

УДК 547.279

## СОСТАВ КОНЦЕНТРАТОВ, ВЫДЕЛЕННЫХ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕМ С ГАЛОГЕНИДАМИ АЛЮМИНИЯ И ЦИНКА ИЗ ТОПЛИВНЫХ ФРАКЦИЙ НЕФТИ ПРИ ИХ ОБЕССЕРИВАНИИ

© 2018 г. В. П. Нехорошев<sup>1,\*</sup>, С. В. Нехорошев<sup>2</sup>,  
Ю. П. Туров<sup>1</sup>, В. Э. Харитонова<sup>1</sup>, А. Д. Халяпова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Сургутский государственный университет, Сургут, Тюменская обл., Россия

<sup>2</sup>Ханты-Мансийская государственная медицинская академия, Ханты-Мансийск, Россия

\*E-mail: nvp.atact@mail.ru

Поступила в редакцию 05.09.2017 г.

Приводятся результаты экспериментальных исследований по получению концентратов органических соединений из топливных фракций нефти путем комплексообразования с галогенидами металлов: хлористым и бромистым алюминием, безводным хлоридом цинка и его кристаллогидратом. Подобраны оптимальные условия реакции комплексообразования галогенидов алюминия и цинка с электронодонорными соединениями (ЭДС) дизельного и реактивного топлив. Степень очистки дизельного топлива от сероорганических соединений (СОС) комплексообразованием с хлористым алюминием достигает 79.6, а реактивного топлива – 10 отн.%. Установлено наличие в полученных концентратах большого количества алканов нормального и слаборазветвленного строения, которые образуют клатраты с полярными компонентами донорно-акцепторного комплекса (ДАК). Предложен механизм межмолекулярного взаимодействия (ММВ) алканов с компонентами ДАК путем образования водородных связей с атомами галогенов, кислорода и серы.

**Ключевые слова:** галогениды металлов, топлива, очистка, комплексообразование, алканы, состав концентратов, водородная связь, клатраты.

DOI: 10.7868/S0028242118030061

Необходимость очистки топливных фракций нефти от сернистых соединений обусловлена постоянным увеличением сернистых и высокосернистых нефтей в общем балансе добычи и переработки нефти при ужесточении экологических нормативов, ограничивающих максимально допустимые содержания серы в моторных топливах. Промышленные способы каталитической гидроочистки топливных фракций, при повышенных температуре и давлении, уничтожают все СОС, содержащиеся в этих фракциях, хотя известно, что многие СОС являются весьма ценными продуктами [1]. Сульфиды используют при синтезе красителей, в качестве экстрагентов благородных металлов, продукты их окисления – сульфоксиды, сульфоны и сульфокислоты – для разделения редкоземельных элементов и в качестве экстрагентов аренов из масляных фракций нефти. Они являются эффективными ингибиторами коррозии металлов, флотореагентами, компонентами антиокислительных и противозадирных присадок к маслам, инсектицидами, гербицидами и фунгицидами. Производные тиофена применяют в синтезе лекарственных веществ, стимуляторов роста растений,

производстве полимерных материалов, а также способных к флуоресценции отбеливателей и др.

Поэтому, наряду с совершенствованием технологической каталитической гидроочистки и каталитического окисления в газовой фазе [2], в настоящее время большое внимание уделяют разработке методов выделения СОС из нефтяных систем без разрушения или с минимизацией разрушения их исходной структуры. Окислительно-экстракционные методы выделения СОС при низких температурах дают возможность извлекать сернистые соединения из нефти и ее фракций практически без разрушения их структуры [3, 4, 5, 6]. Для интенсификации процессов и увеличения полноты извлечения применяют ультразвуковое воздействие на систему [7, 8], а также используют комбинированные способы выделения СОС с участием ионных жидкостей [9, 10, 11, 12].

Большое внимание уделяют методам комплексообразования, которые позволяют выделять СОС из топливных фракций в мягких условиях протекания реакции практически без изменения их структуры [13, 14, 15]. Учитывая значительное потенциальное содержание СОС в нефти, проблема их выделения

