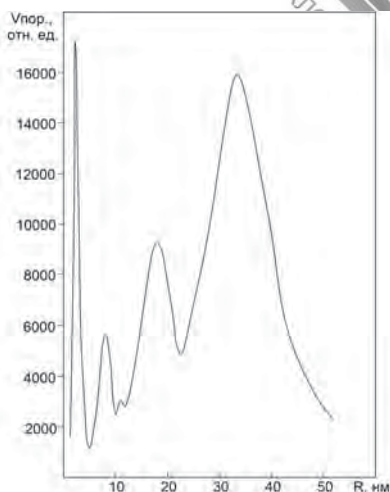


Рис. 3.6. Распределение объемов пор по радиусам инерции для рядового кокса стандартной прокатки

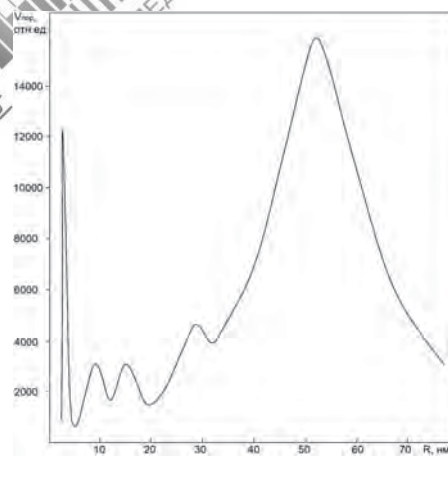


Рис. 3.7. Распределение объемов пор по радиусам инерции для игольчатого кокса стандартной прокатки

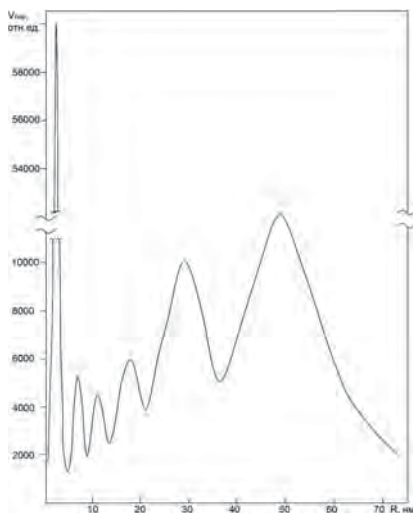


Рис. 3.8. Распределение объемов пор, по радиусам инерции для кокса КНПС-ЗК стандартной прокатки

Таблица 3.9

**Параметры пористой структуры коксов, прокаленных при 1300 °С 2 ч**

Наименование кокса	Суд, м <sup>2</sup> /см <sup>3</sup>	$I_p$ , нм	$I_a$ , нм	$\nu$	$\mu$
КНПЗ игольчатый, 1975 г.	3,090	23,00	1271	0,60	0,020
КНПЗ игольчатый, 1979 г.	2,287	29,80	1718	0,76	0,020
КНПЗ игольчатый, 1972 г.	3,541	22,00	1107	0,60	0,022
КНПЗ игольчатый, 1980 г.	3,074	24,30	1276	0,62	0,022
КНПС с МОПЗ	6,060	9,12	650	0,35	0,013

количество макропор с радиусом инерции около 60 нм. Наглядно видно, что структурная пористость коксов игольчатой структуры более однородная, в основном состоит из макропор. Вероятно поэтому изделия, в состав которых входит кокс игольчатой структуры, выдерживают большие токовые нагрузки.

Кроме размеров пор, по хвостовой части и по всей кривой малоуглового рассеяния можно определить различные характеристики надмолекулярных образований, такие как удельная поверхность структурных пор, коэффициент сферичности пор ( $\nu$ ), параметр гетерогенности ( $I_p$ ), размер кристаллообразований ( $I_a$ ). Данные для игольчатых и КНПС коксов приведены в табл. 3.9. Кокс КНПС

имеет самый малый средний размер  $l_p$ ,  $l_a$  и сферическую форму пор. Удельная поверхность пор кокса КНПС среди исследованных коксов самая большая. По величинам коэффициента сферичности  $\nu$  можно предположить, что в игольчатых коксах поры более вытянутые.

Проведенные исследования показывают, что малоугловое рассеяние дает полезные сведения о структурной организации нефтяных дисперсных систем. Эти сведения возможно использовать при дальнейших технологических разработках.





---

---

## 4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ $\alpha$ - и $\alpha_1$ -фракций В НЕФТЯНЫХ ПЕКАХ

Изучению химического состава и структуры прямогонных нефтяных остатков посвящено достаточно много работ. Значительно менее исследованы высокомолекулярные продукты термодеструктивных процессов переработки нефти – крекинг-остатки, нефтяные пеки.

Нефтяные и каменноугольные пеки имеют сложный химический состав. В большинстве пеков преобладающий класс соединений – полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), которые при термообработке пека вступают в различные радикальные реакции. Образовавшиеся при термополимеризации большие планарные ароматические молекулы при дальнейшем взаимодействии образуют дискообразные жидкие кристаллы, состоящие из пачек ароматических молекул.

Структура получаемых из пеков углеродистых материалов во многом определяется химическим составом и структурой пеков. Было найдено [52, 53], что хинолинрастворимые компоненты пека дают гомогенный изотропный кокс. Ламеллярные структуры в нем не ориентированы, но после графитации получается ориентированная структура. Хинолиннерастворимая часть пека дает глобулярную структуру, а пек, содержащий оба вида компонентов, дает кокс смешанной структуры. В углеродных волокнах из мезофазного пека ароматические молекулы в жидкокристаллической фазе легко ориентируются растягивающей силой.

При изучении пеков используется 2 способа – изучение свойств и структуры пека в целом и предварительное фракционирование с изучением более простых и однородных смесей. Однако взаимосвязь между свойствами фракций и всего пека в целом не аддитивна, необходим учет межмолекулярных взаимодействий.

Наиболее часто для характеристики пеков используется групповой химический состав, определяемый на основе растворимости его компонентов в изооктане, толуоле, хинолине. В результате определяются  $\alpha_1$ -фракция (нерастворимые в хинолине),  $\alpha$ -фракция (нерастворимые в толуоле),  $\beta$ -фракция (нерастворимые в изооктане, но растворимые

в толуоле) и  $\gamma$ -фракция (растворимые в изооктане). Деление на группы условное, состав групп может значительно различаться для разных пеков.

Знание содержания  $\alpha$ - и  $\alpha_1$ -фракций в пеках имеет большое значение, т.к. они влияют на качество пеков и получаемых из них продуктов. Многие авторы считают, что  $\alpha_1$ -фракция увеличивает выход и механическую прочность кокса, уменьшает пористость изделий. Но в то же время увеличение ее содержания ведет к ухудшению пластифицирующих свойств пеков. Показана взаимосвязь содержания  $\alpha_1$ -фракции с плотностью, коксовым остатком, отношением углерода к водороду [54]. Обнаружена связь между содержанием  $\alpha_1$ -фракции в пеках и температурой их размягчения [55].

Как отмечают некоторые исследователи, на реологические свойства пека при термообработке влияет степень дисперсности  $\alpha_1$ -фракции, ее первичной компоненты, которая служит зародышем при образовании мезофазных жидких кристаллов [56].

Выяснено, что даже  $\alpha_1$ -фракция, выделенная из смол (первичная компонента), неоднородна по составу и содержит, кроме высокоупорядоченных структур с электронами проводимости, мезофазные частицы, способные взаимодействовать с комплексообразователями и растворяться в хинолине.

Наиболее широко распространен способ определения содержания  $\alpha_1$ -фракции путем горячей экстракции хинолином по ГОСТ 10200-73. Продолжительность анализа 8 ч. Высока токсичность используемого растворителя.

Методом электронной микроскопии исследована возможная причина влияния  $\alpha_1$ -фракции на развитие мезофазы при термической обработке [57, 58]. Установлено, что  $\alpha_1$ -фракция состоит из сферических частиц диаметром 0,1–2 мкм, способных объединяться в агрегаты.

Электроннографический анализ мезофазных пеков показал наличие в картинах электронной дифракции нескольких диффузных колец, характерных для аморфного углерода [59].

В работах [60, 61] исследование кинетики мезофазных превращений проводилось методом ЭПР. Одновременно определяли содержание  $\alpha_1$ -фракции. Сделан вывод, что весь процесс карбонизации может быть представлен как процесс развития ароматических полисопряженных систем, заключающийся в непрерывном увеличении их числа и размеров с последующим упорядочением надмолекуляр-

ной структуры. Рост концентрации ПМЦ говорит об увеличении количественного содержания ароматических систем.

Большими возможностями при исследовании структуры нерастворимых веществ и целиком пеков обладает рентгеноструктурный метод. Авторами работы [54] он применялся для исследования первичной и вторичной составляющих  $\alpha_1$ -фракции мягких пеков, полученных из исходных и очищенных смол. Показано значительное различие в структуре и составе составляющих  $\alpha_1$ -фракций. С ростом термопревращений пеков происходит увеличение размеров графитоподобных кристаллитов вдоль оси  $c$ , одновременное уменьшение длин цепочек молекул [61].

Нефтяной пек можно рассматривать как двухфазную систему, состоящую из углерода в конденсированных ароматических структурах, упорядоченных в пачки или кристаллиты, и неупорядоченного углерода в нафтено-ароматических и алифатических структурах [62]. Содержание углерода в упорядоченных структурах достаточно объективно можно оценить рентгеноструктурным методом.

С привлечением рентгеноструктурного метода авторами разработана методика определения содержания  $\alpha$ - и  $\alpha_1$ -фракций, исследованы рентгеноструктурные характеристики изотропных и мезофазных (анизотропных) пеков.

На рис. 4.1, 4.2 представлены дифрактограммы анизотропных и изотропных пеков. С увеличением содержания  $\alpha$ -фракции интенсивность отражения (002) растет, а  $\gamma$ -полосы уменьшается. Наблюдается уменьшение полуширины отражения (002) и сдвиг максимума в сторону больших углов. Эти факты говорят об увеличении количества углерода, находящегося в пачечных ароматических структурах, уменьшении расстояния между ароматическими циклами в пачках и росте размеров пачек. Расчет дифрактограмм и групповой состав пеков приведены в табл. 4.2, 4.3, а рассчитываемые параметры, их обозначения в табл. 4.1.

Число слоев в пачке  $m$  вычислено по размеру кристаллитов ( $L_c$ ) и межплоскостному расстоянию  $d_{002}$ . Степень конденсированности определена по формуле:

$$f_k = \frac{A_{002}}{A_{002} + A_\gamma},$$

где  $A_{002}$  – интегральная интенсивность рефлекса (002);

$A_\gamma$  – интегральная интенсивность рефлекса ( $\gamma$ ).

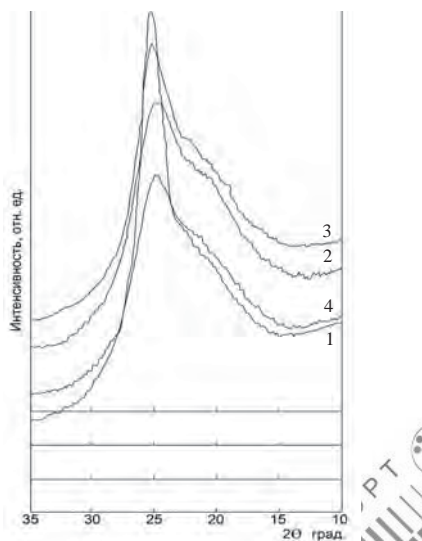


Рис. 4.1. Профили дифракционной линии (002) анизотропных пиков с различным содержанием  $\alpha$ -фракции: 1 – 45 %; 2 – 50 %; 3 – 60 %; 4 – 80 %

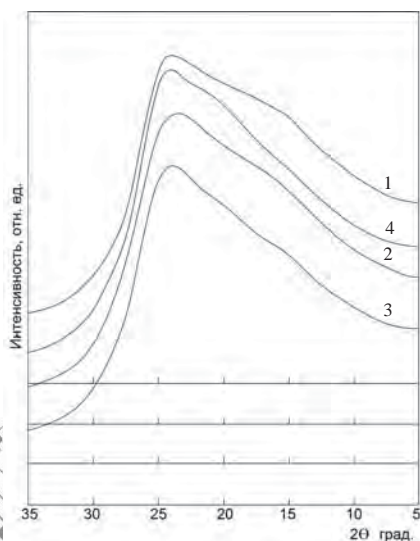


Рис. 4.2. Профили дифракционной линии (002) изотропных пиков с различным содержанием  $\alpha$ -фракции: 1 – 21 %; 2 – 24 %; 3 – 30 %; 4 – 33 %

Таблица 4.1

### Параметры рентгеноструктурного анализа

Обозначение	Параметры рентгеноструктурного анализа
$d_{002}, \text{Å}$	Межплоскостное расстояние
$L_c, \text{Å}$	Размер пачек вдоль оси c
$L_a, \text{Å}$	Размер пачек вдоль оси a
m	Степень агрегированности или число слоев в пачках
$f_k$	Степень конденсированности
I	Интенсивность рефлекса (002) в максимуме
k	Степень упорядоченности кристаллической структуры
p	Индекс дифракции

Таблица 4.2

**Групповой состав и рентгеноструктурные характеристики изотропных пеков с содержанием  $\alpha$ -фракции до 36%**

Номер пека	Температура размягчения по КиШ, °С	Групповой состав, %		Рентгеноструктурные характеристики					
		$\alpha$	$\gamma$	$d_{002}, \text{Å}$	$L_c, \text{Å}$	$m$	$f_k$	$k$	$p$
1	112	22,4	25,0	3,709	14	3,8	0,13	0,9	40
2	198	22,5	6,0	3,673	14	3,8	0,13	0,9	37
3	185	24,5	22,4	3,635	15	4,7	0,14	1,0	45
4	108	25,3	14,0	3,702	17	4,7	0,15	1,2	49
5	122	27,0	12,7	3,587	16	5,3	0,15	1,5	56
6	195	29,8	6,1	3,664	16	4,3	0,15	1,6	52
7	192	30,0	6,1	3,650	16	4,3	0,17	1,6	54
8	116	30,5	15,6	3,603	21	5,1	0,18	1,6	68
9	179	33,8	5,9	3,568	19	5,3	0,18	1,7	56
10	194	35,7	5,2	3,551	17	5,4	0,19	1,8	48

Таблица 4.3

**Групповой состав и рентгеноструктурные характеристики пеков с содержанием суммы  $\alpha$ - и  $\alpha_1$ -фракций до 86%**

Номер пека	Температура размягчения по КиШ, °С	Групповой состав, %			Рентгеноструктурные характеристики					
		$\alpha$	$\alpha_1$	$\gamma$	$d_{002}, \text{Å}$	$L_c, \text{Å}$	$m$	$f_k$	$k$	$p$
1	187	37,5	4,0	5,6 *	3,556	20,0	5,6	0,21	1,9	59
2	213	40,0	9,2	5,5	3,569	22,5	6,3	0,22	2,6	62
3	202	42,2	8,4	4,2	3,577	21,0	5,9	0,22	2,7	67
4	192	43,1	7,7	5,7	3,563	23,0	6,5	0,22	2,6	66
5	191	42,5	9,8	–	3,545	20,0	6,0	0,23	2,7	67
6	225	50,0	6,1	4,5	3,547	21,0	5,9	0,24	2,6	66
7	225	47,1	11,8	4,3	3,549	20,0	5,6	0,24	2,6	68
8	197	47,9	12,9	6,7	3,543	23,0	6,5	0,25	2,9	69
9	217	50,5	11,7	3,0	3,562	21,0	5,9	0,25	2,9	69
10	216	56,1	18,0	3,7	3,569	20,5	5,7	0,30	2,9	72
11	249	61,0	25,1	2,3	3,531	25,0	7,1	0,35	3,1	74
12	235	52	35,1	2,0	3,545	23,0	6,5	0,38	3,2	75

Степень упорядоченности определялась по отношению интенсивности отражения (002) к полуширине.

Индекс дифракции ( $p$ ) определялся по формуле:

$$p = \frac{L_c \cdot L_a}{d_{002} \cdot d_{10}}$$

где  $d_{002}$ ,  $d_{10}$  – межплоскостные расстояния рефлексов (002) и (10).

Данные для изотропных пеков приведены в табл. 4.2. Групповой состав определялся по ГОСТ 7817-73. Из таблицы следует, что содержание  $\alpha$ -фракции в изотропных пеках меняется от 22,4 до 35,7 %, межплоскостное расстояние  $d_{002}$  в пачечных структурах меняется от 3,684 Å до 3,551 Å, размер кристаллитов  $L_c$  от 14 до 21 Å, число слоев в пачках от 3,8 до 5,9, степень конденсированности от 0,13 до 0,19, степень упорядоченности структуры от 0,8 до 1,8, индекс дифракции от 37 до 68. С увеличением содержания  $\alpha$ -фракции наблюдается тенденция к увеличению интенсивности отражения, к увеличению рассчитанных значений степени упорядоченности ароматических структур.

В табл. 4.3 представлены рентгеноструктурные характеристики для анизотропных высокотемпературных пеков. Сопоставление содержания  $\alpha$ - и  $\alpha_1$ -фракций, степени упорядоченности по отражению (002) показывает линейную связь между этими величинами. Приведенные зависимости (рис. 4.3) для изотропных и анизотропных пеков показывают возможность определения суммы  $\alpha$ - и  $\alpha_1$ -фракций для

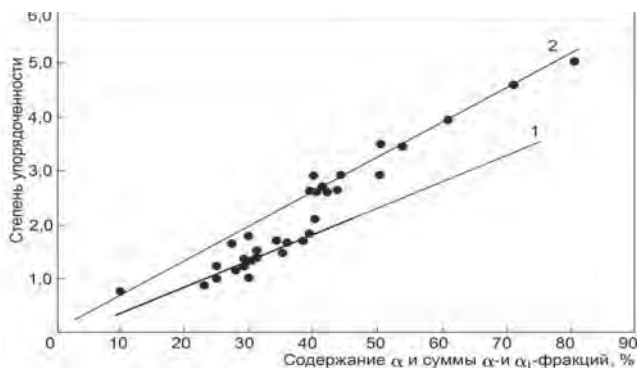


Рис. 4.3. Взаимосвязь степени упорядоченности структуры изотропных (1) пеков с содержанием  $\alpha$ -фракции и анизотропных (2) пеков с содержанием суммы  $\alpha$ - и  $\alpha_1$ -фракций

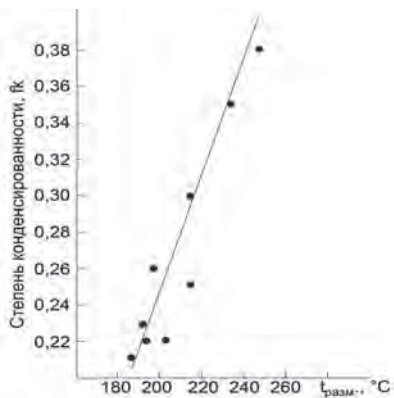


Рис. 4.4. Взаимосвязь степени конденсированности анизотропных пеков с температурой размягчения по КиШ, °C

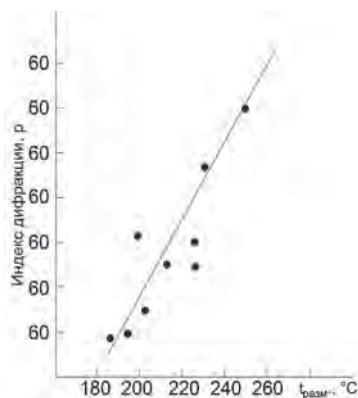


Рис. 4.5. Взаимосвязь индекса дифракции анизотропных пеков с температурой размягчения по КиШ, °C

анизотропных пеков и содержания  $\alpha$ -фракции для изотропных пеков.

При определении  $\alpha$ -фракции в изотропных пеках отсутствует мешающее влияние на интенсивность отражения (002) от  $\alpha_1$ -фракции. В анизотропных пеках содержание  $\alpha_1$ -фракции меняется от 5 до 50 %. Обе фракции ( $\alpha$  и  $\alpha_1$ ) дают неразделяемый максимум (002). Поэтому по отражению (002) в анизотропных пеках определяется содержание суммы фракций  $\alpha$  и  $\alpha_1$ . Кроме того, для анизотропных пеков наблюдается взаимосвязь индекса дифракции, степени конденсированности с температурой размягчения по КиШ °C (рис. 4.4 и 4.5).

Для определения содержания  $\alpha_1$ -фракции авторами привлечен метод измерения тангенса диэлектрических потерь. Использовали способ прессования растертого пека непосредственно в ячейке, изготовленной из эбонита. Нижним электродом служило металлическое дно ячейки, верхний электрод изготовлен из металла в виде цилиндра, который вставляется в ячейку и сжимает образец во время прессования. При достижении необходимого давления измеряется тангенс диэлектрических потерь. Эксперименты показали, что значение тангенса диэлектрических потерь линейно растет с увеличением содержания  $\alpha_1$ -фракции, начиная с 4–5 % (рис. 4.6).

Рентгеноструктурный метод и метод измерения тангенса диэлектрических потерь отличаются экспрессностью и экологичностью.

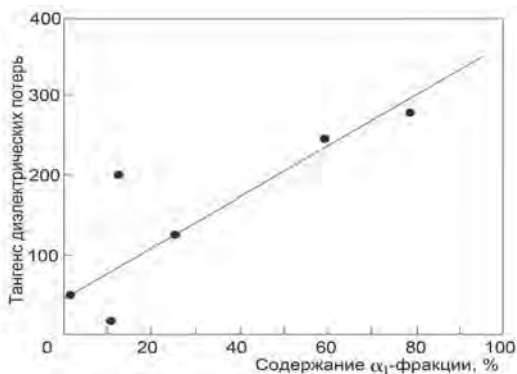


Рис. 4.6. Взаимосвязь тангенса диэлектрических потерь с содержанием  $\alpha_1$ -фракции в анизотропных пеках

Исключается необходимость выделения  $\alpha_1$ - и  $\alpha_2$ -фракций с использованием большого количества токсичных растворителей.

Метод измерения тангенса диэлектрических потерь был использован также при изучении промышленных нефтяных коксов различной структуры (см. табл. 3.8), в частности, для определения анизотропии диэлектрических свойств.

Данный метод основан на способности частиц кокса, взвешенных в диэлектрической жидкости, ориентироваться под воздействием переменного электрического поля высокой напряженности. Анизотропность диэлектрических свойств, нефтяных коксов определяют по отношению тангенса диэлектрических потерь смеси после ориентирования частиц кокса в электрическом поле ( $\text{tg}\delta_2$ ) к тангенсу диэлектрических потерь смеси при хаотическом расположении частиц ( $\text{tg}\delta_1$ ) [63].

Электросопротивление сырых нефтяных коксов чрезвычайно велико:  $1,2 \cdot 10^8$  Ом/см, поэтому они ведут себя в электрическом поле подобно диэлектрикам. При помещении их в поле они поляризуются. Все положительные ионы в кристаллитах кокса под воздействием поля сдвигаются по оси а их кристаллической решетки в направлении напряженности поля, а все отрицательные ионы – в противоположном направлении. Кристаллиты приобретают при этом определенный дипольный момент. Дипольный момент частицы кокса, создающий усилия, стремящиеся повернуть ее в направлении поля,



определяется векторной суммой дипольных моментов всех входящих в частицу кристаллитов. Поэтому, чем выше направленная ориентация коксов, тем лучше ориентируются его частицы в электрическом поле.

Для проведения анализов изготовлена установка, позволяющая производить обработку образца в переменном электрическом поле высокой напряженности и измерять его диэлектрические свойства.

В качестве жидкости для приготовления смеси нами выбрано обладающее хорошими диэлектрическими свойствами трансформаторное масло. Достаточная вязкость трансформаторного масла в условиях анализа и хорошая лиофильность углеродных материалов по отношению к нему позволяют частицам кокса необходимое для проведения анализа время находиться во взвешенном состоянии.

Для определения анизотропии диэлектрических свойств коксов берут навески коксового порошка и диэлектрической жидкости в отношении 1 : 25 – 1 : 100, помещают в измерительную ячейку и тщательно перемешивают с помощью ультразвукового диспергатора УЗДН-1. Закрытую металлической крышкой ячейку помещают между контактами установки и определяют вначале электроемкость и тангенс диэлектрических потерь  $\text{tg}\delta_1$  смеси без ориентации частиц кокса. С помощью переключателя устанавливают режим обработки смеси электрическим полем и в этих условиях определяют электроемкость  $\text{tg}\delta_2$ . После ориентации частиц путем обработки в электрическом поле 1–10 кВ/см определяют электроемкость и  $\text{tg}\delta_1$  ячейки с образцом. По отношению  $\text{tg}\delta_2/\text{tg}\delta_1$  определяют анизотропность диэлектрических свойств коксов.

Из исследованных нефтяных коксов наибольшей анизотропией диэлектрических свойств (1,40–1,56) обладают игольчатые коксы. Наименьшая анизотропия у кубового кокса марки КНПС – 1,07, несколько выше (1,20–1,22) – у кокса КНПС замедленного коксования и рядового кокса Ферганского НПЗ. Анизотропия диэлектрических свойств других рядовых коксов равна 1,25–1,35.

Данные об анизотропии диэлектрических свойств образцов рядового кокса, отобранных с разных участков реактора замедленного коксования, свидетельствуют о значительной неоднородности кокса. Наименьшей анизотропией диэлектрических свойств обладают образцы кокса, отобранные с верха и с пристеночной зоны реактора (1,20–1,25) (рис. 4.7, 4.8). Анизотропия диэлектрических свойств образцов,

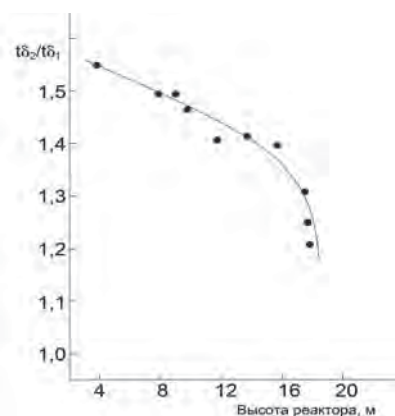


Рис. 4.7. Изменение анизотропии диэлектрических свойств рядового кокса по высоте реактора замедленного коксования

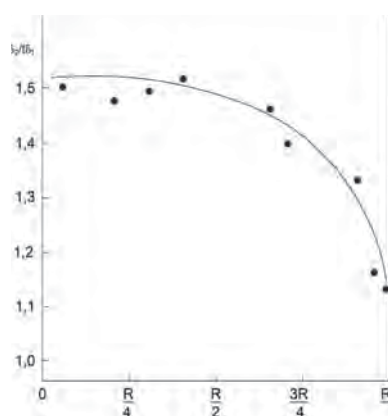


Рис. 4.8. Изменение анизотропии диэлектрических свойств рядового кокса в радиальном сечении реактора замедленного коксования

отобранных на высоте от 3 до 12 м, равна 1,42–1,58 (рис. 4.7). Эти различия, видимо, связаны с особенностями гидродинамических и температурных условий в реакторе замедленного коксования.

Аналогичные данные получены также при изучении направленной ориентации кристаллитов этих образцов. Показатель текстуры образцов, отобранных с центральной зоны реактора замедленного коксования, по данным рентгеноструктурного метода на 25–30 % выше, чем у образцов с верхней зоны реактора и пристеночного кокса.

Одним из достоинств оценки качества коксов по анизотропии их диэлектрических свойств является возможность изучения исходных, т.е. непрокаленных коксов. Анизотропия диэлектрических свойств взаимосвязана с направленной ориентацией кристаллитов и характеризует расположение кристаллитов кокса в его частицах.

Разработаны методики определения содержания  $\alpha$ -фракции, суммы  $(\alpha+\alpha_1)$ -фракции и  $\alpha_1$ -фракции в пеках. Методики экспрессны, при их выполнении не требуется использование токсичных растворителей, которые в большом количестве необходимы при определении содержания  $\alpha$ - и  $\alpha_1$ -фракций по ГОСТ 7817-73.

Показана возможность использования при исследовании коксов такой характеристики, как тангенс диэлектрических потерь.

---

---

## 5. РЕНТГЕНОГРАФИЯ В ИССЛЕДОВАНИИ КОКСОВ, УГЛЕГРАФИТОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

Рентгеноструктурный метод широко используется при исследовании коксов, углеграфитовых материалов, углерод-металлических композиций (УМК). В данном разделе приведены результаты исследований некоторых свойств и фазовых превращений углерод-металлических композиций, термообработанных при высоких температурах [64], ускоренная методика определения качества коксов, а также методики определения серы и металлов рентгенофлуоресцентным методом.

### 5.1. Исследование некоторых свойств и фазовых состояний углерод-металлических композиций, термообработанных при высоких температурах

В качестве объектов исследования были выбраны углерод-металлические композиции, полученные карбонизацией смолы пиролиза с порошком никель-марганцевого сплава, и коксы из той же смолы.

Образцы кокса и УМК подвергли термообработке в печи Таммана при температурах 1300–2150 °С в течение 1 ч. Термообработанные образцы были проанализированы.

Сопоставление данных по действительной плотности кокса и УМК (рис. 5.1) свидетельствует о том, что с ростом температуры выше 1700 °С, видимо, происходит испарение никель-марганцевого сплава из УМК, что ведет к изменению соотношения углеродной и металлической фаз. Удельное электросопротивление УМК существенно ниже, чем у кокса (рис. 5.1). Это связано с сохранением металлической фазы УМК, а также протеканием каталитической графитации углерода в присутствии металлов.

Структурные изменения в УМК были рассмотрены на основе результатов рентгеноструктурного анализа. Съемки образцов проводили

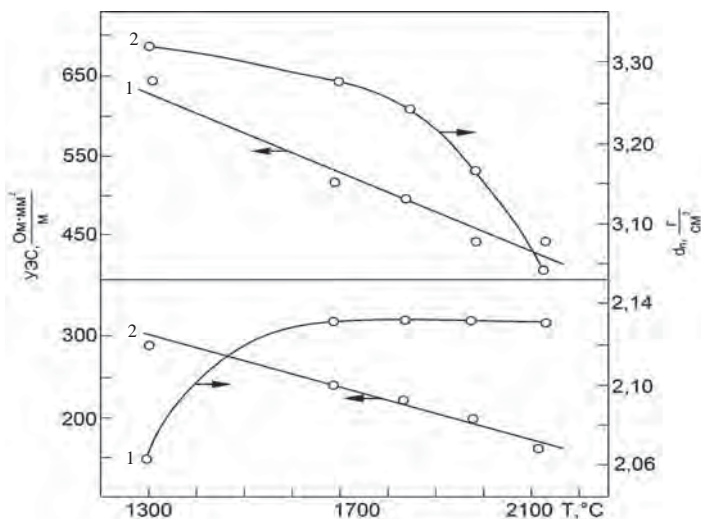


Рис. 5.1. Влияние температуры на удельное электросопротивление и действительную плотность кокса (1) и углерод-металлической композиции (2)

на дифрактометрах ДРОН-0,5 и ДРОН-3,0 с использованием  $\text{CuK}\alpha$ -излучения, отфильтрованного никелевым фильтром.

Рентгенограммы УМК приведены на рис. 5.2 и 5.3. Для сопоставления получены рентгенограммы образцов искусственного алмаза. Из рассмотрения рентгенограмм видно, что уже при температуре 1300 °С в УМК появляется в заметном количестве фаза графита. Изменение интенсивностей дифракционных отражений (002) и (004) показывает, что с увеличением температуры обработки количество графитированной фазы возрастает. Увеличивается также соотношение интенсивностей отражения (002) гетерогенно графитированной и гомогенно графитированной фаз углерода. Кроме указанных отражений, на рентгенограммах УМК, термообработанных выше 1700 °С, имеются отражения (100), (101), (102), (110), (112) и (006), характерные для структуры совершенного графита.

На рентгенограммах образцов наряду с графитовыми имеется ещё ряд дифракционных отражений. Идентификация этих отражений путем сопоставления с дифракционными отражениями никеля, марганца ( $\alpha$ - и  $\beta$ -модификаций), карбидов никеля и марганца, дан-

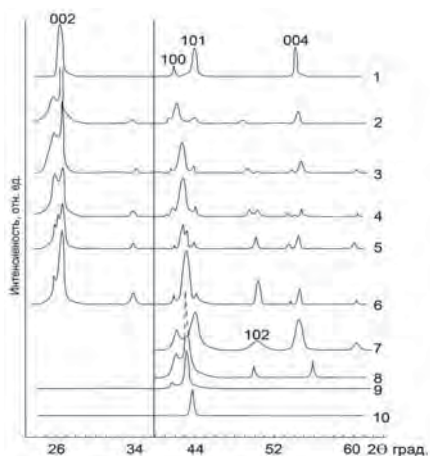


Рис. 5.2. Профили рентгеновских дифракционных максимумов образцов: 1 – графит [1]; 2 – УМК (1300 °С); 3 – УМК (1700 °С); 4 – УМК (1850 °С); 5 – УМК (2000 °С); 6 – УМК (2150 °С); 7 – графит из смолы пиролиза [2]; 8,9 – искусственный алмаз; 10 – природный алмаз [1]

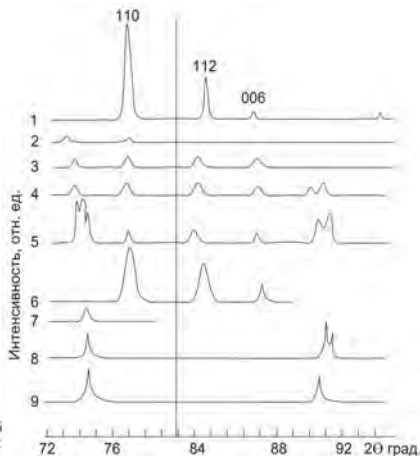


Рис. 5.3. Профили рентгеновских дифракционных максимумов образцов: 1 – графит [1]; 2 – УМК (1700 °С); 3 – УМК (1850 °С); 4 – УМК (2000 °С); 5 – УМК (2150 °С); 6 – графит из смолы пиролиза [2]; 7,8 – искусственный алмаз; 9 – природный алмаз [1]

ные о которых взяты из банка данных ASTM, позволяет говорить о наличии в термообработанных УМК карбидов типа  $Ni_3C$  и  $(MnC_{1,06})_{10H}$  (рис. 5.4).