с использованием комплексообразователей актуальна и требует более глубокого изучения состава концентратов, повышения эффективности применяемых комплексообразователей и установления механизма взаимодействия их с компонентами топлива. Ранее нами проведены исследования по экспериментальному выбору комплексообразователей для очистки нефтепродуктов [16]. Показано, что эффективными комплексообразователями являются галогениды алюминия, которые использовали для получения сернисто-ароматических концентратов из керосиновых и масляных фракций нефти. Концентрат, выделенный из реактивного топлива, состоял в основном из алкиламещенных производных бензола, нафталина, тетралина, тиюфена, бензтиофена и тиамонцикланов. Безводный хлористый цинк использовали при извлечении органических сульфидов из бензиновых фракций нефти [17]. Бромистый алюминий хорошо растворяется в топливных фракциях нефти при комнатной температуре, а хлориды алюминия и цинка плохо растворяются в этих фракциях даже при нагревании, что обуславливает различный состав получаемых концентратов. Состав концентратов, полученных с использованием этих галогенидов, детально ранее не был изучен. Механизм реакций комплексообразования компонентов топлив с участием указанных галогенидов по отдельным стадиям до сих пор не установлен.

Цель настоящей работы – определение эффективности очистки топливных фракций нефти от СОС методом комплексообразования с галогенидами алюминия и цинка, изучение состава полученных концентратов органических соединений и установление механизмов их взаимодействия с комплексообразователями.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали безводный  $\text{AlCl}_3$  марки ч.д.а. с содержанием основного вещества 98% (MERCK-Schuchardt);  $\text{AlBr}_3$  безводный, марки ч.;  $\text{ZnCl}_2$  безводный, марки ч., ГОСТ 4529-78;  $\text{NaOH}$ , марки ч.; гептан эталонный, ГОСТ 25828-83. Безводный  $\text{ZnCl}_2$  гидроскопичен, при хранении образуется кристаллогидрат общей формулы  $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , поэтому непосредственно перед использованием для обезвоживания кристаллогидрат нагревали в расплаве при  $320^\circ\text{C}$  до окончания образования пузырей. Образцы нефтепродуктов получены с нефтебазы аэропорта г. Сургута. Реактивное топливо марки ТС-1, высший сорт, гидроочищенная фракция  $150\text{--}250^\circ\text{C}$ , Лукойл-АЭРО-Сургут, ГОСТ 10227-2013, содержание общей серы 0.2 мас.% и относительная плотность  $\rho_4^{20} = 0.782$ . Дизельное топливо производства Киришского НПЗ соответствовало ГОСТ 1667-68, прямогонная фракция  $180\text{--}360^\circ\text{C}$  с содержанием

общей серы 0.638 мас.% имела относительную плотность  $\rho_4^{20} = 0.779$ .

ИК-спектры снимали на приборе “Nicolet iS 10” Thermo Scientific методом однократного нарушенного полного внутреннего отражения на кристалле селенида цинка в диапазоне сканирования  $4000\text{--}650\text{ см}^{-1}$ . УФ-спектры получали при помощи двухлучевого спектрофотометра “Shimadzu UV-2600” в диапазоне от 200 до 400 нм, в качестве растворителя использовали эталонный гептан. Хромато-масс-спектрометрический анализ выполняли на приборе Perkin-Elmer Clarus 500MS с использованием капиллярной колонки с неподвижной фазой SE-54, длиной 30 м, диаметром 0.25 мм. Режим программирования температуры термостата хроматографа: изотерма при  $100^\circ\text{C}$  в течение 2 мин, затем нагрев до  $300^\circ\text{C}$  со скоростью  $20^\circ\text{C}/\text{мин}$ . Температура испарителя  $220^\circ\text{C}$ , расход газа-носителя (гелий) 0.94 мл/мин. Масс-спектрометрический детектор с квадрупольным анализатором работал в режиме электронной ионизации, энергия ионизирующих электронов 70 эВ. Обработку данных проводили при помощи программного обеспечения “AMDIS V2.66”. Идентификацию хроматографических пиков и отнесение компонентов смесей к тем или иным классам органических соединений проводили с использованием электронной библиотеки масс-спектров NIST/EPA/NIH Mass Spectral library (NIST 14). Определение серы проводили на рентгенофлуоресцентном энергодисперсионном анализаторе NEX CG с поляризованным рентгеновским излучением по ГОСТ Р 51947-2002.

Методика выделения комплексов из нефтепродуктов состояла в следующем. В трехгорлую круглодонную колбу (500 мл), снабженную механической мешалкой, термопарой с регулятором температуры и электрообогревателем, помещали нефтепродукт (400 мл). Нагревали до температуры  $40\text{--}80^\circ\text{C}$  и прибавляли навеску галогенида металла ( $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{AlBr}_3$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ) в количестве 1.0–5.0 мас.% от веса нефтепродукта. Реакционную смесь выдерживали при температуре реакции (в токе азота) при перемешивании в течение 20–60 мин до прекращения образования новых количеств комплекса.