После термообработки при 1700 °С в УМК зарождается фаза, положение и соотношение интенсивностей дифракционных отражений которой близки к линии  $\delta$ -фазы [65, 66]. При повышении температуры термообработки межплоскостные расстояния этой фазы убывают и при 2150 °С принимают значения 0,207; 0,127 и 0,108 нм, приближаясь к линиям алмаза [67].

Интересно изменение структурных параметров  $\delta$ -фазы с межплоскостными расстояниями, равными 0,180–0,184 нм, присутствие которой в углеродсодержащих системах ранее было обнаружено лишь при обработке под давлением. Интенсивность дифракционного отражения  $\delta$ -фазы с  $d = 0,180$ –0,184 нм, возникающей при термообработке УМК уже при 1300 °С, при температуре 1700 °С убывает

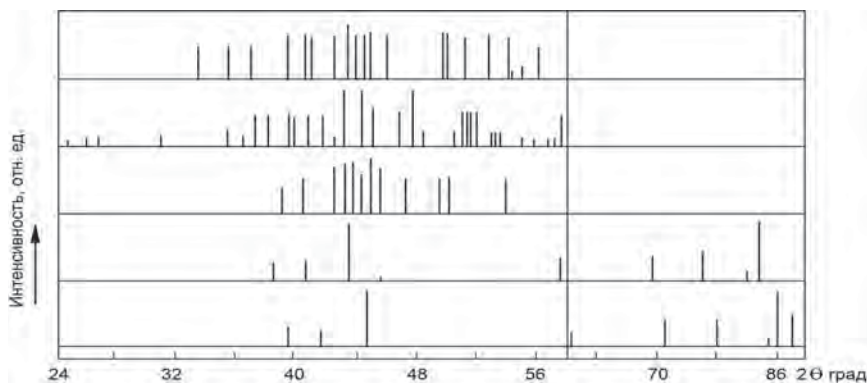


Рис. 5.4. Рентгеновские интенсивности карбидов никеля и марганца

с одновременным зарождением и ростом интенсивности дифракционного отражения с  $d = 0,180$  нм. При температуре  $1850^\circ\text{C}$  дифракционная линия с  $d = 0,184$  нм исчезает, а интенсивность линии с  $d = 0,180$  нм продолжает расти и при дальнейшей термообработке.

Изучение свойств УМК в интервале температур  $1300\text{--}2150^\circ\text{C}$  и характера их изменений позволяет сделать следующие выводы.

С ростом температуры в УМК происходит изменение соотношения углеродной и металлической фаз.

В результате воздействия высоких температур в УМК, кроме графитовой фазы, происходит образование:

- а) карбидов никеля и марганца типа  $\text{Ni}_3\text{C}$  и  $(\text{MnC}_{1,06})_{10}\text{H}$ ;
- б)  $\delta$ -фазы, дифракционные линии которой при повышении температуры смещаются, приближаясь к линиям алмаза.

## 5.2. Метод ускоренного определения качества нефтяных коксов

Для характеристики тонкой структуры нефтяных коксов в рентгенографии обычно используются такие величины, как межплоскостное расстояние, размеры кристаллитов по оси  $a$  и  $c$ , степень графитации, кристаллизации.

Межплоскостное расстояние  $d_{002}$  является показателем изменения структуры при проведении различных процессов. Величина межплоскостного расстояния определяется по уравнению Вульфа–Брегга:

$$2d \cdot \sin\theta = n\lambda,$$

где  $\theta$  – угол дифракции, определяемый из геометрии съемки;  
 $\lambda$  – длина волны используемого рентгеновского излучения.

С использованием  $d_{002}$  для прокаленных коксов можно вычислить объем закрытых пор ( $V_3$ ), микропор ( $V_{\text{м.пор}}$ ) и рентгеновскую плотность [68]:

$$V_3 + V_{\text{м.пор}} = \frac{1}{d_n} - \frac{1}{d_p} \text{ (см}^3 \text{ / г)},$$

где  $d_n$  – действительная плотность;  
 $d_p$  – рентгеновская плотность,  $\frac{7,627}{d_{002}}$ .

Размеры кристаллитов по оси  $a$  и  $c$  – области когерентного рассеяния рентгеновских лучей – оказывают существенное влияние на свойства коксов. По размерам кристаллитов судят о процессах карбонизации, кристаллизации, графитации. Определение размеров кристаллитов основано на изучении ширины и формы дифракционных отражений. Размер кристаллитов определяется по формуле Се-лякова–Шерера:

$$\beta = \frac{A\lambda}{L \cdot \cos\theta},$$

где  $\beta$  – ширина дифракционной линий на половине высоты;  
 $A$  – постоянная, зависящая от формы частиц;  
 $\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения;  
 $L$  – средний линейный размер кристаллитов;  
 $\theta$  – угол дифракции.

При анализе коксов рентгеноструктурным методом необходимо объективное и воспроизводимое определение на дифрактограмме таких параметров, как угловое положение максимума используемого отражения, его полуширина и интенсивность. Правильность определения этих величин зависит от многих факторов, среди которых степень

и способы измельчения образца играют не последнюю роль. Недостаточное измельчение приводит к систематическим ошибкам в определении интенсивности отражений, слишком жесткое измельчение приводит к искажению структуры и даже аморфизации материала [69].

На значительном числе коксов различной структуры нами проведены исследования по выбору оптимальных условий подготовки образцов для аналитических целей. Сопоставлялись растирание коксов с различным усилием, «сухим» способом и при смачивании спиртом, влияние размеров частиц растертого кокса (табл. 5.1, 5.2). Оптимальными выбраны следующие условия подготовки коксов: растирание ручным способом в агатовой ступке, постоянное смачивание кокса спиртом при растирании, для растирания берется исходная фракция до 25 мм, отсеивание после растирания и использование для анализа узкой фракции 0,125–0,09 мм [70].

Таблица 5.1

**Влияние фракционного состава пробы кокса  
на рентгеноструктурные характеристики**

Коксы			Фракция, мм	Угол дифракции, $2\theta$	Полуши- рина от- ражения 002
Завод- производ- итель	Структура	Температу- ра термооб- работки, °С			
КНПЗ	игольчатая	1300	0,16–0,125	25°36'	2°3'
			0,125–0,09	25°35'	2°3'
			0,09–0,06	25°30'	2°6'
КНПЗ	рядовая	1300	0,16–0,125	25°27'	1°54'
			0,125–0,09	25°27'	1°54'
			0,09–0,06	25°24'	2°
КНПЗ	игольчатая	1800	0,16–0,125	25°48'	55'
			0,125–0,09	25°47'	55'
			0,09–0,06	25°42'	60'
КНПЗ	рядовая	1800	0,16–0,125	25°44'	1°2'
			0,125–0,09	25°44'	1°8'
			0,09–0,06	25°41'	1°12'



**Влияние способа растирания пробы кокса  
на рентгеноструктурные характеристики\***

Образец кокса			Способ растирания**	Угол дифракции, $2\theta$	Полуширина, $\beta$	Интенсивность линии I, см
Завод-производитель	Структура	Температура термообработки, °С				
ВНПЗ	изотропная	1300	1	25°26'	2°36>	14,4
			2	25°18'	2°42'	5,2
КНПЗ, 1975 г.	игольчатая	1300	1	25°34>	2° 12>	11,2
			2	25°24'	2° 18>	5,8
КНПЗ, 1979 г.	игольчатая	1300	1	25°36>	2°0>	13,6
			2	25°24'	2°6'	6,0
ПНПК	рядовая	1500	1	25°56>	1°37>	20,4
			2	25°5Г'	1°48'	16,0

\* для получения дифрактограмм использовался образец кокса фракцией 0,125–0,09 мм;

\*\* 1 – в ступке; 2 – на вибромельнице.

Объективность полученных данных зависит также от способа препарирования образца. Для стандартизации условий препарирования нами применен специальный вибратор. Стандартная кювета глубиной 1 мм помещается в углубление вибратора, диаметр которого соизмерим с диаметром кюветы. Предварительно дно кюветы смазывается вазелином. Проба насыпается скальпелем в кювету и встряхивается в вибраторе в течение 2 мин (условия заполнения кюветы подобраны изменением напряжения, подаваемого на вибратор). Затем избыток кокса снимается шероховатым стеклом и поверхность образца в кювете смачивается этиловым спиртом. В дальнейшем при всех проводимых исследованиях подготовка коксов проводилась описанным способом.

Кроме обычных рентгеноструктурных характеристик ( $d_{002}$ ,  $L_c$ ,  $\Lambda_a$ ), по отражению (002) возможно определение величины, которую мы назвали степенью упорядоченности, за которую принимается отношение интенсивности отражения (002) к его полуширине. Основывается это на том, что интенсивность отражения (002) характеризует кристалличность кокса, или количественное содержание

углерода в кристаллитах, а полуширина отражения – величину и распределение кристаллитов по размерам, внутреннюю межслоевую упорядоченность.

Изучение интенсивности (002), его полуширины на большом числе дифрактограмм коксов разной структуры показало, что наблюдается зависимость отношения интенсивности к полуширине от типа структуры кокса, сырья коксования и температуры прокаливания. Выявлено, что это отношение является наиболее чувствительной величиной к изменению структуры кокса [71].

Методика определения степени упорядоченности включает в себя следующие операции. Растирание кокса и выделение фракции 0,125–0,09 мм, добавление внутреннего стандарта (углекислый литий) в количестве 20 %, перемешивание в течение 30–40 мин при постоянном смачивании этиловым спиртом, съемка образца дифрактограммы и измерение на дифрактограмме интенсивности и полуширины отражения (002).

Степень упорядоченности определяется по формуле:

$$K = \frac{I_k \cdot \beta_s}{I_s \cdot \beta_k}$$

где  $I_k$  – интенсивность отражения (002) для кокса;

$I_s$  – интенсивность линии эталона;

$\beta_k$  – полуширина отражения (002);

$\beta_s$  – полуширина линии эталона.

Использование линии внутреннего стандарта способствует корреляции инструментальных и временных погрешностей и позволяет сопоставлять коксы, дифрактограммы которых получены в разное время.

Степень упорядоченности определена для ряда коксов стандартной прокалики (1300 °С, 2 ч), полученных из разного сырья на промышленных и пилотной установках замедленного коксования. Из данных табл. 5.3 следует, что для исследованных коксов игольчатой структуры величина степени упорядоченности структуры составляет 3,0–3,9, для рядовых 2,2–2,8, для изотропных – 2,0. Коксы, полученные на пилотной установке, характеризуются меньшим значением степени упорядоченности. Вероятно, на эту величину оказывает влияние не только состав сырья и структура сырого кокса, но и технология получения кокса.

Таблица 5.3

**Степень упорядоченности структуры коксов с промышленных установок замедленного коксования, прокаленных в стандартных условиях**

Коксы		Рентгеноструктурные характеристики			
Завод-производитель	Структура	$d_{002}, \text{Å}$	$L_c, \text{Å}$	Степень упорядоченности структуры	Микроструктура, баллы
Красноводский НПЗ	рядовая	3,462	36,0	2,8	4,5
Ферганский НПЗ	рядовая	3,482	33,0	2,4	4,2
Волгоградский НПЗ (КНПС)	изотропная	3,487	34,0	2,0	3,8
Фирма «Коноко»	игольчатая	3,462	44,0	3,9	5,9
Красноводский НПЗ 1972 г.	игольчатая	3,480	36,0	3,8	5,7
1975 г.		3,489	37,0	3,3	5,2
1977 г.		3,489	37,0	3,7	5,5
1979 г.		3,480	36,0	3,0	4,8

Выявлена значительная зависимость величины степени упорядоченности от температуры термообработки, причем для разных типов структур имеются свои зависимости [71]. При температурах 1400–1500 °С величина степени упорядоченности для игольчатых коксов почти в 3 раза выше, чем для изотропных.

Зависимости степени упорядоченности от температуры прокаливания кокса близки к линейным и не имеют области неопределенности [72]. Поэтому эта характеристика может использоваться для определения степени прокаленности кокса, для оценки процесса термообработки коксов даже в заводских условиях. Предварительно определив зависимость степени упорядоченности структуры конкретного кокса от температуры термообработки, можно контролировать процесс его термообработки.

Установлена взаимосвязь между величиной степени упорядоченности структуры с микроструктурой кокса в баллах, определяемой по ГОСТ 26132-84. Метод оценки микроструктуры в баллах длительный и трудоемкий, с возможной субъективностью, невозпроизводимостью.

Рентгеноструктурный метод отличается экспрессностью, объективностью, простотой и может эффективно использоваться для оценки структуры коксов. Изучение большого числа коксов разной структуры показало наличие значительной зависимости степени упорядоченности от структуры кокса и технологии получения. Эта характеристика может быть использована для быстрой оценки эксплуатационной пригодности кокса.

Физические свойства углеродных анизотропных материалов, в том числе и коксов, обусловлены гексагональной слоистой структурой. Свойства кристаллов графита в направлении осей а и с имеют резкое различие. Например, коэффициент термического расширения в направлении оси с в десятки раз больше, чем в направлении оси а. Электропроводность вдоль слоев в сотни раз больше, чем перпендикулярно им. Наряду с особенностями кристаллической структуры анизотропия свойств обусловлена также технологическим процес-

Таблица 5.4

**Степень анизотропности промышленных коксов,  
прокаленных в стандартных условиях**

Кокс		Интенсивность отражений		Степень анизотропности (отношение интенсивностей 004 и 10)	Степень упорядоченности	Оценка микро-структуры, баллы
Завод-производитель	Структура	004	10			
Красноводский НПЗ 1972 г. 1979 г. 1980 г.	игольчатая	12,0 8,4 8,0	8,0 7,6 6,6	1,5 1,1 1,2	3,8 3,0 3,2	5,7 4,8 5,1
Фирма «Коноко», прокаленный	игольчатая	8,3	5,0	1,7	3,9	5,9
Пермнефтеоргсинтез	рядовая	3,0	4,5	0,7	2,5	4,2
Ферганский НПЗ	рядовая	3,5	5,0	0,7	2,4	4,2
Московский опытный завод (КНПС)	изотропная	4,0	9,2	0,44	1,8	—
Волгоградский НПЗ (КНПС-ЗК)	изотропная	4,0	8,6	0,47	2,0	3,8

сом формирования углеродных материалов и используемым сырьем. Рентгеновские исследования свидетельствуют, что в процессе коксования молекулы ароматических соединений ориентируются гексагональными плоскостями параллельно ячеистым стенкам пор кокса.

На основе детального изучения дифрактограмм большого числа коксов различной структуры и степени прокаленности найдены закономерности в изменении отношения интенсивностей линий (004) и (10) от температуры термообработки и типа структуры кокса. Отношение интенсивностей линий (004) и (10) названо нами степенью анизотропности структуры кокса. Чем более анизотропен кокс, тем выше отношение интенсивностей линий (табл. 5.4).

Используя обе характеристики (степень упорядоченности и степень анизотропности), можно быстро оценить качество получаемого кокса.

Имеется корреляционная связь между степенью анизотропности и оценкой микроструктуры в баллах [71]. Данные исследований показывают, что отношение интенсивностей линий (004) и (10) характеризует степень анизотропности структуры (табл. 5.4) и может быть использовано при оценке качества и типа структуры коксов. Метод оценки объективен и не требует больших затрат времени.

### **5.3. Рентгенофлуоресцентный метод определения серы и металлов в нефтяных коксах**

Сера в нефтяных коксах является одним из наиболее нежелательных гетероэлементов. Для производителей повышенное содержание серы нежелательно из-за низкой цены таких коксов, для потребителей – использование сернистых коксов создает серьезные проблемы по качеству продукции, а также экологическим последствиям их применения. Необходимы жесткий контроль содержания серы, высокая точность методов определения и их оперативность.

Существующие методы не в полной мере удовлетворяют этим требованиям. Ускоренный метод (ГОСТ 1437-75), заключающийся в сжигании нефтепродукта при 950 °С в струе воздуха и улавливании образующихся сернистого и серного ангидридов раствором перекиси водорода с серной кислотой, дает заниженные значения серы. Достаточно точный метод «Эшка» (ГОСТ 8606-93), используемый во

всем мире как арбитражный, длителен и трудоемок при выполнении анализов. Суть метода в том, что анализируемый кокс вместе со смесью Эшка выдерживается около 2 ч при 800 °С. Сера при этом преобразуется в сульфаты, которые затем экстрагируются раствором соляной кислоты, осаждаются хлоридом бария и определяются гравиметрическим способом.

Авторами для определения серы в нефтяных коксах разработан рентгенофлуоресцентный метод с использованием волнодисперсионного анализатора серы АСВ-1 производства ОАО НПП «Буревестник» г. Санкт-Петербург [73]. Принцип действия анализатора основан на измерении интегральной интенсивности флуоресцентного излучения серы, которая пропорциональна концентрации серы. Анализатор предназначен для определения массовой доли серы от 0,002 до 5,0 % в бензинах, дизельных топливах, нефти и ее дистиллятах, нефтяных остатках, маслах. В порошковых материалах, таких как коксы, с использованием метода рентгеновской флуоресценции сера ранее не определялась.

При разработке метода определения серы в коксах проведены исследования по подбору фракционного состава кокса, подготовке пробы к анализу, исключении матричных эффектов, созданию постоянной плотности излучающего объема как в пробах, так и в градуировочных образцах. Для исключения влияния фракционного состава и матричных эффектов коксы растираются в агатовой ступке, отбирается фракция < 0,1 мм, затем проба разбавляется спектрально чистым графитовым порошком. Градуировочные образцы готовятся введением особо чистой элементарной серы в спектрально-чистый графитовый порошок. Перед проведением анализа разбавленные в 5 раз коксы и градуировочные образцы помещаются в кюветы и уплотняются при помощи специального вибратора. В табл. 5.5 приведены данные по определению серы тремя методами – ускоренным, методом «Эшка» и рентгенофлуоресцентным.

Разработанный метод позволяет определять массовую долю серы в нефтяном коксе за 1 ч, что по времени сопоставимо с ускоренным методом по ГОСТ 1437-75. Результаты анализов совпадают с данными арбитражного метода «Эшка» по ГОСТ 8606-93.

С использованием рентгенофлуоресцентного спектрометра БРА-135 производства НПП «Буревестник» с программным комплексом «КЭДА» разработан метод определения металлов в коксах.

Данные определения серы различными методами

Образцы коков	Содержание серы, %		
	ГОСТ 1437-75	ГОСТ 8606-93	Рентгенофлуоресцентный
1	0,68	0,81	0,79
2	0,64	0,80	0,80
3	0,59	0,75	0,77
4	1,59	1,78	1,80
5	0,71	0,98	1,05
6	0,49	0,54	0,52
7	2,11	3,21	3,20

Подготовка образцов к анализу аналогична подготовке образцов при определении серы, описанной выше. Градуировочные образцы готовятся введением окислов соответствующих металлов в спектрально чистый графитовый порошок. Образцы разбавляются спектрально чистым графитовым порошком в пять раз. По данной методике определяются металлы и в других нефтепродуктах (нефтях, фракциях нефти, остатках) после озеления с графитовым порошком. Результаты анализов сравнивались с результатами аттестованной атомно-эмиссионной спектральной методики (табл. 5.6).

Для подтверждения правильности получаемых результатов в коксы с известным содержанием металлов были введены аттестованные смеси с различным содержанием металлов. Результаты имеют хорошую сходимость с ожидаемым значением (табл. 5.7). Методика аттестована, свидетельство об аттестации методики № 222.0326/01.00258/2015.

С использованием рентгеноструктурного и рентгенофлуоресцентного методов разработаны методики, позволяющие оценивать качество коксов – их структуру и содержание микроэлементов.

Используя обе характеристики (степень упорядоченности и степень анизотропности), можно быстро оценивать качество получаемых коксов для оценки их эксплуатационной пригодности.

Таблица 5.6

**Данные определения металлов рентгенофлуоресцентным (1)  
и атомно-эмиссионным (2) методами**

Продукт	Образцы	Содержание металлов, мг/кг											
		V		Ni		Fe		Ca		Cu		Cr	
		1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
Коксы	1	250	235	140	129	200	190	300	289	8	10	50	45
	2	230	240	130	132	100	110	120	119	15	10	98	90
	3	330	300	168	170	330	300	150	138	5	8	69	70
	4	695	700	340	310	230	250	115	100	10	9	129	130
Газойль	1	0,20	0,24	0,19	0,20	1,1	0,85	1,7	1,4	0	0,02	20	20
Нефть	2	0,30	0,30	0,18	0,20	2,0	1,6	3,0	2,5	0,03	0,02	0,18	0,18
Турбинное масло	3	0,15	0,20	0,21	0,30	1,2	0,8	1,4	1,1	0,01	0,03	0,20	0,20

Таблица 5.7

**Результаты, полученные после введения аттестованной смеси  
в образцы коксов**

Образцы	Результат	Содержание металлов, мг/кг									
		V	Ni	Fe	Co	Cr	Mo	Cu	Zn	Ca	
1	ожидаемый	108,1	103,8	208,6	74,1	73,3	34,9	34,7	137,0	283,0	
	полученный	116,5	110,5	219,3	79,6	80,2	37,8	34,2	144,0	303,0	
2	ожидаемый	141,5	137,2	275,2	107,4	106,6	51,6	51,3	203,8	416,0	
	полученный	147,6	141,7	278,5	113,3	113,7	54,7	54,5	218,0	440,0	
3	ожидаемый	174,8	170,5	341,9	140,8	139,2	68,3	68,0	270,4	549,7	
	полученный	170,3	160,2	345,0	145,2	140,8	64,5	70,7	265,0	575,0	

Методика рентгенофлуоресцентного определения металлов универсальна. С ее помощью с высокой чувствительностью можно определять металлы в любых нефтепродуктах.

Методика рентгенофлуоресцентного определения серы может с успехом заменить арбитражный метод «Эшка».



---

---

## **6. РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ Al-Co-Mo КАТАЛИЗАТОРОВ И МОДИФИЦИРОВАННОЙ ОКИСИ АЛЮМИНИЯ**

Для гидрообессеривания остаточных видов сырья все шире применяются катализаторы с широкопористой основой, модифицированной различными способами. Имеющиеся в литературе сведения о структуре и фазовом составе относятся к промышленному Al-Co-Mo катализатору.

Для гидрообессеривания гудронов, деасфальтизированных процессом «Добен», разработан специальный Al-Co-Mo катализатор на основе окиси алюминия, модифицированной водяным паром при определенных температуре и времени. Исследована зависимость активности, поровой структуры и механической прочности специального катализатора от содержания активных компонентов и условий приготовления окиси алюминия [73–77]. Кроме этих характеристик, большой интерес для объяснения активности и правильного подбора состава катализаторов представляет кристаллическая структура и фазовый состав этих катализаторов.

Имеющиеся в литературе сведения по составу промышленного катализатора и различных композиций из окислов Co, Mo, и Al противоречивы, о структуре катализатора имеется очень мало сведений. Кроме того, структурных исследований по катализаторам на основе модифицированной широкопористой окиси алюминия не имеется. Авторы попытались с помощью рентгеноструктурного метода с применением специальных приемов изучить структурные характеристики и фазовый состав окиси алюминия, модифицированной в различных условиях, и катализаторов на этой основе с различным содержанием активных компонентов.

### **6.1. Структура окиси алюминия**

Активная окись алюминия получается преимущественно термической дегидратацией различных гидроксидов, из которых наиболее

часто встречаются гиббсит, байерит, нордстрандит, бемит и диаспор. Свойства и структура получаемой окиси алюминия тесно связаны со структурой и морфологией исходных гидроокисей [78, 79].

При термическом разложении гидроокисей алюминия образуется ряд полиморфных фаз окислов алюминия. Относительно количества модификаций и их строения нет единого взгляда. Низкотемпературные окиси алюминия получаются при температурах, не превышающих 600 °С (так называемая  $\gamma$ -группа окисей). Высокотемпературные окиси алюминия (почти безводные) получаются при температурах от 900 до 1200 °С.

$\gamma$ -окись алюминия имеет структуру дефектной шпинели с постоянной решетки  $a = 7,9\text{Å}$ . В элементарной ячейке 32 иона кислорода образуют плотнейшую кубическую упаковку, а  $21\frac{1}{3}$  ионов алюминия распределены по 24 междоузлиям (из них 16 октаэдрических и 8 тетраэдрических). С повышением температуры в пустотах плотнейшей кубической решетки, образованной анионами кислорода, происходит перераспределение катионов алюминия.

В температурном интервале 900–1200 °С образуется  $\theta$ -окись алюминия.  $\theta$ -фаза имеет гексагональную структуру с параметрами  $a=8,4\text{Å}$ ,  $b=13,65\text{Å}$ . В ячейке содержится 18 молекул  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . При температуре 1200 °С образуется  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , имеющая ромбическую элементарную ячейку с параметрами  $a=5,118\text{Å}$ ,  $\beta=55^\circ 17'$ .

В работе [80] исследован фазовый состав окиси алюминия, полученной термообработкой бемита и байерита при температурах 130, 200, 250, 300, 400, 500, 750, 900 °С. Показано, что при переходе  $\gamma$ -окиси алюминия в  $\theta$ -фазу изменения интенсивности не происходит и делается вывод, что между  $\gamma$ - и  $\theta$ - фазами не существует смесей, а происходит эволюционное изменение кристаллической решетки вплоть до образования  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

В основе всех структур окислов алюминия лежит одна и та же кубическая плотнейшая упаковка ионов кислорода, а ионы алюминия распределяются в двух типах пустот: тетраэдрической и октаэдрической. Причем в  $\gamma$ -окиси алюминия не достигнуто положение устойчивого равновесия, катионы расположены как в октаэдрических, так и в тетраэдрических пустотах. С повышением температуры происходит медленная диффузия ионов алюминия через каркас ионов кислорода, в результате чего они занимают энергетически более выгодное положение.

Многообразие низкотемпературных форм окиси алюминия объясняется различным распределением катионов алюминия по пустотам кубической плотнейшей упаковки анионов кислорода.

## **6.2. Структура Al-Co-Mo катализаторов**

Структура и фазовый состав Al-Co-Mo катализаторов изучался многими исследователями, но остается много неясного и противоречивого в их строении и природе каталитического действия.

Из литературных данных следует, что рентгеноструктурное исследование промышленного Al-Co-Mo катализатора затруднительно, так как на дифрактограммах появляются только широкие размытые отражения от основы.

Вследствие больших затруднений для прямого рентгеноструктурного изучения промышленного Al-Co-Mo катализатора многие авторы предварительно исследуют модельные двух- и трехкомпонентные смеси из окислов Co, Mo, Al и на основании этих исследований делают какие-то предположения о структуре и фазовом составе промышленного катализатора.

В работе [80] были изучены модельные бинарные и трехкомпонентные  $Al_2O_3 - CoO - MoO_3$  системы. В образце с мольным соотношением  $Al_2O_3 : CoO = 1 : 1$ , прокаленном при  $600^\circ C$ , рентгенографически обнаруживаются фазы  $Co_3O_4$  и  $\gamma-Al_2O_3$ . При температуре прокаливания выше  $800^\circ C$  появляются полосы  $575$  и  $670\text{ см}^{-1}$ , характерные для  $Co_3O_4$ . Алюминат кобальта в данном образце не обнаружен. При изучении смеси с мольным соотношением  $Al_2O_3 : MoO_3 = 1 : 1$  обнаружено, что образование фазы  $Al_2(MoO_4)_3$  начинается при  $250^\circ C$  и происходит достаточно полное взаимодействие окисей Al и Mo с образованием  $Al_2(MoO_4)_3$ . Полосы, характерные для  $MoO_3$ , в ИК-спектрах не обнаруживаются, а имеются полосы, относящиеся к валентным колебаниям ( $MoO_4$ ). На рентгенограммах трехкомпонентных систем  $Al_2O_3 : CoO : MoO_3 = 1 : 1 : 1$  и  $Al_2O_3 : CoO : MoO_3 = 2 : 1 : 1$  отчетливо проявляются линии, характерные для  $CoMoO_4$ ,  $Al_2(MoO_4)_3$  и  $\gamma-Al_2O_3$ . Присутствие чистых окислов Co и Mo в данных образцах не обнаружено. В ИК-спектрах также наблюдаются полосы поглощения  $960, 925, 670, 475$  и  $425\text{ см}^{-1}$ , характерные для молибдатов Co и Al.

На основании изучения этих систем делается вывод, что промышленный катализатор состоит в основном из 3 компонентов:  $\text{CoMoO}_4$ ,  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$  и  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Трудность выявления этих фаз объясняется большим содержанием  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , из-за чего катализатор делается высокодисперсным и рентгеноаморфным.

С помощью спектров диффузного отражения исследованы катализаторы, приготовленные пропиткой  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  водным раствором молибдата аммония [81]. После пропитки образцы высушены при  $105^\circ\text{C}$  и прокалены при  $450\text{--}500^\circ\text{C}$  для разложения соли молибдена. Выявлено, что Mo на носителе  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  присутствует в тетраэдрической координации при низких концентрациях и в октаэдрической при высокой концентрации. Делается вывод, что образуется химическое соединение с алюминием, каким быть может  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ . Изучение ИК-спектров и рентгенограмм систем с соотношением  $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{MoO}_3 = 20 : 28; 30 : 70; 50 : 50$  (масс. %) показало, что между исходными окислами  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{MoO}_3$  при их прокаливании при  $600^\circ\text{C}$  происходит химическое взаимодействие с образованием молибдата алюминия.

Изучение систем  $\text{Mo-Al}_2\text{O}_3$ ;  $\text{Co-Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Co-Mo-Al}_2\text{O}_3$  с помощью спектров диффузного отражения привело к предположению, что при нанесении Mo на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  на поверхности окиси алюминия образуется поверхностный молибдат алюминия [82], который рентгенографически не может быть обнаружен вследствие малой концентрации. При высокой концентрации Mo на поверхности  $\text{Al}_2\text{O}_3$  образуется октаэдрически координированный Mo (VI) с более низкой энергией переноса заряда, совпадающей с энергией переноса заряда для чистой  $\text{MoO}_3$ . Чистая окись Mo обнаружена и рентгенографически. Для системы  $\text{CoO}$  на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  получен спектр, соответствующий образованию химического соединения кобальта с окисью алюминия –  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ , в котором Co находится в тетраэдрическом окружении. При совместном нанесении Co и  $\text{MoO}_3$  в низких концентрациях на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  образуются структуры, характерные для взаимодействия индивидуальных окислов с носителем, т.е. в основном тетраэдрические структуры.

Из сравнения электронных и инфракрасных спектров свежего промышленного катализатора и модельных соединений (окислы кобальта, молибдат кобальта, алюминаты кобальта и молибдена) исследователи делают вывод [83], что катализатор содержит Co и Mo в те-

тетраэдрической координации ионами кислорода, но не исключено, что октаэдрический Co также может присутствовать. Mo присутствует, вероятно, как Mo (VI) в тетраэдрической координации ионами кислорода. Присутствие в катализаторе таких соединений, как CoO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Co<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> не подтверждено.

Попытка совместного изучения химического состояния и дисперсности активного компонента в алюмомолибденовых катализаторах в связи с их активностью сделана в работе [84]. Образцы готовили из промышленной активной окиси алюминия марки А-I, предварительно прокаленной при температуре 700 °С в токе сухого воздуха. В образцах с концентрацией MoO<sub>3</sub> до 20% рентгенографически обнаружены только линии γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Линии молибдата алюминия обнаруживаются только у образца с концентрацией MoO<sub>3</sub> 28%. У механической смеси окислов Mo и Al после прокаливания также наблюдаются линии молибдата алюминия. Предполагают, что для малых концентраций окиси Mo характерна высокая дисперсность частиц, что препятствует их наблюдению. На дериватограммах образцов эндотермический эффект при 940 °С, обусловленный плавлением молибдата алюминия, характерен для всех образцов, содержание MoO<sub>3</sub> в которых превышает 4% [85, 86]. В процессе приготовления алюмомолибденовых катализаторов после прокаливания выше 400–500 °С происходит образование фазы молибдата алюминия. Взаимодействие может быть неполным и тогда появляется окись молибдена. Полагают, что при концентрации MoO<sub>3</sub> меньше 28% на поверхности преобладает молибдат алюминия. Высказывается предположение, что окись Mo образует с окисью Al активную и неактивную части. Активная часть состоит из молибдата алюминия, который легко восстанавливается. А часть ионов его, возможно, диффундирует в глубинные слои решетки окиси алюминия и становится каталитически не активной. Замедление роста активности алюмомолибденового катализатора с ростом концентрации окиси молибдена, вероятно, связано с укрупнением частиц активной фазы.

Структурные и фазовые изменения окиси алюминия в присутствии окисей Co и Mo были исследованы с использованием термogravиметрического и рентгенографического методов [87–89]. Носитель – аморфная окись алюминия, была получена из нитрата алюминия прокаливанием при 550 °С и содержала γ- и η-фазы. При нагревании до 900° наблюдаются пики, относящиеся к δ и θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Размеры кристаллитов увеличиваются от  $42\text{\AA}$  при  $550\text{ }^\circ\text{C}$  до  $105\text{\AA}$  при  $900\text{ }^\circ\text{C}$ . Наличие окиси Мо вызывает более высокую кристалличность и большие размеры кристаллов для  $\theta$ - и  $\delta$ -фаз окиси.