Комплексы с хлористым и бромистым алюминием являются жидкостями темно-коричневого цвета и оседают на дно колбы с образованием четко выраженной границы раздела фаз. Комплексы  $\text{ZnCl}_2$  – твердые, выпадают на дно реактора в виде осадка. После 20 минутного отстоя верхнюю фазу декантировали, оставшиеся комплексы отмывали от примесей топлива несколько раз (2–3) гептаном, а затем разлагали 10% водным раствором щелочи с 50 мл гептана и помещали в делительную воронку. Водный слой сливали, а органический слой упаривали до полного испарения гептана (до постоянного веса). Полученные концентраты соединений, вступивших

в комплексообразование с галогенидами металлов, взвешивали и определяли их выходы.

Наибольший выход концентратов органических соединений, вступивших в комплексообразование с галогенидами алюминия и цинка, наблюдается при добавлении к топливу 3.0 мас.% галогенида металла, температуре 70 °С и времени контакта 30 мин. При более высоких температурах и увеличении времени более 30 мин возможна изомеризация углеводородов и десульфирование СОС [16]. Результаты приведены в табл. 1.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Наиболее высокие выходы концентратов наблюдаются при проведении реакции комплексообразования в дизельном топливе с безводным  $\text{AlCl}_3$  и  $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , что обусловлено высоким содержанием СОС в этом топливе. Реакции комплексообразования с гидроочищенным реактивным топливом сопровождаются значительно меньшими выходами концентратов (обр. 3–5, табл. 1). Следует отметить, что кристаллогидрат хлористого цинка показывает значительно больший выход концентрата, чем остальные безводные галогениды. Максимальная степень извлечения СОС из дизельного топлива (79.6%) наблюдается при использовании в качестве комплексообразователя  $\text{AlCl}_3$ . Степень очистки реактивного топлива значительно ниже (5.0–10.0%), что свидетельствует о различных соотношениях классов соединений, содержащихся в дизельном и реактивном топливах. Дизельное топливо содержит большее количество полициклических ароматических углеводородов, диалкилсульфидов, тиофанов и тиациклогексанов, а реактивное топливо – сохранившиеся после гидроочистки алкилтиофены и их производные.

Структурно-групповой состав полученных концентратов исследовали методами ИК-, УФ-спектроскопии и хромато-масс-спектрометрии.

В УФ-спектрах концентратов, полученных с хлористым и бромистым алюминием, наблюдаются интенсивные полосы поглощения ароматических углеводородов с  $\lambda_{\text{max}} \sim 220$  нм, которые соответствуют  $\pi$ - $\pi^*$  переходам электронов. Малоинтенсивное поглощение в области 253–270 нм соответствует  $n$ - $\pi^*$  переходам в ароматических гетероциклических соединениях (производные тиофена).

Результаты анализа ИК-спектров уточняют данные УФ-спектроскопии. Интенсивное поглощение в области 2854–2957  $\text{cm}^{-1}$  свидетельствует о наличии валентных колебаний связи С–Н в группах  $>\text{CH}_2$  и  $-\text{CH}_3$ . Присутствие большого количества алифатических структур подтверждается также интенсивным поглощением в области 1453–1459 и 720–722  $\text{cm}^{-1}$ . Последняя полоса относится к деформационным маятниковым колебаниям С–Н-связей в группах  $-\text{CH}_2$  при наличии цепей  $-(\text{CH}_2)_n-$ , где  $n \geq 4$ . В ИК-спектрах образцов 2 и 5, полученных с  $\text{ZnCl}_2$ , отсутствуют пики характеристической полосы поглощения в области 1605–1610  $\text{cm}^{-1}$ , что исключает наличие ароматических углеводородов в этих концентратах в заметных количествах [18].

Основная информация о составе и содержании органических соединений в концентратах получена методами хромато-масс-спектрометрии. На рисунке для примера приведен внешний вид хроматограмм образцов № 1 и № 2 по полному ионному току. Отнесение компонентов смесей к тем или иным классам органических соединений проводили по полным масс-спектрам с использованием библиотечного поиска ближайших аналогов, спектро-структурных корреляций и характеристик хроматографического удерживания веществ. К сожалению, при исследовании многокомпонентных нефтяных смесей достичь полного хроматографического разделения компонентов с использованием одномерных хроматографических систем не удастся.