Образцы, содержащие Со и Мо, менее кристалличны и размеры кристаллитов меньше, чем в образцах, содержащих только Мо. Вероятно, в присутствии Со кристаллизация замедляется. Такое влияние Со существенно даже в присутствии Мо. Образование  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  рентгенографически не подтверждено. Возможно, имеется взаимодействие между Со и носителем, природа которого не ясна.

Таким образом, по вопросу химического взаимодействия активного компонента с носителем нет единого мнения. Одни исследователи считают, что Со образует с окисью алюминия алюминат кобальта, который рентгенографически не обнаруживается вследствие рентгеноаморфности и малой концентрации, другие считают, что природа взаимодействия Со с окисью алюминия не ясна, что Со диффундирует каким-то образом в решетку окиси алюминия. По вопросу взаимодействия носителя с Мо также нет единого мнения. По Al-Co-Mo катализаторам, где носителем является модифицированная окись алюминия, в литературе нет данных.

Во всех исследованных системах носителем является прокаленная при  $550\text{--}600\text{ }^\circ\text{C}$  окись алюминия. Системы, где носителем является модифицированная окись алюминия, рентгенографически изучены мало.

### **6.3. Рентгеноструктурное исследование модифицированной окиси алюминия и Al-Co-Mo катализаторов на этой основе**

Авторами проведено исследование модифицированной окиси алюминия и Al-Co-Mo катализаторов на основе модифицированной окиси алюминия [90].

Окись алюминия модифицировалась водяным паром при различной температуре и времени. Образцы катализаторов готовились пропиткой модифицированной окиси алюминия растворами молибдата аммония, азотнокислого кобальта и прокалкой при  $630\text{ }^\circ\text{C}$ . Соотношение Со и Мо принято постоянным 1 : 3. Пропитка проводилась

Таблица 6.1

**Характеристика Al-Co-Mo катализаторов**

Образцы	Содержание активных металлов, %			Гидрообес-серивающая активность	Гидрирующая актив-ность	Условия модификации носителя
	MoO <sub>3</sub>	CoO	MoO <sub>3</sub> + CoO			
КГ-1	6,2	2,0	8,2	1,00	0,86	780 °С, 100% водяно-го пара, 12 ч
КГ-2	7,9	2,8	10,7	1,69	1,28	
КГ-3	8,9	3,2	12,1	1,72	1,39	
КГ-4	10,2	3,6	13,8	1,69	1,31	
КГ-5	12,7	4,2	16,9	1,25	1,06	
КГ-6	5,9	2,1	8,0	1,05	1,91	720 °С, 25% водяного пара, 18 ч
КГ-7	7,9	2,8	10,7	1,68	1,06	
КГ-8	8,8	3,2	12,0	1,77	1,66	
КГ-9	10,2	3,7	13,9	1,60	1,36	
КГ-10	12,4	4,5	16,9	1,23	1,17	

при атмосферном давлении в течение часа некоторым избытком растворов по отношению к объему пор носителя. Были получены 2 серии катализаторов на окиси алюминия, приготовленной двумя способами модификации. Характеристика катализаторов приведена в табл. 6.1.

Рентгенограммы на отражение снимались на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3,0. Образцы, растертые в агатовой ступке, уплотнялись в стандартную кварцевую кювету, которая укреплялась специальным кольцом в приставке ГП-4. При определении среднеквадратичных смещений атомов для учета тепловых колебаний атомов, вызывающих изменение интенсивности линий, образцы дополнительно снимались при температуре минус 150 °С с помощью низкотемпературной установки УРНТ-180. При исследовании кривых радиального распределения атомной плотности, позволяющих получить дополнительные сведения о характере расположения атомов в решетке, измерение рентгеновского излучения проводилось с применением дифференциальных фильтров. Время измерения сигнала в каждой точке составляло 4 с, шаг сканирования 10 мин. Юстировка аппаратуры перед каждой съемкой проводилась по отражению (200) NaCl, подмешанного в количестве 10% к  $\gamma$ -окиси алюминия. Размеры кристаллитов определялись

по методу четвертых моментов. Это вызвано тем, что ширина линии часто больше истинной в результате возникновения микронапряжений и формула Селякова–Шерера, обычно применяемая при определении размеров кристаллитов, может дать заниженные результаты. Метод четвертых моментов позволяет по профилю линии вычислить отдельно размеры кристаллитов и величину микронапряжений.

Межплоскостные расстояния рассчитывались по формуле Вульфа – Брэгга:

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta},$$

где  $\lambda$  – длина волны излучения;

$\theta$  – угол дифракции рентгеновских лучей.

Размер ячейки для кубической плотнейшей упаковки (а) определяли по формуле:

$$a = d \cdot \sqrt{h^2 + K^2 + l^2}$$

где  $h, K, l$  – индексы интерференции.

### **6.3.1. Методика определения микронапряжений и размеров кристаллитов**

Ширина линий, с помощью которой по формуле Селякова – Шерера определяется размер кристаллитов, часто оказывается больше истинной в результате возникновения микронапряжений II и III рода. Одной из причин возникновения микронапряжений может быть пластическая деформация решетки, включение посторонних атомов, плоскостное смещение атомов, изменение расстояний между слоями и т.д. Поэтому при существовании микронапряжений размеры кристаллитов могут быть рассчитаны некорректно.

Совместное определение размеров микронапряжений обычно проводится методом Фурье – анализа профиля двух дифракционных линий одной системы плоскостей. Предложен еще ряд методов, в которых разделение эффектов дисперсности и микронапряжений производится также с помощью двух линий [91, 92].



Но во многих случаях точному измерению на рентгенограмме доступна только одна линия данной системы плоскостей. Неприменимость метода Фурье для одной линии доказана [93]. Для таких объектов предложен метод четвертых моментов [94]. Метод заключается в вычислении моментов различного порядка по профилю линии и выделении моментов блочности и микронапряжения, т.к. функция физического уширения есть сверстка функций блочности и микронапряжений. Приемы расчетов приведены в работе [95].

На рентгенограммах окиси алюминия и катализаторов только одна линия с  $d=1,4\text{Å}$  достаточно симметрична и возможно ее точное измерение. Поэтому для определения размеров кристаллитов использованы данные работы [95].

Профили дифракционных линий образца разбивают на некоторое число интервалов и вычисляют моменты нулевого, первого, второго, третьего и четвертого порядков, т.е.  $M_0, M_1, M_2, M_3, M_4$  вычисляются по формуле:

$$M_n = \sum_{m=N_1}^{N_2} I(m)m^n,$$

где  $I(m)$  – интенсивность,  
 $n$  – порядок момента,  
 $m$  – номер интервала.

Размеры кристаллитов  $M_{cp}$  и величина микронапряжений  $\bar{\xi}^2$  для окиси алюминия, модифицированной в разных условиях (см. табл. 6.1.), приведены в табл. 6.2.

Таблица 6.2

**Изменение структуры катализатора с увеличением содержания активных компонентов\***

Образцы	$M, \text{Å}$	$\bar{\xi}_1^2, \text{Å}$	$\bar{\xi}_2^2, \text{Å}$	$\bar{U}_1^2, \text{Å}$	$\bar{U}_2^2, \text{Å}$
1	2	3	4	5	6
КГ-1	90	0,0117	0,0197	0,0096	0,0099
КГ-2	89	0,0116	0,0200	0,0100	0,0116
КГ-3	92	0,0120	0,0190	0,0120	0,0135
КГ-4	105	0,0120	0,0160	0,0160	0,0168
КГ-5	115	0,0094	0,0190	0,0160	0,0179

Окончание табл. 6.2

1	2	3	4	5	6
КГ-6	85	0,0117	0,0189	0,0069	0,0078
КГ-7	94	0,0118	0,0180	0,0110	0,0103
КГ-8	95	0,0120	0,0175	0,0142	0,0139
КГ-9	98	0,0117	0,0180	0,0156	0,0152
КГ-10	124	0,0095	0,0170	0,0160	0,0163

\* М – средний диаметр частиц;  $\bar{\xi}_1^2, \bar{\xi}_2^2$ , – микронапряжения, рассчитанные по профилю линий с  $d = 1,393\text{\AA}$  и  $d = 1,988\text{\AA}$  соответственно;  $\bar{U}_1^2, \bar{U}_2^2$ , – статические смещения атомов, рассчитанные по интенсивностям линий с  $d = 1,393\text{\AA}$  и  $d = 1,988\text{\AA}$  соответственно.

### 6.3.2. Метод радиального распределения атомной плотности

Трудность обычного рентгенографического исследования катализаторов заключается в том, что эти системы мало окристаллизованы, зачастую аморфны, дисперсны, отличаются многокомпонентностью и малым содержанием активных компонентов. Различные компоненты в процессе приготовления взаимодействуют между собой. На рентгенограммах катализаторов появляются лишь несколько размытых линий и диффузных гало, интерпретация которых сложна. Часто невозможна обработка таких рентгенограмм по площадям и профилям. Более тонким и гибким для таких систем является метод построения кривой радиального распределения атомной плотности (*ρ.ρ.а.*) по экспериментальным интенсивностям [96].

Сферически симметричная функция распределения атомной плотности  $\rho(r)$  определяет вероятность того, на каких расстояниях  $r$  и каким количеством атомов окружен любой атом, принятый за исходный. При направлении рентгеновского пучка на любое сферически симметричное скопление одноатомных молекул интенсивность рассеяния определяется выражением:

$$I(S) = N \left[ f^2(S) + 4\pi \int_0^{\infty} r_2 \rho(r) \frac{\sin rS}{rS} dr \right],$$

где вместо брэгговского угла используется выражение

$$S=4\pi \frac{\sin\theta}{\lambda},$$

где  $f(S)$  – атомный формфактор,  
 $\lambda$  – длина волны.

По дифракционной картине, пользуясь интегральной теоремой Фурье, можно определить функцию атомной плотности  $\rho(r)$  по формуле:

$$\rho(r)=4\pi r^2 \rho_0 + \frac{2r}{\pi} \int_0^\infty \left( \frac{I(S)}{f^2(S)} - 1 \right) \sin Sr \cdot dS,$$

где  $I(S)$  представляет собой экспериментально измеренную интенсивность, исправленную на фон, поляризацию, поглощение и приведенную к электронным единицам. Эта формула справедлива и для твердых тел с одинаковыми атомами.

Вывод формулы для расчета кривой радиального распределения атомной плотности основывается на ряде приближений – изотропность скопления атомов, однородность среды, близость атомных номеров в гетероатомной системе.

Многие реальные каталитические системы являются неоднородными, включают высокодисперсные компоненты, неравномерно распределенные в объеме, содержат атомы, сильно различающиеся по атомным номерам. В этих случаях количественные характеристики, полученные из кривых *p.p.a.*, рассчитанных по обычной формуле, будут содержать систематические ошибки. Расчет функции радиального распределения осложняется тем, что в рассеянии рентгеновских лучей участвуют атомы разного сорта. Так как их атомные амплитуды рассеяния различны и по-разному зависят от  $S$ , то прямое преобразование Фурье для интенсивности, как это делалось для простых систем, невозможно.

Приближенное решение проблемы найдено путем определения единичного формфактора [97]

$$f(S) = \frac{\sum n_a \cdot f_a(S)}{\sum n_a k_a}$$

где  $n_a$  – количество атомов сорта «а» в молекуле;

$k_a$  – усредненное эффективное количество электронов атома «а».

Обобщенная формула радиального распределения атомов имеет вид:

$$D(r) = 4\pi r^2 \left( \sum n_a k_a \right)^2 \frac{dL}{M} + \frac{2r}{\pi} \int_0^\infty S \left( \frac{\frac{I(S)}{N} - \sum n_a f_a(S)}{f_e^2(S)} \right) \sin Sr dS.$$

При проведении экспериментов измерения проводились на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3,0. Использовалось медное излучение с длиной волны  $1,54\text{\AA}$ , поэтому максимальное значение  $S$  составляло  $8,14\text{\AA}$ . Съемки проводились со стабилизированным напряжением  $35\text{ кВ}$  и стабилизированным анодным током  $10\text{ мА}$ . Интенсивности измеряли «по точкам» с угловым интервалом  $10\text{ мин}$ . Время измерения интенсивности в каждой точке составляло  $4\text{ с}$ . При наличии в качестве детектора сцинтилляционного счетчика селектором флюоресцентного излучения является амплитудный дискриминатор. В этом случае дальнейшее улучшение монохроматичности достигается применением дифференциальных фильтров. Так как в работе применялось медное излучение, в качестве дифференциальных фильтров использовались никелевый и кобальтовый фильтры, которые ставились непосредственно перед щелью счетчика. В начале измерялись интенсивности с никелевым фильтром, затем та же область при тех же условиях измерялась с кобальтовым фильтром. Кривые интенсивности получены в одинаковых условиях, поэтому, вычитая из кривой с Ni-фильтром, кривую с Co-фильтром, получаем кривую, отвечающую  $K\alpha$ -излучению, близкому по длине волны к  $1,54\text{\AA}$ .

Точная количественная интерпретация кривых *p.p.a.* возможна при знании модели предполагаемых структур, простоте рассматриваемых структур, наличии в системе тяжелого атома, отсутствии вакансий в структуре [33]. Но эти правила для сложных систем не выполняются, и точный количественный анализ кривых затруднен. Химический состав исследуемых катализаторов не известен, а также не известна модель предполагаемой структуры. Поэтому по кривым *p.p.a.* для наших систем не корректно вычислять такие количественные характеристики, как значения координационных чисел. Но качественная интерпретация максимумов кривой *p.p.a.* возможна. Кроме определения межатомных расстояний, измерялись площади максимумов и статические смещения атомов для разных межатомных расстояний. Статические смещения атомов определялись по формуле:

$$\Delta r^{-2} = \frac{0,18}{0,38} \left[ \left( \frac{Q}{H_k} \right)^2 - \left( \frac{3,71}{S} \right) \right],$$

где  $Q$  – площадь максимума;

$H_k$  – высота.

Для сравнения правильности всей последовательности расчетов были получены кривые *p.p.a.*  $\gamma$ -окиси алюминия и сравнены с литературными данными. Первый координационный пик по данным работы [98] для  $\alpha$ -окиси алюминия соответствует межатомному расстоянию 1,98Å, а площадь – 42,9 эл.ед. Межатомное расстояние первой сферы для  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> полученной из бемита, составляет 1,88Å, а площадь – 40,6Å. По нашим данным, межатомное расстояние для  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> составляет 1,96Å, площадь – 41 эл.ед., а для  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 1,88Å и 40 эл.ед. соответственно. Получена хорошая сходимость данных для первой координационной сферы. Остальные расстояния в цитируемой работе не приведены. Исследование Al-Co-Mo катализаторов с помощью метода *p.p.a.* в литературных источниках нами не встречено, поэтому нет возможности сравнения.

## 6.4. Обсуждение результатов исследования катализаторов рентгеноструктурным методом

### 6.4.1. Изучение структуры модифицированной окиси алюминия

Обычно основа для Al-Co-Mo катализаторов получается термообработкой гидроокиси алюминия, которая может находиться в виде бемита, гиббсита, диаспора и т.д. Изменение условий термообработки может привести к возникновению различных форм окиси алюминия, отличающихся своей структурой. При термообработке до 900 °C образуется структура  $\gamma$ -окиси алюминия с решеткой шпинели типа (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), т.е. имеющей плотнейшую кубическую упаковку ионов кислорода, в тетраэдрических и октаэдрических пустотах которой находятся атомы алюминия. Соотношение атомов алюминия, находящихся в пустотах разного типа, меняется в зависимости от условий термообработки. Более подробные данные

о различных формах окиси алюминия приведены выше в литературном обзоре.

Изучение рентгенограммы исходной гидроокиси алюминия показало, что она представляет собой псевдобемит. Известно, что на рентгенограмме псевдобемита появляются сильно уширенные линии, максимумы которых почти совпадают с положением наиболее интенсивных линий хорошо окристаллизованного бемита, но отражения (002) и (003) несколько смещены. По данным авторов, для исходной гидроокиси алюминия наблюдается, что линии сильно уширены, максимумы отражений смещены, размер кристаллитов составляет  $57\text{\AA}$ . Прокалка исходного бемита при  $550\text{ }^\circ\text{C}$  привела к образованию низкотемпературной  $\gamma$ -окиси алюминия, с размером кристаллитов  $66\text{\AA}$ , а при термообработке при температурах  $720\text{--}820\text{ }^\circ\text{C}$  произошел переход низкотемпературной  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  в высокотемпературную  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . В обоих случаях решетка шпинели несовершенная, но термообработка окиси алюминия при высоких температурах ( $720\text{--}820\text{ }^\circ\text{C}$ ) ведет к еще большей деформации решетки. Увеличение времени и температуры термообработки ведет к небольшим изменениям в размерах кристаллитов.

Из-за дисперсности и малой степени кристалличности наиболее отчетливо проявляются только две линии, что уменьшает информативность рентгенограмм. Для получения более полной информации необходимо принимать во внимание и профили этих линий. Известно, что отступление формы линии от гауссовской может указывать на наличие различных деформаций, поэтому по профилю линии, по его искаженности можно качественно судить об изменениях в структуре окиси алюминия при различных условиях получения. При этом нужно учитывать, что наличие дублетности линий (400) и (440) может указывать на тетрагональную деформацию решетки, а аномальная форма линий (узкая вершина и размытое основание) – на одномерное нарушение совмещения слоев [99].

В кристаллической высокотемпературной  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  линия с  $d = 1,393\text{\AA}$  в 2 раза интенсивнее, чем линия с  $d = 1,988\text{\AA}$ ; отношение интенсивностей этих линий равно 0,5. В исследованных авторами образцах отношение этих линий в зависимости от условий термопарообработки меняется. При термопарообработке в течение 12–18 ч отношение интенсивностей двух указанных выше линий становится равным 0,7. Температура не оказывает существенного влияния

на эту величину. Увеличение времени термopарообработки до 30 ч ведет к увеличению отношения интенсивностей. Оно становится равным 0,83 для 720 °С и 0,77 для 780 °С обработки. Из рассмотрения интенсивностей можно предположить, что с увеличением времени модификации дефектность структуры окиси алюминия увеличивается.

При рассмотрении профилей линий (рис. 6.1) заметно, что линия с  $d = 1,393 \text{ \AA}$  для 4 образца (а) имеет отличную от тех же линий других образцов форму – узкую заостренную вершину. Для образца 3 уже обе линии имеют пирамидальную форму. Это может свидетельствовать о том, что при термopарообработке при 780 °С с увеличением времени обработки дефектность решетки увеличивается.

Степень кристалличности с повышением температуры несколько растет. Об этом свидетельствует небольшой рост интенсивности

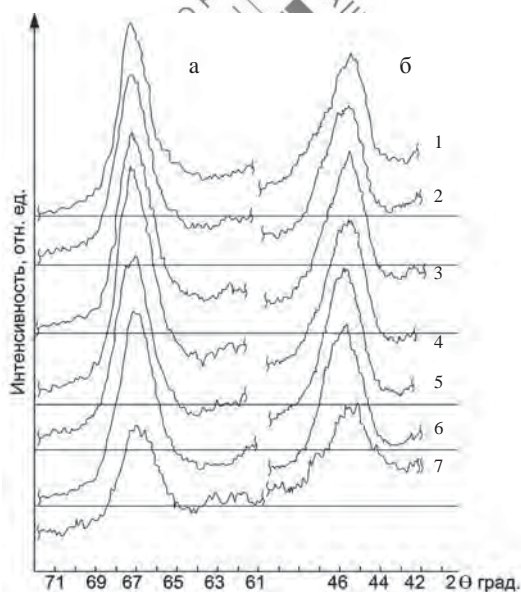


Рис. 6.1. Профили дифракционных линий окиси алюминия, модифицированной в разных условиях (1–6) и Al-Co-Mo катализатор (7): 1 – 820 °С, 25% в. п., 18 ч; 2 – 780 °С, 100% в. п., 12 ч; 3 – 780 °С, 25% в. п., 30 ч; 4 – 780 °С, 25% в. п., 18 ч; 5 – 720 °С, 25% в. п., 30 ч; 6 – 720 °С, 25% в. п., 18 ч; 7 – Al-Co-Mo катализатор; а – линия с межплоскостным расстоянием 1,393 Å; б – линия с межплоскостным расстоянием 1,988 Å

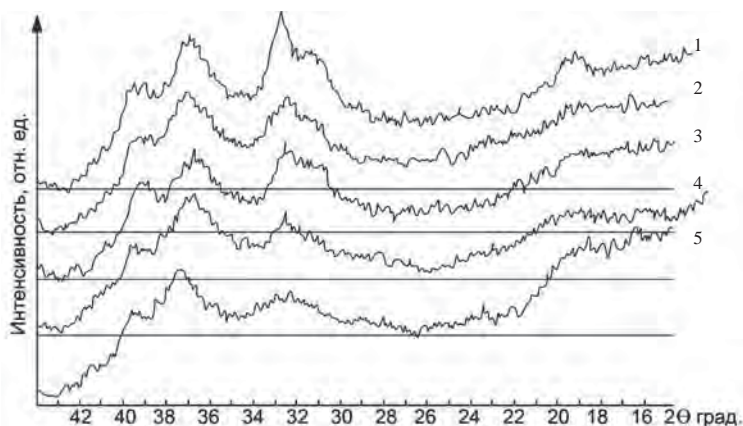


Рис. 6.2. Диффрактограммы окиси алюминия, модифицированной в разных условиях: 1 – 820 °С, 25% в. п., 18 ч; 2 – 780 °С, 100% в. п., 12 ч; 3 – 780 °С, 25% в. п., 30 ч; 4 – 720 °С, 25% в. п., 30 ч; 5 – 720 °С, 25% в. п., 18 ч

линий и зарождение новых линий в области углов 17–42 °С (рис. 6.2, кривые 3, 1, 5). С увеличением времени термopарообpоботки также наблюдается небольшой рост степени кристалличности (рис. 6.2, кривые 5, 4).

Изучение данных радиального распределения атомной плотности для образцов окиси алюминия, полученных при разных условиях модификации, показало, что по ним можно видеть изменения в решетке окиси алюминия при изменении условий модификации. Для сравнения были получены данные радиального распределения атомной плотности (*p.p.a.*) для  $\alpha$ -окиси алюминия, для которой известно, что все атомы алюминия в ячейке занимают октаэдрические позиции, а межатомные расстояния следующие: 1,96; 2,82; 3,7; 4,2; 5,0; 6,0 Å.

Из сравнения величин межатомных расстояний для  $\alpha$ -окиси алюминия и исследованных образцов можно сделать предположение, что в изученных образцах большая часть атомов алюминия находится в тетраэдрических пустотах, а октаэдрические позиции вакантны. Максимумы кривой *p.p.a.* для образцов окиси алюминия, приготовленной термopарообpоботкой при 720 °С в течение 18 ч,



несколько смещены и имеют значения: 1,9; 2,72; 3,56; 4,52; 5,58; 6,18 Å. Следовательно, по кривым *p.p.a.* можно уловить некоторые изменения в структуре, вызванные температурным и временным факторами.

#### **6.4.2. Изучение структуры Al-Co-Mo катализаторов**

Для приготовления катализаторов модифицированная окись алюминия пропитывалась растворами молибдата аммония, азотно-кислого кобальта и прокаливалась при 630 °С. Соотношение Co и Mo принималось постоянным 1 : 3, пропитка производилась при атмосферном давлении в течение часа некоторым избытком растворов по отношению к объему пор носителя. Были приготовлены 2 серии катализаторов на окиси алюминия, полученной двумя способами модификации. В обеих сериях содержание активных компонентов одинаково. Характеристики этих катализаторов приведены в табл. 6.1.

На рентгенограммах катализаторов в отличие от рентгенограммы окиси алюминия появляется большой фон во всей области дифракции (рис. 6.2). Увеличение фона может свидетельствовать либо об аморфности объекта, либо о возникновении в решетке образца различных микронапряжений, статических смещений атомов, вызванных взаимодействием активных компонентов с решеткой основы. По данным табл. 6.2 видно, что размер кристаллитов при увеличении содержания активных компонентов в окиси алюминия несколько растет. Следовательно, можно предположить, что фон не связан с дисперсностью образца. Межплоскостные расстояния и размеры ячейки решетки катализатора несколько меняются по сравнению с размерами ячейки окиси алюминия (табл. 6.3), меняется отношение интенсивностей двух наиболее интенсивных линий чистой  $\gamma$ -окиси алюминия к соответствующей линии окиси алюминия в образце катализатора, уменьшается общая интенсивность линий. Несовершенства структуры находят отражение на рентгенограмме в ослаблении интенсивности, появлении диффузного фона, изменении периода решетки. Можно предположить, что происходит какое-то взаимодействие либо ионов Co, либо ионов Mo с решеткой окиси алюминия, вследствие чего в решетке возникают микронапряжения.

Микронапряжения, вызывающие расширение линий на рентгенограммах, могут возникать при образовании твердого раствора внедрения, когда внедряющиеся атомы статически заполняют часть пустот решетки. Статические смещения атомов, вызывающие изменение интенсивности дифракционных линий, возникают также в результате образования твердых растворов замещения из-за различий в размерах атомов и химического взаимодействия между ними. Из данных табл. 6.2 видно, что величина микронапряжений, связанных с уширением линий, не увеличивается при введении в окись алюминия различных количеств активных компонентов. Поэтому можно предположить, что не происходит простого внедрения посторонних атомов в имеющиеся пустоты решетки окиси алюминия.

Таблица 6.3

**Размеры решетки и интенсивностей дифракционных линий катализаторов с содержанием активных компонентов\***

Образцы	$d_1, \text{Å}$	$a_1, \text{Å}$	$d_2, \text{Å}$	$a_2, \text{Å}$	$\frac{I_2}{I_1}$	$\frac{I_{\text{осн.}}}{I_{\text{обр.}}}$	$\frac{I_{2\text{осн.}}}{I_{2\text{обр.}}}$
$\text{Al}_2\text{O}_3$ , основа	1,987	7,948	1,393	7,880	1,75		
КГ-1	1,989	7,956	1,393	7,880	1,70	1,28	1,44
КГ-2	1,989	7,956	1,395	7,891	1,63	1,30	1,53
КГ-3	1,989	7,956	1,396	7,897	1,59	1,36	1,64
КГ-4	1,987	7,948	1,396	7,897	1,55	1,50	1,77
КГ-5	1,987	7,948	1,396	7,897	1,50	1,50	1,80
КГ-6	1,979	7,916	1,396	7,897	1,67	1,20	1,33
КГ-7	1,980	7,918	1,397	7,903	1,50	1,30	1,43
КГ-8	1,980	7,920	1,398	7,908	1,43	1,50	1,82
КГ-9	1,980	7,920	1,398	7,908	1,40		1,43
КГ-10	1,982	7,930	1,397	7,903	1,38	1,50	1,40

\*  $a_1$  и  $a_2$  – размеры ячеек, рассчитанные по 2 линиям  $d = 1,393\text{Å}$  и  $d = 1,988\text{Å}$  соответственно;  $\frac{I_2}{I_1}$  – отношение интенсивностей линии с  $d = 1,393\text{Å}$  к линии с  $d = 1,988\text{Å}$  для основы (окись алюминия);  $\frac{I_{\text{осн.}}}{I_{\text{обр.}}}$  – отношение интенсивностей линии с  $d = 1,989\text{Å}$  (основы) к соответствующей линии катализатора;  $\frac{I_{2\text{осн.}}}{I_{2\text{обр.}}}$  – отношение интенсивностей линии с  $d = 1,393\text{Å}$  (основы) к соответствующей линии катализатора;  $d_1, d_2$  – межплоскостные расстояния, Å.

Известно, что присутствие растворенного вещества всегда способствует локальному искажению структуры растворителя. Накопление растворенного вещества в растворителе ведет к постепенному изменению среднего значения периода решетки. Увеличение периода решетки происходит тогда, когда атом растворенного вещества заменяет атом меньшего размера или становится в свободный узел решетки. Если диаметры атомов двух металлов не отличаются более чем на 15%, то такие металлы имеют существенную растворимость друг в друге путем замещения.

При замещении различных атомов возникают искажения структуры, приводящие к ослаблению интенсивности рассеяния рентгеновских лучей. Ослабление интенсивности линий может быть вызвано также тепловыми колебаниями атомов. Среднеквадратичные значения смещений атомов за счет тепловых колебаний зависят только от температуры. Чтобы учесть доминирующее влияние тепловых колебаний атомов на интенсивность линий, некоторые образцы были сняты с помощью низкотемпературной приставки при температуре минус 150 °С. В таких условиях тепловые колебания атомов замедляются, а статические смещения атомов, вызванные искажениями решетки, остаются. Съемка образцов при разной температуре показала, что ослабление интенсивностей линий за счет тепловых колебаний атомов окиси алюминия (основы) и катализаторов происходит на одну и ту же величину, отношение интенсивностей линий, полученных при температуре минус 150°С, сохраняется таким же, как и при комнатной температуре. Следовательно, зная отношение интенсивностей линий окиси алюминия и образца катализатора в обычных условиях, можно определить величину статических смещений атомов. Среднеквадратичная величина статических смещений атомов  $\bar{U}^2$  определяется по формуле:

$$\bar{U} = \frac{\lambda^2}{16\pi^2 \sin^2 \theta} \ln \frac{I_{\text{эт}}}{I_{\text{обр}}}.$$

Значения  $\bar{U}^2$  приведены в табл. 6.2. Из данных двух серий катализаторов можно наблюдать рост величины  $\bar{U}^2$  с ростом концентрации активных компонентов. Характер изменения  $\bar{U}^2$  в зависимости от основы почти одинаков, отличаются лишь абсолютные величины  $\bar{U}^2$ . Для обоих основ характерно замедление роста статических смещений,

начиная с концентрации 12,0% активных компонентов. Вероятно, взаимодействие активного компонента с решеткой окиси алюминия или образование твердого раствора происходит до этой концентрации суммы активных компонентов.

Кроме изменения интенсивностей линии и появления диффузного фона, наблюдается изменение периода решетки, подсчитанное по двум линиям (табл. 6.3). Если у основы первой серии катализаторов размер ячейки по линии с  $d = 1,393\text{\AA}$  соответствует  $7,880\text{\AA}$ , то с ростом концентрации активных компонентов размер ячейки растет. Например, у образца 2 размер становится равным  $7,891\text{\AA}$ , а у образца 3 –  $7,897\text{\AA}$ . В дальнейшем рост ячейки прекращается. Вероятно, образование твердого раствора происходит до концентрации суммы компонентов, равной 12%. Оставшееся количество Со и Мо идет, возможно, на образование новой фазы, например молибдата алюминия. Для второй серии (образцы 7–10) наблюдается то же самое.

Реакционная способность кристаллов тем выше, чем больше энергия несовершенной решетки отличается от энергии нормальной решетки. Увеличение энергии решетки происходит в результате искажений, дислокаций, разного рода нарушений. Из табл. 6.1–6.3 видно, что изменение гидрообессеривающей и гидрирующей активности катализаторов (табл. 6.1) соответствует характеру изменения размеров решетки (табл. 6.3) и статических смещений атомов (табл. 6.2). Величина размера решетки и величина статических смещений наибольшие для катализаторов образца 3 и образца 8, где сумма металлов составляет 12%. Для этих катализаторов и величина активности наибольшая. Вероятно, изменение активности связано наряду с другими факторами с величиной дефектов, нарушениями в решетке, большей частью с наличием взаимодействия активных компонентов с решеткой окиси алюминия.

Изучение дисперсности катализаторов показало, что при определенном содержании Со и Мо (образец 5, образец 10) размеры кристаллитов растут (табл. 6.2). Некоторые же авторы считают, что, при совместном содержании Со и Мо, Со препятствует росту частиц. Вероятно, расчет размеров был произведен без разделения микронапряжений.

Рентгенограммы таких дисперсных систем как Al-Co-Mo катализаторы дают приближенную информацию о происходящих изменениях в структуре. Дополнительную информацию можно получить

с помощью кривых радиального распределения атомной плотности (рис. 6.3). Межатомные расстояния и значения статических смещений атомов из положений равновесия, полученные с помощью этих кривых, приведены в табл. 6.4, 6.5. Кроме кривых *p.p.a.* катализаторов, были получены кривые радиального распределения  $\alpha$ -оксида алюминия, в решетке которой катионы алюминия занимают только октаэдрические положения, а также катализаторов, приготовленных введением в основу либо только окиси молибдена, либо только окиси кобальта.

По данным табл. 6.4 видно, что межатомные расстояния в решетке окиси алюминия с введением добавок уменьшались по сравнению с чистой основой. Появились максимумы 4,2; 4,9; 5,7 Å, которых нет на кривых *p.p.a.* основы и  $\alpha$ -оксида алюминия.