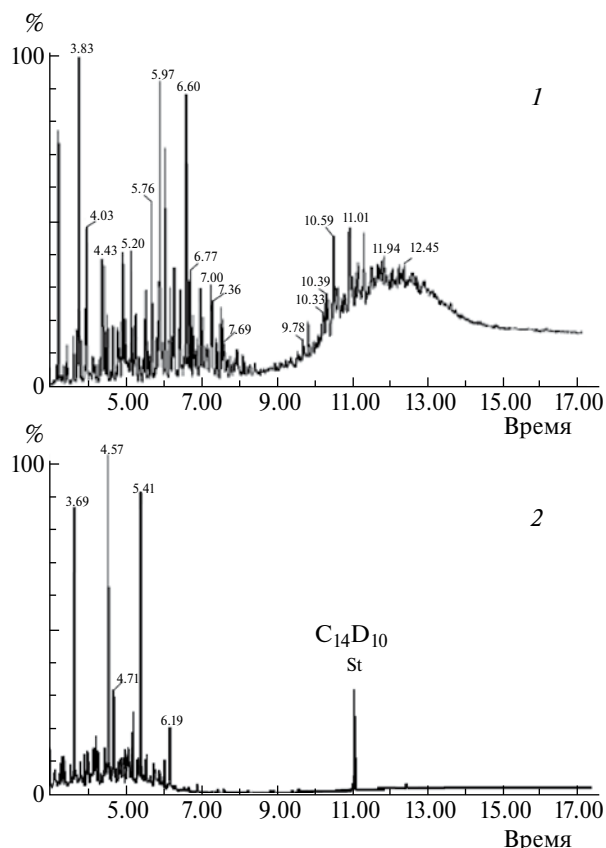
**Таблица 1.** Выходы концентратов и содержание общей серы

Показатели	Дизельное топливо		Реактивное топливо		
	номер образца				
	1	2	3	4	5
Комплексообразователь	$\text{AlCl}_3$	$\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{AlCl}_3$	$\text{AlBr}_3$	$\text{ZnCl}_2$
Содержание общей серы в исходном топливе, мас. %	0.638	0.638	0.201	0.201	0.201
Содержание общей серы в очищенном топливе, мас. %	0.131	0.461	0.180	0.185	0.190
Выход концентрата, мас. %	5.84	6.57	1.81	1.49	0.46
Содержание общей серы в концентрате, мас. %	8.71	4.28	1.02	1.22	2.52
Степень очистки топлив от органических соединений серы, отн. %	79.6	27.9	10.0	7.5	5.0

Поэтому экспериментальные масс-спектры, полученные при вычитании из спектров целевых веществ колоночного фона и интерферирующих (перекрывающихся) соседних пиков на хроматограмме, содержат примесные ионные пики, что не всегда позволяет получить надежный результат идентификации путем сравнения их с библиотечным — параметр надежности идентификации (границы фактора сходимости) находятся в пределах 70–80%. Поэтому для увеличения надежности отнесения компонентов смесей к тем или иным классам органических соединений пришлось привлекать приемы селективного ионного детектирования [19] и характеристики хроматографического удерживания.

Но и этого для надежной изомер-специфической идентификации высокомолекулярных нефтяных компонентов оказывается недостаточно — приходится ограничиваться отнесением вещества к определенному классу и установлением его молекулярной массы. Т.е. установлением гомологического и группового составов, получаемых путем суммирования содержаний всех изомеров с конкретными молекулярными массами и всех гомологов соответственно. Количественные оценки содержаний проведены с использованием внутреннего стандарта (дейтерофенантрен  $C_{14}D_{10}$ ) по площадям пиков на хроматограммах по полному ионному току. Так как основной целью работы является сопоставление материального состава различных концентратов, а не прецизионное определение содержаний отдельных соединений, неизбежности погрешности вследствие различий чувствительности масс-спектрального детектора к разным веществам принимали незначимыми. При сопоставлении составов не учитывались площади неразделенных “горбов” на хроматограммах — зон элюирования неразделенных компонентов смеси. Вещества, ответственные за появление этих зон, в низкотемпературной области хроматограмм представлены в основном нафтенами, а в высокотемпературной — компонентами частичной деструкции неподвижной фазы колонки. Но так как в сопоставлении состава образцов эти вещества не рассматриваются, наличие зон элюирования неразделенных компонентов не влияет на результаты сопоставления и формулируемые выводы. Вероятность попадания парафинов в эти зоны чрезвычайно низкая, так как практически все представители этого класса на слабополярных хроматографических фазах образуют узкие симметричные, легко обнаруживаемые пики даже при малой их интенсивности, что учтено в данных табл. 2.