Можно предположить, что часть ионов алюминия в катализаторах диффундирует из тетраэдрических пустот в октаэдрические, вследствие чего в тетраэдрических пустотах появляются дополнительные вакансии. С увеличением количества активных компонентов площади

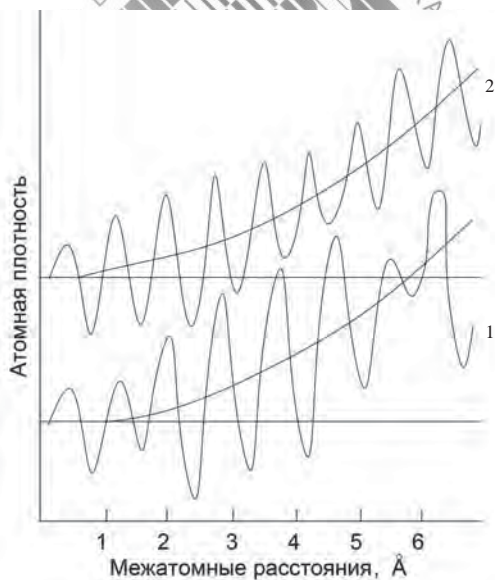


Рис. 6.3. Кривые радиального распределения атомной плотности: 1 – широкополосная окись алюминия; 2 – катализатор с содержанием суммы Co и Mo 12%

Таблица 6.4

**Межатомные расстояния в решетке катализаторов  
с различным содержанием активных компонентов (см. табл. 6.1)**

Образцы	Межатомные расстояния, Å						
	$r_1$	$r_2$	$r_3$	$r_4$	$r_5$	$r_6$	$r_7$
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , основа	1,90	2,78	3,65	4,58	5,48	6,20	
КГ-1	1,88	2,66	3,46	4,22	4,90	5,7	6,46
КГ-3	1,88	2,68	3,44	4,22	4,92	5,7	6,43
КГ-4	1,88	2,68	3,43	4,22	4,92	5,71	6,43
КГ-5	1,88	2,66	3,40	4,18	4,90	5,7	6,46
КГ-6	1,88	2,64	3,42	4,17	4,90	5,7	6,46
КГ-7	1,88	2,66	3,46	4,20	4,94	5,7	6,46
КГ-8	1,88	2,64	3,43	4,20	4,92	5,71	6,46
КГ-9	1,88	2,65	3,44	4,20	4,92	5,7	6,48
КГ-10	1,88	2,65	3,40	4,18	4,93	5,7	6,48

Таблица 6.5

**Статические смещения атомов  
с увеличением содержания активных компонентов**

Образцы	Площади в электронных единицах				Статические смещения атомов, Å			
	$\Pi_1$	$\Pi_2$	$\Pi_3$	$\Pi_4$	$\Delta\bar{r}_1^2$	$\Delta\bar{r}_2^2$	$\Delta\bar{r}_3^2$	$\Delta\bar{r}_4^2$
КГ-1	82	126	188	200	2,21	2,9	3,52	3,18
КГ-3	88	132	188	232	2,44	3,44	3,65	3,88
КГ-4	92	120	180	236	2,00	2,24	2,50	3,64
КГ-5	106	124	164	224	2,20	2,04	2,10	2,66
КГ-6	88	124	162	216	1,64	2,2	2,29	3,35
КГ-7	89	124	182	216	1,93	2,39	2,76	3,35
КГ-9	92	124	170	208	1,97	2,17	2,32	2,76
КГ-10	96	120	172	204	1,90	2,07	2,28	2,59

перечисленных максимумов несколько возрастают, а начиная с катализатора образца 4, остаются на одном уровне (табл. 6.5).

На кривых *p.p.a.* от двухкомпонентного с CoO<sub>3</sub> катализатора появляется максимум 6,48Å (рис.6.3, кривая 2). Возможно, максимум этот появляется от внедрения ионов кобальта в освободившиеся тетраэдри-

чесике вакансии; происходит как бы замещение ионами кобальта ионов алюминия, диффундирующих в октаэдрические пустоты.

На кривой *p.p.a.* двухкомпонентного катализатора, полученного введением в основу первой серии 16,55%  $\text{MoO}_3$ , имеется небольшой максимум с  $r = 4,22\text{\AA}$  и максимум с  $r = 6,34\text{\AA}$ . Вероятно, и в этом случае небольшое количество атомов алюминия диффундирует в октаэдрические пустоты, а освободившиеся тетраэдрические вакансии занимаются атомами молибдена.

Радиус атома Mo  $0,60\text{\AA}$ , а Co –  $0,74\text{\AA}$ . Поэтому вместо  $r = 6,48\text{\AA}$  появляется пик  $6,34\text{\AA}$ . Следовательно, можно предположить, что в решетке окиси алюминия в катализаторах Co и Mo находятся в тетраэдрическом окружении.

Статические смещения атомов, рассчитанные по площадям максимумов *p.p.a.*, имеют наибольшую величину для катализаторов образца 3 и образца 7, для них и величина активности наибольшая. Еще раз подтверждается связь активности с нарушениями в решетке катализатора, возникающими, вероятно, при взаимодействии активных компонентов с решеткой.

На дифрактограммах катализаторов дополнительные линии появляются только для образцов 3 и 7. Их, возможно, можно отнести к линиям окиси молибдена и молибдата.

В катализаторах с КГ-1 по КГ-3 на рентгенограммах имеются только линии окиси  $\gamma$ -алюминия, начиная с КГ-4 по КГ-10 появляются линии, которые можно отнести к линиям окиси молибдена и молибдата алюминия. Молибдат алюминия, возможно, образуется, начиная с концентрации Mo 12–15 % при совместном присутствии Co и Mo. Отсутствие линий молибдата алюминия до этой концентрации объясняется, по-видимому, не дисперсностью этой фазы, а тем, что часть Mo внедряется в решетку алюминия, а образовавшейся фазы не достаточно для обнаружения рентгеноструктурным методом. Кроме молибдата алюминия, на катализаторах КГ-4 и КГ-5 обнаруживается линия  $\text{MoO}_3$ . На рентгенограмме двухкомпонентной системы с 16,55 %  $\text{MoO}_3$  обнаруживаются линии молибдата алюминия и немного окиси молибдена. На рентгенограммах катализаторов нет линий, имеющих на рентгенограмме двухкомпонентной системы с содержанием Co – 5,46 %. Отсюда можно предположить, что ни алюмината кобальта, ни окиси кобальта в них нет, либо этих фаз так мало, что рентгенографически не обнаруживаются.

Изучение структуры катализаторов с разным содержанием активных компонентов показало наличие взаимодействия активных компонентов с решеткой окиси алюминия. Взаимодействие увеличивается до определенного содержания суммы активных компонентов (12 %). Для больших содержаний это взаимодействие, выражающееся в изменении периода решетки и величины статических смещений атомов, остается на одном уровне или уменьшается. Характер изменения активности совпадает с изменением дефектов решетки. Это дает возможность предположить, что активность катализаторов на модифицированной окиси алюминия в большей мере зависит от взаимодействия активных компонентов с решеткой окиси алюминия, от дефектов, микроискажений решетки. По данным кривых радиального распределения атомной плотности катализаторов сделано предположение о диффузии атомов алюминия из тетраэдрических пустот в октаэдрические.

### **6.5. Определение содержания металлов в Al-Co-Mo катализаторах**

Быстрое и надежное определение V и Ni, отлагающихся на Al-Co-Mo катализаторе при гидрообессеривании тяжелых остатков, представляет большой интерес. В литературе описана фотоколориметрическая методика определения этих металлов в отработанном катализаторе [100]. В основу методики взяты существующие методы определения этих металлов в рудах и горных породах. Полный анализ трех образцов с параллельным определением занимает пять рабочих дней.

Авторами разработана экспрессная рентгенофлуоресцентная методика определения V, Ni, Co, Mo в отработанных Al-Co-Mo катализаторах с использованием бескристального рентгенофлуоресцентного анализатора типа БРА.

При облучении вещества первичным излучением рентгеновской трубки в нем возбуждается вторичное флуоресцентное рентгеновское излучение. Величина флуоресценции связана с концентрацией элементов в образцах и условиями возбуждения флуоресценции. На интенсивность аналитических линий большое влияние оказыва-



ют матричные эффекты, основными из которых являются фазовый и гранулометрический состав, интенсивность фона, вторичное флуоресцентное излучение. Интенсивность матричного излучения может достигать в отдельных случаях до 40 % по сравнению с возбуждением от первичного излучения рентгеновской трубки. Влияние матричных эффектов учитывается различными способами. В более простом случае составляются графики зависимости коэффициента поглощения от атомного номера мешающих элементов. Влияние гранулометрического состава образца носит очень сложный характер и трудно поддается теоретическому учету [101–103]. На практике убирается измельчением до размеров зерен – 0,070 мм.

Описано много способов подготовки образцов к анализу (излучателей). Из порошков они чаще всего готовятся под большим давлением. Для прочности таблеток добавляют определенное количество связующего вещества. В работе [101] показано, что в случае достаточного измельчения влияние условий прессования таблеток уменьшается.

Для подготовки образцов нами выбран способ таблетирования. Гранулы катализатора растираются в агатовой ступке при постоянном увлажнении спиртом, перемешиваются с наполнителем и прессуются при давлении 3,5 г/см<sup>2</sup> в течение 3 мин.

В качестве наполнителя и связующего подобрана смесь борной кислоты и бромистого калия. Эта смесь используется также как разбавитель для сближения химического состава проб и эталонов, приготовленных введением окислов V, Co, Mo, Ni в окись алюминия.

Исследования показали большое влияние на результаты анализов использования излучателя из чистого наполнителя без определяемых элементов и наполнителя с введенными в определенной концентрации элементами. Выявлено, что учет фона должен производиться для каждого элемента с помощью собственного фонового излучателя, состоящего из наполнителя и элементов пробы, кроме определяемого элемента. Смесь борной кислоты и бромистого калия готовится в соотношении 2 : 1 соответственно.

При выбранных условиях проведения анализов получены близкие с фотоколориметрическим методом результаты (табл. 6.6). Результаты по Co и Mo проверены методом «введено-найдено» (табл. 6.7).

Таблица 6.6

**Результаты анализа отработанных катализаторов при разбавлении смесью борной кислоты и бромистого калия**

Пробы	Фотоколориметрический метод, %		Рентгенофлуоресцентный метод, %	
	V	Ni	V	Ni
1	5,24	2,52	5,40	2,3
2	11,09	6,21	10,80	6,4
3	9,64	5,14	9,80	5,32
4	7,86	3,89	7,90	3,80
5	4,34	2,12	4,48	2,20

Таблица 6.7

**Сравнительные результаты методом «введено-найдено»**

Пробы	Введено, %		Найдено, %	
	Mo	Co	Mo	Co
1	6,30	2,20	6,10	2,30
2	4,80	1,70	4,90	1,60
3	1,60	0,62	1,68	0,58
4	5,40	1,80	5,50	1,72

В результате исследований разработан в дополнение к структурному анализу рентгенофлуоресцентный метод определения V, Ni, Co, Mo в катализаторах. Подобраны условия подготовки пробы, проверено влияние фона и матричных эффектов. Проведено сравнение с данными химического метода, получена хорошая сходимость результатов.

## Литература

1. *Мильбурн Г.* Рентгеновская кристаллография. – М.: Мир, 1975. – 400 с.
2. *Бокий Г.Б.* Кристаллохимия. – М.: Наука, 1971. – 400 с.
3. *Скрышевский А.Ф.* Структурный анализ жидкостей. – М: Высшая школа, 1971. – 256 с.
4. *Черножуков Н.И., Вайншток В.В., Карпинин Б.Н.* К вопросу о субмикро-структуре твердых углеводородов в углеводородной среде // Известия высших учебных заведений. Нефть и газ. – 1962. – Ч.2. – № 11. – С. 53 – 57.
5. *Переверзев А.Н., Богданов Н.Ф., Роцин Р.Н.* Производство парафинов. – М.: Химия, 1973. – 224 с.
6. *Johnson J.F.* Phase transformation in commercial paraffin waxes // Ind Eng. Chem. –1954. –V. 46. – № 5. – P. 1046.
7. *Knottnerus and Krom.* Die Zusammensetzung von Wacks ans Bitumen, Bitumen Teere, asphalte, Peeke und Verwandte Stoffe. – 1967. – № 7. – S. 299–303.
8. *Руденский А.В.* Зависимость свойств битумов от содержания твердых парафинов // Труды СоюзДорНИИ. – М., 1968. – Вып. № 27. – С. 40–63.
9. *Hrapia H., Spur E.* Determination of paraffin content of petroleum bitumen // Chem. Techn., Lpz. –1964. –V. 16. – № 12. – P.730–738.
10. *Ахметова Р.С., Глоzman Е.П.* Производство масел и парафинов из сернистых нефтей // Труды БашНИИ НП. – М., 1971. – Вып. №1. – С. 135.
11. *Душанка Милатович, Ахмад Сами Ел. Vitar.* Методы определения содержания парафина в битумах и других остаточных продуктах // Nafta. – 1977. – № 7–8. – С. 470–481.
12. *Годун Б.А., Бодан А.Н., Дорош А.К., Прошко В.Я.* Экспрессный метод определения нормальных парафиновых углеводородов в битумах // Заводская лаборатория. – 1974. – № 10. – С. 1217.
13. *Сергиенко С.Р.* Высокомолекулярные соединения нефти. – М.: Химия, 1964. – 541 с.
14. *Биктимирова Т.Г., Александрова С.Л., Фрязинов В.В.* Рентгенофазовое определение твердых парафинов в битумах // Химия и технология топлив и масел. – 1983. – № 7. – С. 36–37.
15. *Гун Р.Б., Гуревич И.Л.* Производство нефтяных битумов. – М.: ГОСИНТИ, 1960. – 89 с.
16. *Биктимирова Т.Г., Хайрудинов И.Р., Теляшев Э.Г.* Рентгеноструктурный метод определения парафинов в нефтях и нефтепродуктах // Метрология

и стандартизация нефтегазовой отрасли: тезисы Всероссийской конференции. – СПб.: КипИНФО, 2011. – С. 78–80.

17. Сергиенко С.Р., Таимова Б.А., Талалаев Е.Н. Высокомолекулярные неуглеводородные соединения нефти. – М.: Наука, 1979. – 270 с.

18. Драгор Р. Физические методы в химии. – М., 1981. – 422 с.

19. Унгер Ф.Г. Инструментальные методы исследования нефтяных дисперсных систем и природа асфальтенов // Проблемы химии нефти. – Новосибирск: Наука, 1922. – С. 114–120.

20. Hirsch E., Altgelt K.H. Integral structural analysis. A method for the determination of average structural parameters of petroleum heavy ends // Anal. Chem. – 1970. – V. 42. – № 10. – P. 1330–1339.

21. Посадов И.А., Поконова Ю.В. Структура нефтяных асфальтенов: Учебное пособие. – Л., 1977. – 75 с.

22. Erdman S., Winder J. X-ray scattering intensities of coals treated with lithium in ethylenediamine // Fuel. – 1958. – V. 37. – P. 503.

23. Розенталь Д.А., Посадов И.А. и др. Методы определения и расчета структурных параметров фракций тяжелых нефтяных остатков. – Л.: Издательство ЛТЦ им. Ленсовета, 1981. – 84 с.

24. Посадов И.А., Трофимов В.Н., Поконова Ю.В., Проскуряков В.А. Электронно-микроскопическое исследование нефтяных асфальтенов // Журнал прикладной химии. – 1974. – Т. XLVII. – Вып. 2. – С. 2702.

25. Yen T.F., Erdman J.G., Polack S.S. Investigation of the structure of petroleum asphaltenes by x-ray diffraction // Anal. Chem. – 1961. – V. 33. – № 11. – P. 1587–1594.

26. Ruland W. Structure parameters determination of small aromatic systems in noncrystalline solids // Acta cryst. – 1959. – V. 12. – P. 679–687.

27. Eilers H.Y. The colloidal structure of the asphaltenes // J. Phys and colloid. Chem. – 1949. – V. 53. – P. 1195.

28. Королев Ю.М., Лобанова М.Ф., Юркевич И.А. Рентгенография компонентов нефтей. Асфальтены и смолы. Органическое вещество в современных и ископаемых осадках. – М.: МГУ, 1979. – С. 288.

29. Родионова К.Ф., Шишенина Е.П., Королев Ю.М. К изучению состава асфальтенов рассеянных битуминозных веществ // Геология нефти и газа. – 1963. – № 8. – С. 15.

30. Мельниченко В.М., Сладков А.М., Никулин Ю.Н. Строение полимерного углерода // Успехи химии. – 1982. – Т. 51, вып. 5. – С. 736–763.

31. Королев Ю.М., Америк Ю.Б. Рентгенографическое исследование нефтей и нефтяных компонентов // Нефтехимия. – 1993. – Т. 33. – № 4. – С. 352–358.