Содержания парафинов с различным числом атомов углерода в молекуле оценивали по сумме площадей пиков всех обнаруженных изомеров с соответствующей молекулярной массой. Содержания остальных классов соединений — по сумме площадей пиков всех изомеров всех представителей соответствующего класса веществ.



Примеры хроматограмм концентратов органических соединений по полному ионному току (образцы № 1 и № 2).

Органические соединения перечисленных в табл. 2 классов веществ при хроматографическом разделении на колонках с неподвижной фазой SE-54 выходят с образованием узких симметричных пиков, хорошо различимых на фоне зон элюирования неразделенных компонентов смеси.

Как следует из данных табл. 2, во всех концентратах преобладают парафины. При этом основная часть этих веществ представлена нормальными и слаборазветвленными парафинами. Наибольшее количество алканов содержится в концентратах, полученных с использованием хлоридов цинка (86.6 и 94.1%). Безводный хлорид цинка (обр. 5) выделяет алканы, содержащие от 11 до 31 атома углерода в молекуле, причем до 85% алканов нормального и слаборазветвленного строения цепи содержат 12–13 атомов углерода, что подтверждает структурное соответствие алканов  $C_{12}$  и  $C_{13}$  размерам каналов в кристаллической решетке хлорида цинка. Самый слабый электроноакцептор, кристаллогидрат хлорида цинка, выделяет из дизельного топлива преимущественно *n*- и *изо*-алканы  $C_{11}$  и  $C_{14}$  (обр. 2; 86.8%), что осуществляется вероятнее всего за счет образования водородных связей (Н-связей) атомов кислорода молекул воды

Таблица 2. Содержание различных классов веществ в составе концентратов (мас.%)

Класс вещества	Номер образца				
	1	2	3	4	5
<b>Парафины:</b>					
C <sub>11</sub> H <sub>24</sub>	14.4	26.3	20.2	22.3	0.2
C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	16.9	40.3	29.8	28.8	75.7
C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>	13.3	20.1	2.5	1.2	9.3
C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	14.4	6.3	—	—	0.7
C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>	11.1	0.8	—	—	0.2
C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	11.8	0.3	—	—	0.2
сумма C <sub>17</sub> H <sub>36</sub> +C <sub>31</sub> H <sub>64</sub>	—	—	—	—	0.3
<b>ВСЕГО ПАРАФИНОВ</b>	<b>81.7</b>	<b>94.1</b>	<b>52.5</b>	<b>52.3</b>	<b>86.6</b>
<b>Ароматические углеводороды:</b>					
алкилбензолы	1.2	0.6	14.2	14.7	5.1
алкилинданы + алкилтетралины	12.5	3.9	26.9	18.9	6.2
алкилнафталины	2.6	1.3	1.6	1.3	2.0
алкилзамещенные октагидрофенантроны	1.6	0.1	1.6	11.5	0.1
<b>ВСЕГО АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ</b>	<b>17.9</b>	<b>5.9</b>	<b>44.2</b>	<b>46.4</b>	<b>13.4</b>
<b>Производные тиофена</b>	<b>0.4</b>	—	<b>3.3</b>	<b>1.4</b>	—

с атомами водорода алканов. Концентрат, выделенный из дизельного топлива с использованием хлористого алюминия (табл. 2; обр. 1), содержит 81.7% алканов, что намного больше, чем в концентратах, полученных с галогенидами алюминия из реактивного топлива — 52.4% (табл. 2; обр. 3 и 4). Аналогичная селективность наблюдается у остальных галогенидов металлов: AlCl<sub>3</sub> — выделяет из дизельного топлива *n*- и *изо*-алканы C<sub>11</sub>–C<sub>16</sub>, а из реактивного топлива — *n*-алканы C<sub>11</sub>–C<sub>12</sub> (табл. 2; обр. 1 и 3); AlBr<sub>3</sub> — *n*- и *изо*-алканы C<sub>11</sub>–C<sub>13</sub> (обр. 4; 52.2%). Учитывая “мягкие” условия реакции, полностью исключить частичную изомеризацию алканов на галогенидах алюминия невозможно, что приводит к небольшим различиям отдельных участков хроматограмм для разных образцов.

Алканы C<sub>11</sub>–C<sub>12</sub> образуют H-связи в основном с атомами хлора и брома в галогенидах алюминия, что согласуется с низким содержанием общей серы в обр. 3 и 4 из реактивного топлива (1.02 и 1.22%). Более широкий состав алканов, выделенных хлористым алюминием из дизельного топлива, объясняется значительным содержанием общей серы в концентрате (8.7%, обр. 1 в табл. 1). СОС образуют дополнительные H-связи между атомами серы и атомами водорода алканов более высокой молекулярной массы C<sub>13</sub>–C<sub>16</sub>. Таким образом, методом комплексообразования с галогенидами металлов возможно выделение из топливных фракций нефти алканов с определенным количеством атомов углерода в молекуле, что позволяет заменить ректификацию простой перегонкой.

Относительное содержание ароматических соединений в концентратах, выделенных из реактивного топлива галогенидами алюминия, в 2.5 раза превышает их содержание в концентрате, полученном с AlCl<sub>3</sub> из дизельного топлива (обр. 1; табл. 2), что объясняется низким (по сравнению с ароматическими углеводородами) содержанием в гидроочищенном реактивном топливе СОС — более сильных доноров электронов.

Из СОС по масс-спектрам в концентратах идентифицированы только алкилпроизводные бензотиофенов, дибензотиофенов и бензонафтоотиофенов. При этом их суммарные содержания не соответствуют содержаниям общей серы в образцах концентратов. Дополнительное фракционирование образцов методом жидкостной адсорбционной хроматографии на колонке с окисью алюминия (IV степени активности, элюенты *n*-гексан и бензол) показало, что основная часть общей серы (до 80%) концентрируется в полярной части образцов (бензольные экстракты, “бензольные смолы”). На хроматограммах бензольных фракций отсутствуют оформленные хроматографические пики — хроматограммы их представлены только широкими неразделенными хроматографическими горбами. Вероятнее всего, они представляют собой высокомолекулярную осмолившуюся часть продуктов разрушения комплексов, в состав которой и уходит основная часть серы. Образование ДАК галогенидов металлов с некоторыми производными тиофена нарушает *n*-π сопряжение неподеленной пары электронов атома серы с *p*-орбиталями атомов углерода тиофенового кольца, что снижает его ароматичность и термодинамическую

устойчивость – кольцо разрушается с образованием олигомеров (смолистых веществ).

Концентраты, выделенные с хлоридом цинка (обр. 2 и 5; табл. 1 и 2), не содержат производных тиофена, т.к. хлорид цинка образует ДАК только с органическими сульфидами. Обнаружить индивидуальные органические сульфиды в составе концентратов не удалось, несмотря на высокую характерность их масс-спектров и заметную интенсивность молекулярных ионов [19]. Вероятно, сульфидная часть серы уходит в осмолившуюся высокомолекулярную часть комплекса.

Топливные фракции нефти относятся к многокомпонентным нефтяным растворам, для которых характерно ММВ с ассоциацией парафиновых углеводородов с не углеводородными и ароматическими соединениями. Введение полярных акцепторов электронов (галогенидов металлов) разрушает существующие ассоциаты в топливе и приводит к повышению полярности нефтяных растворов с последующим образованием полярных ДАК с гетероатомными и ароматическими соединениями, которые при понижении температуры теряют растворимость и выпадают в осадок, т.е. энергия ММВ превышает энергию теплового движения молекул:  $E_{\text{ММВ}} > 1.5 \text{ КТ}$ , где  $K$  – постоянная Больцмана,  $T$  – температура, °К. При нормальных условиях энергия теплового движения составляет  $\sim 3.5$  кДж/моль и находится на уровне самых слабых взаимодействий в топливах [20]. Топливные фракции относятся к слабоассоциированным жидкостям, в которых при понижении температуры возрастает число молекул в ассоциате из-за ослабления теплового движения молекул. Энергия ММВ алканов практически не зависит от температуры и остается постоянной. Температура начала образования ассоциатов повышается с увеличением молекулярной массы алканов, например для  $n\text{-C}_{16}\text{H}_{34}$  она равна  $+80$  °С. Анализируя универсальную форму записи зависимости потенциала парного взаимодействия  $U(R)$  для нефтяных систем, отмечают несколько видов взаимодействий, вносящих наибольший вклад в общую энергию ММВ. Во-первых, это донорно-акцепторное взаимодействие при образовании комплексов с переносом заряда и формированием электрических зарядов у ассоциатов; во-вторых – взаимодействие биполярных ионов с алканами с образованием водородных связей  $\geq \text{C}-\text{H}\dots\text{X}-$ , где  $\text{X}$  – атомы галогенов, кислорода и серы; в-третьих – энергия притяжения Ван-дер-Ваальса, которая вносит наименьший вклад в суммарную энергию взаимодействия в пределах 0.4–4.0 кДж/моль. В топливных фракциях присутствуют молекулы-доноры электронов трех групп:  $n$ ,  $\sigma$  и  $\pi$ . Донорами первой группы в топливах являются органические сульфиды – молекулы с наиболее высокой в энергетическом отношении, локализованной на атоме серы,