32. Унгер Ф.Г., Андреева Л.Н. Фундаментальные аспекты химии нефтей. Природа смол и асфальтенов. – Новосибирск: Наука, 1995. – 187 с.
33. Елисеев В.С., Нуманов И.У. Структура асфальтенов и смол юго-западного Таджикистана // Докл. АН Тадж. ССР. – 1986. – Т. 29. – № 2. – С. 106–108.
34. Борисова Л.С. Изучение асфальтенов нефтей западно-сибирской плиты методом рентгеноструктурного анализа // Сб. науч. тр. СНИИГИМС. – 1981. – № 288. – С. 71.
35. Махонин Г.М., Петров А.А. Исследование структуры асфальтенов методом рентгеновской дифрактометрии // Химия и технология топлив и масел. – 1975. – № 12. – С. 21–24.
36. Талалаев Е.И., Таимова Б.А., Сергиенко С.Р. Гель-проникающая хроматография в сочетании с ультрафиолетовым детектированием – эффективный метод исследования нефтяных асфальтенов // Изв. АН СССР. Сер. физ.-техн., хим. и геол. наук. – 1983. – № 1. – С. 67–71.
37. Лапик В.В., Кружинова Л.В. Сравнительное исследование свойств и структуры асфальтенов каменноугольного и нефтяного происхождения // Химия твердого топлива. – 1974. – № 4. – С. 54.
38. Касаточкин В.И., Золотаревская Э.Ю., Разумова Н.Л. Изменения тонкой структуры ископаемых углей на различных стадиях метаморфизма // ДАН СССР. – 1954. – Т.79. – № 2. – С. 315–318.
39. Хайрудинов И.Р., Биктимирова Т.Т. Изучение структуры асфальтенов, выделенных методом ступенчатой экстракции // Проблемы глубокой переработки остатков сернистых и высокосернистых нефтей и сернистых газовых конденсатов. – Уфа, 1984. – С. 101–102.
40. Сюняев З.И. Нефтяной углерод. – М.: Химия, 1980. – 272 с.
41. Серябряков А.Б., Бодан А.Н., Афанасьева Н.Н., Коваленко Л.А., Гурев А.А. Влияние структурно-реологических характеристик нефтяного сырья на процесс его окисления в битумы // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1985. – № 2. – С. 12–14.
42. Юдина Е.Е., Бам В.Я., Антошкин А.С. Регулирование свойств окисленного битума из высоковязкой нефти // Химия и технология топлив и масел. – 1987. – № 7. – С. 10–11.
43. Kim, Hyogun, Long R.B. Characterization of heavy residuum by a small angle x-ray scattering technique // Fundamentals. – 1979. – V. 18. – № 1. – P. 23–26.
44. Дорош А.К., Годун Б.А., Бодан А.Н. К вопросу применения малоуглового рассеяния рентгеновских лучей при изучении структуры битумов // Нефтепереработка и нефтехимия. – Киев: Наукова думка, 1978. – Вып.16. – С. 90–92.
45. Neumann H.J. Beitrag zur Kenntnis der Asphaltene und der Ezdöl-Harze // Erdöl un Kohle. – 1970. – № 8. – P. 496.

46. *Neumann H.J.* Untersuchungen über die Teilchengröße von asphaltenen // Erdöl un Kohle. – 1966. – № 19. – P. 729–732.
47. *Бодан А.Н.* Поликвазисферическая структура нефтяных битумов // Химия и технология топлив и масел. – 1982. – № 12. – С. 22–24.
48. *Скрипченко Г.Б., Ларина Е.К., Недошивин Ю.Н.* Применение физико-химических методов к исследованию углей и их превращений // Теория и практика подготовки и коксования углей. – М.: Металлургия, 1987. – № 7. – С. 59–66.
49. *Dicke J.P., Haller M.N., Yen T.F.* Macrostructures of the asphaltic fractions by various instrumental methods // Anal. Chem. – 1967. – V. 39. – № 14. – P. 1847–1852.
50. *Гинье А.* Рентгенография кристаллов. Теория и практика / пер. с франц. под ред. Н.В. Белова. – М.: Физматгиз, 1961. – 604 с.
51. *Кутьин Ю.А., Хайрудинов И.Р., Биктимирова Т.Г., Имашев У.Б.* Рациональные направления производства дорожных битумов // Башкирский химический журнал. – 1996. – Т. 3. – № 3. – С. 27–32.
52. *Шипков Н.Н., Островский В.С., Латина Н.А., Пузырева Е.Б.* Каменноугольные пеки в производстве искусственных графитов // Химия твердого топлива. – 1985. – № 6. – С. 127–132.
53. *Пащенко Л.Ф., Русиновская Н.Н.* Влияние  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$ -фракции на процесс низкотемпературной карбонизации каменноугольного пека // Кокс и химия. – 1980. – № 2. – С. 18–20.
54. *Федотов М.В., Касперский В.Г.* Влияние нерастворимых в хинолине веществ пека на формирование свойств углеродных материалов // Конструкционные материалы на основе графита: сб. науч. тр. – М.: Металлургия, 1975. – № 10. – С. 117–122.
55. *Сидоров О.Ф., Жданов В.С.* Свойства  $\alpha_1$ -фракции и ее компонент // Кокс и химия. – 1988. – № 6. – С. 30–34.
56. *Jäger H., Wagner M.* Interrelation between viscosity and electrical conductivity of pitches // Fuel. – 1987. – № 11. – P. 1554.
57. *Хайрудинов И.Р., Тихонов А.А., Таушев В.В., Теляшев Э.Г.* Современное состояние и перспективы развития термических процессов переработки нефтяного сырья. – Уфа: Изд-во ГУП ИНХП РБ, 2015. – 322 с.
58. *Yen T.F.* Structure of petroleum asphaltene and its significance // Energy sources. – 1974. – Vol. 7. – № 6. – P. 447–456.
59. *Привалов В.Е., Степаненко М.А.* Каменноугольный пек. – М.: Металлургия, 1981. – 208 с.
60. *Khim K., Marsh H., Broughton D.* Influence of primary Qi and particulate matter on pitch carbonizations // Fuel. – 1987. – V. 66. – № 11. – P. 1544–1551.

61. Marsh H., Lathan C.S., Gray E. The structure and behavior of Qi material in pitch // Carbon. – 1985. – V. 23. – № 5. – P. 555–570.

62. Кекин Н.А. Метод определения степени ароматичности пеков с применением рентгеноструктурного анализа и инфракрасной спектроскопии // Научные труды УХИН. – 1985. – Вып.4. – № 16. – С. 180–192.

63. Новоселов В.Ф., Вахитов Р.Р. Модернизация рентгеновского дифрактометра ДРОН–2,0 для исследования текстуры нефтяных коксов // Исследование состава и структуры нефтепродуктов: сб. науч. тр. БашНИИ НП. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1986. – С. 104–113.

64. Ахметов М.М., Хайрудинов И.Р., Вахитов Р.Р., Алексаев В.И. Термические превращения углерод-металлических композиций: сб. науч. тр. БашНИИ НП. – М., 1990. – Вып. 29. – С. 31–36.

65. Ганкевич Л.Т., Нагорный В.Г., Шипков Н.Н. Структурная связь выделений алмаза и металла-катализатора с исходным углеграфитовым материалом при каталитическом синтезе балласов // Алмазы и сверхтвердые материалы. – 1977. – № 5. – С. 1–3.

66. Целиков А.И., Ганкевич Л.Т., Зюзин В.Ю. Коалесценция алмазных частиц при старении метастабильной углеродсодержащей матрицы // Доклады АН СССР. – 1981. – Т. 256. – № 5. – С. 1193–1196.

67. Физические свойства алмаза. Справочник / под ред. Н.В. Новикова. Киев: Наукова думка, 1987. – 189 с.

68. Фиалков А.С. Формирование структуры и свойств углеграфитовых материалов. – М.: Metallurgia, 1965. – 228 с.

69. Хейкер Д.М., Зевин Л.С. Рентгеновская дифракция. – М.: Государственное издательство математической литературы, 1963. – 380 с.

70. Биктимирова Т.Г. Методика рентгеноструктурного исследования коксов // Исследование остаточных продуктов нефтепереработки: сб. науч. тр. БашНИИ НП. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1977. – Вып. XVI. – С. 114–116.

71. Биктимирова Т.Г., Вахитов Р.Р., Новоселов В.Ф. Комплекс рентгеноструктурных методов для оценки качества коксов // Исследование состава и структуры нефтепродуктов: сб. науч. тр. БашНИИ НП. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1986. – С. 75–83.

72. Биктимирова Т.Г., Ахметов М.М., Карпинская Н.Н., Седова О.А. К выбору оперативного метода оценки степени прокаленности коксов // Сернистые нефти и продукты их переработки: сб. науч. тр. ИПМХП АН РБ. – Уфа, 1994. – С. 142–149.

73. Берг Г.А., Эйгенсон А.С., Заитова А.Я. и др. Изучение влияния пористой структуры катализатора на гидрообессеривание деасфальтированного

гудрона // Гидрообессеривание остаточного нефтяного сырья: сб. науч. тр. БашНИИ НП. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1978. – С. 103.

74. Соколова В.И., Ярочкин В.Н., Берг Г.А. и др. Изучение активной поверхности алюмокобальтмолибденовых катализаторов // Там же. – С. 142.

75. Берг Г.А., Соколова В.И., Ярочкин В.Н. Влияние условий активации на активные свойства алюмокобальтмолибденового катализатора // Там же. – С. 158.

76. Заитова А.Я., Андриюшенко Т.П., Берг Г.А. и др. Влияние соотношения активных металлов на гидрообессеривающую активность широкопористого катализатора // Там же. – С.118.

77. Хабибуллин С.Г., Берг Г.А., Шмелев А.С. и др. Исследование закономерностей дезактивации катализаторов в процессе гидрообессеривания деасфальтированных вакуумных остатков // Там же. – С. 78.

78. Плясова Л.М., Кефели Л.М. О структуре окислов алюминия // Кинетика и катализ. – 1965. – Т. VI. – № 6. – С. 1080.

79. Brown I.N., Clark D., Elliott W. The thermal decomposition of the alumina-trihydrate, gibbsite // J. Chem. Soc. – 1953. – № 1. – P. 84–88.

80. Эльберт Э.И., Трясунов Б.Г. Исследование структуры и поверхности алюмокобальтмолибденового катализа // Кинетика и катализ. – 1973. – Т. XIV. – 1073 с.

81. Ерофеев В.И., Бурмистрова Н.В., Коваль Л.М. и др. Изучение фазового состава алюмокобальтмолибденового окисного катализатора гидроочистки // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1977. – № 5. – С. 9.

82. Ashley J.H., Mitchell P.C.H. Cobalt-molybdenum-alumina hydrodesulphurisation catalysts. Part I. A spectroscopic and magnetic study of the: fresh catalyst and model compounds // J. Chem. Soc. (A). – 1968. – № 11. – P. 2821.

83. Mitchell P.C.H., Trifiro F. J. Spectroscopic investigation of bismuth, molybdenum oxide catalysts // J. Cat. – 1974. – № 33. – P. 350.

84. Maxted E.B., Abi S.I. The role of supports in catalytic hydrogenation. Part I. Activation effects of various oxide carriers on palladium // J. Chem. Soc. – 1961. – № 9. – P. 4137.

85. Зайдман Н.М. О некоторых закономерностях формирования дисперсной структуры активного компонента на поверхности носителя // Кинетика и катализ. – 1972. – № 19. – С.1012.

86. Зайдман Н.М., Харламова Р.Н., Милова Л.П. О дисперсности активного компонента на поверхности носителя // Кинетика и катализ. – 1970. – № 11. – С. 803.

87. Крылов О.В., Марголис Л.Я. Изучение комплексообразования на смешанных окисных катализаторах // Кинетика и катализ. – 1970. – № 11. – С. 432.

88. Ashley J.H., Mitchell P.C.H. Cobalt-molybdenum-alumina hydrodesulphurisation catalysts. Part II. Incorporation of cobalt (II) and molybdenum (VI) into  $\gamma$ -alumina // J. Chem. Soc. – 1969. – № 18. – P. 2730.



89. *Леонтьев Е.Н., Лукьянович В.М.* Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел: сб. науч. тр. – М.: АН СССР, 1958. – С. 19.
90. *Биктимирова Т.Г., Соколова В.И., Заитова А.Я., Андриюшенко Т.П.* Рентгеноструктурное исследование катализаторов гидрообессеривания // Схема и процессы глубокой переработки нефтяных остатков. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1983. – С. 3–8.
91. *Хакимова Д.К., Назорный В.Г., Смольянинов А.А.* Итерационный метод расчета распределений в структурном анализе // Кристаллография. – 1973. – Т.18. – № 3. – С. 480–483.
92. *Уоррен Б.И.* Рентгенографическое изучение деформированных металлов // Успехи физики металлов. Т.5. – М.: Metallurgizdat, 1963. – С. 172–237.
93. *Стецев Я.И.* Определение координационных чисел и средних квадратичных смещений по кривым радиального распределения // Кристаллография. – 1973. – Т. 18. – № 3. – С. 484–486.
94. *Хоменко А. А., Касаточкин В.И.* О напряженном состоянии элементарных слоев пироуглерода в процессе графитизации // Химия твердого топлива. – 1970. – № 4. – С. 58–65.
95. *Коган А.С., Уникель А.П.* Метод моментов в рентгенографии // Заводская лаборатория. – 1980. – № 5. – С. 406–415.
96. *Лебедев В.В., Кирда В.С., Хренкова Т.М., Кричко И.Б.* Исследование изменений тонкой структуры диспергированных углей // Химия твердого топлива. – 1983. – № 5. – С. 134.
97. *Шишаков Н.А.* Основные понятия структурного анализа. – М.: АН СССР, 1961. – 364 с.
98. *Сновидов А.И., Коган А.С., Ковальский А.С.* Анализ тонкой структуры по форме одной дифракционной линии // Заводская лаборатория. – 1968. – № 9. – С. 1086.
99. *Китайгородский А.Н.* Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел. – М.: Техничко-теоретическая литература, 1952. – 586 с.
100. *Дубинина Г.Г., Берг Г.А.* Методика определения металлов в отработанном аллюмокобальтмолибденовом катализаторе // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1971. – № 11. – С. 38.
101. *Лосев Н.Ф.* Количественный рентгеноспектральный флуоресцентный анализ. – М.: Наука, 1969. – 336 с.
102. *Афонин В.П., Гуничева Т.Н.* Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ горных пород и минералов. – Новосибирск: Наука, 1977. – 260 с.
103. *Хиславский А.Г.* Рентгеноспектральные экспрессные методы анализа полимерных материалов. – Л.: Химия, 1976. – 152 с.

## Оглавление

Предисловие.....	3
<b>1. Рентгеноструктурный метод определения парафинов в нефтях и нефтепродуктах .....</b>	<b>5</b>
1.1. Некоторые представления о структуре n-парафинов .....	5
1.2. Рентгеноструктурный метод определения n-парафинов в дизельных топливах .....	9
1.3. Оценка качества n-парафинов в дизельных топливах .....	16
1.3.1. Степень упорядоченности n-парафинов.....	16
1.3.2. Температура застывания жидких парафинов.....	18
1.3.3. Температура застывания дизельных фракций.....	19
1.4. Определение парафинов в нефтях и фракциях нефти.....	20
1.5. Рентгеноструктурный метод определения твердых парафинов в битумах .....	21
1.5.1. Условия определения n-парафинов в битумах и остатках.....	24
1.6. Сравнительные анализы n-парафинов в битумах различными методами .....	29
<b>2. Исследование структуры дисперсных систем методом рентгеновской дифракции .....</b>	<b>32</b>
2.1. Изучение сырья коксования.....	36
2.2. Исследование асфальтенов .....	39
<b>3. Малоугловое рассеяние дисперсных систем. Размеры неоднородностей.....</b>	<b>49</b>
<b>4. Определение содержания <math>\alpha</math>- и <math>\alpha_1</math>-фракций в нефтяных пеках... 65</b>	<b>65</b>
<b>5. Рентгенография в исследовании коксов, углеграфитовых материалов .....</b>	<b>75</b>
5.1. Исследование некоторых свойств и фазовых состояний углерод-металлических композиций, термообработанных при высоких температурах.....	75

5.2. Метод ускоренного определения качества нефтяных коксов .....	78
5.3. Рентгенофлуоресцентный метод определения серы и металлов в нефтяных коксах .....	85
<b>6. Рентгеноструктурный анализ Al-Co-Mo катализаторов и модифицированной окиси алюминия .....</b>	<b>89</b>
6.1. Структура окиси алюминия .....	89
6.2. Структура Al-Co-Mo катализаторов .....	91
6.3. Рентгеноструктурное исследование модифицированной окиси алюминия и Al-Co-Mo катализаторов на этой основе ....	94
6.3.1. Методика определения микронапряжений и размеров кристаллитов .....	96
6.3.2. Метод радиального распределения атомной плотности .....	98
6.4. Обсуждение результатов исследования катализаторов рентгеноструктурным методом .....	101
6.4.1. Изучение структуры модифицированной окиси алюминия .....	101
6.4.2. Изучение структуры Al-Co-Mo катализаторов ...	105
6.5. Определение содержания металлов в Al-Co-Mo катализаторах .....	112
<b>Литература .....</b>	<b>115</b>

*Научное издание*

**Биктимирова** Тамара Габдулловна,  
**Хайрудинов** Ильдар Рашидович,  
**Теляшев** Эльшад Гумерович

**РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ НЕФТЯНЫХ  
ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ И КАТАЛИЗАТОРОВ**

Редактор *И. Д. Петрова*  
Компьютерная верстка *Е. Т. Хомяковой*

Подписано в печать 09.11.2018. Формат 60×84 <sup>1</sup>/<sub>16</sub>. Бумага офисная «Снегурочка».  
Гарнитура «TimesNewRoman». Печать на ризографе.  
Усл. печ. л. 6,98. Уч.-изд. л. 7,21.  
Тираж 200 экз. Заказ № 30.

ГАУН РБ «Башкирская энциклопедия».  
450006, г. Уфа, ул. Революционная, 55. Тел.: (347) 250-06-72.  
<http://www.bashenc.ru>  
E-mail: [gilem@bashenc.ru](mailto:gilem@bashenc.ru)

Отпечатано в типографии  
ООО «Информационно-просветительский центр “Башакадемкнига”».  
450006, г. Уфа, ул. Революционная, 55