неподеленной парой  $n$ -электронов; доноры второй группы – алканы, молекулы с  $\sigma$ -связями; доноры третьей группы – арены, молекулы с  $\pi$ -связями. Галогениды алюминия и цинка содержат вакантную низколежащую  $\nu$ -валентную орбиталь атома металла. Взаимодействие доноров с акцептором определяется энергией образования комплекса. Прочными являются комплексы  $n\nu$ ,  $\pi\nu$  и  $n\sigma$  типов с энтальпией образования 80–120 кДж/моль (органические сульфиды с галогенидами алюминия), а слабыми –  $\pi\pi$ ,  $\pi\sigma$  и  $n\pi$  типа с энтальпией образования до 20 кДж/моль (комплексы аренов, производных тиофена с галогенидами алюминия) [21].

Концентраты, выделенные из топливных фракций нефти, содержат большое количество алканов, что требует разумного объяснения. Каким образом алканы, содержащие только  $\sigma$ -связи, входят в состав ДАК с галогенидами металлов? Они не имеют донорных  $n$ - и  $\pi$ -электронов. Авторы экспериментальных работ, выполненных в 20 в. считали, что выделяют методом комплексообразования из топливных фракций сернисто-ароматические концентраты, присутствие алканов в которых объясняли недостаточно тщательной отмывкой остатков топлива и случайным “соосаждением” насыщенных углеводородов [22]. Единственным объяснением присутствия алканов в полученных нами концентратах является образование слабых межмолекулярных  $\text{H}$ -связей алканов с атомами галогенов в металлгалогенидах, кислорода в кристаллогидрате хлорида цинка и серы в органических сульфидах с энергией образования до 20.0 кДж/моль. В работе [20] приведены энергии образования межмолекулярных водородных связей (2.0–23.0 кДж/моль), характерных для нефтяных компонентов. Образующиеся слабые  $\text{H}$ -связи алкана ориентируют молекулу в определенное положение, вокруг которого размещаются остальные молекулы – доноры электронов. Статистический фактор, который включает преобладающее количество алканов в топливе по сравнению с аренами и СОС, способствует предлагаемому механизму комплексообразования, т.к. процесс образования ДАК лимитируется диффузией молекул. Выход концентрата с кристаллогидратом хлорида цинка в 14 раз превышает количество концентрата, полученного с безводным  $\text{ZnCl}_2$  (обр. 2 и 5; табл. 1), что является экспериментальным подтверждением предложенного механизма.

Регулировать содержание алканов в концентрате возможно температурой реакции. При низкой температуре (20 °С) диффузия молекул к акцептору замедляется, в первую очередь будут образовываться  $\text{H}$ -связи алканов с галогенидами металлов, а затем ДАК с СОС и ароматическими углеводородами. Содержание алканов в концентрате должно быть высоким. При повышенной температуре реакции комплексообразования (до 100 °С)

водородные связи алканов с акцепторами не образуются из-за большой кинетической энергии молекул, в этом случае в комплексообразование сначала будут вступать сильные доноры электронов (СОС, арены) и количество алканов в концентрате должно быть низким. Такая высокая селективность выделения алканов из топлив объясняется образованием клатратов алканов (“гость”) с галогенидами металлов и их комплексными соединениями с такими электронодонорами, как ароматические углеводороды и СОС (“хозяин”) [23]. При нагревании  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  частично растворяются в топливе, образуя полярные ( $\mu = 5 \text{ Д}$ ) комплексы с СОС и ароматическими углеводородами [21], которые при понижении температуры выпадают в осадок на дне колбы. Образующиеся ДАК (жидкие с галогенидами алюминия и твердые с хлоридом цинка) содержат каналы определенного размера, в которых размещаются молекулы *n*-алканов, связанные водородными связями с атомами галогенов металлов и атомом кислорода кристаллогидрата, содержащие от 11 до 16 атомов углерода в молекуле. Менее вероятна реакция протонирования алканов “сверхкислотами” по  $\sigma$ -связи, которые образуются из галогенидов металлов в присутствии следовых количеств  $\text{HCl}$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . В этом случае в концентратах в значительных количествах должны присутствовать алканы, содержащие большее количество атомов углерода  $\text{C}_{20}$ – $\text{C}_{31}$ , которые обладают низкой энергией ионизации и повышенной реакционной способностью с электрофильными реагентами.

## ВЫВОДЫ

1. Экспериментально подобраны оптимальные условия реакции комплексообразования галогенидов алюминия и цинка с ЭДС дизельного и реактивного топлив: температура + 70 °С, количество галогенида металла – 3 мас.%, время контакта – 30 мин.

2. Показано, что высокие выходы концентратов органических соединений наблюдаются при проведении реакции в дизельном топливе с  $\text{AlCl}_3$  – 5.8 и  $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  – 6.6 мас.%. Степень очистки дизельного топлива от СОС комплексообразованием с  $\text{AlCl}_3$  достигает 79.6%, а реактивного топлива – 10.0 отн.%.

3. Впервые установлено, что значительную часть органических соединений в полученных комплексообразованием концентратах составляют нормальные и слаборазветвленные алканы (52.2–94.1 мас.%), которые образуют клатраты с полярными компонентами донорно-акцепторного комплекса.

4. Предложен механизм извлечения алканов за счет их межмолекулярного взаимодействия с компонентами донорно-акцепторного комплекса путем образования водородных связей [с атомами галогенов, кислорода и серы.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Богомолов А.И., Гайле А.А., Громова В.В. Химия нефти и газа. Л.: Химия. 1989. 424 с.
2. Ismagilov Z.R., Kerzhentsev M.A., Yashnik S.A., Khairulin S.R., Salnikov A.V., Parmon V.N., Bourane A., Koseoglu O.R. // Eurasian Chemico-Technological J. 2015. V. 17. P. 119.
3. Fabiś G., Lewandowski M., Sarbak Z., Czajkowska S. // Polish J. of Appl. Chem. 2010. V. 54. № 1–4. P. 41.
4. Кривцова К.Б., Кривцов Е.Б., Головкин А.К. // Изв. Томск. политех. ун.-та. 2011. Т. 319. № 3. С. 116.
5. Ismagilov Z., Yashnik S., Kerzhentsev M., Parmon V., Bourane A., Al-Shahrani F.M. // Catal. Reviews. Scien. and Engineering. 2011. V. 53. P. 199.
6. Farshi A., Shiralizadeh P. // Petrol. & Coal. 2015. V. 57. P. 295.
7. Fan Q., Zhao D., Dai Y. // Petrol. Sci. & Technol. 2009. V. 27. P. 302.
8. Hosseini H. // Intern. J. of Chemical, Molecular, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering. 2012. V. 6. P. 1072.
9. Zhao D., Wang Y., Duan E. // Molecules. 2009. V. 14. P. 4351.
10. Abro R., Abdeltawab A.A., Al-Deyab S.S., Guangren Yu., Qazi A.D., Gao S., Chen X. // RSC Adv. 2014. V. 4. Issue 67. P. 35302.
11. Shu C., Sun T., Guo Q., Jia J., Lou Z. // Green Chem. 2014. V. 16. P. 3881.
12. Bhutto A.W., Abro R., Gao S., Abbas T., Chen X., Yu G. // J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 2016. V. 62. P. 84.
13. Meille V., Schulz E., Vrinat M. // Chem. Commun. 1998. P. 305.
14. Milenkovic A., Schulz E., Meille V., Loffreda D., Forrissier M., Lemaire M. // Energy & Fuels. 1999. V. 13. P. 881.
15. Sévignon M., Macaud M., Favre-Réguillon A., Schulz J., Rocault M. // Green Chem. 2005. V. 7. P. 413.
16. Рыжова Г.Л., Нехорошев В.П., Слижов Ю.Г. // Нефтехимия. 1977. Т. 17. № 6. С. 910.
17. Камьянов В.Ф., Аксенов В.С., Тутов В.И. Гетероатомные компоненты нефтей. Новосибирск. Наука. 1983. 238 с.
18. Сильверстейн Р., Вебстер Ф., Кимл Д. Спектрометрическая идентификация органических соединений. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. 2012. 557 с.
19. Лебедев А.Т. Масс-спектрометрия в органической химии. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. 2003. 493 с.
20. Сафиева Р.А. Физико-химия нефти. Физико-химические основы технологии переработки нефти. М.: Химия. 1998. 448 с.
21. Гурьянова Е.Н., Гольдштейн И.П., Ромм И.П. Донорно-акцепторная связь. М.: Химия. 1973. 400 с.
22. Гончаров И.В., Туров Ю.П., Елецкий Н.П., Плюснин А.Н. // Нефтехимия. 1976. Т. 16. № 1. С. 149.
23. Химическая энциклопедия. Т. 2. [гл. ред. Кнунянц И.Л.]. М.: Сов. энцикл. 1990. 671 с.