СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИСТИКА АМФИФИЛЬНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ АЛКИЛБЕНЗОЛСУЛЬФОНАТОВ МЕТАЛЛОВ ДЛЯ КАТАЛИТИЧЕСКОГО АКВАТЕРМОЛИЗА ВЫСОКОВЯЗКОЙ НЕФТИ И БИТУМОВ

Али Ахунов А.А

Самаркандский государственный медицинский университет, Самарканд, Узбекистан

E-mail: amir.ali.axunov@gmail.com

Аннотация. В данной работе описан синтез и характеристика новых амфифильных катализаторов на основе алкилбензолсульфонатов никеля(II), железа(III) и алюминия(III). Синтез проводили путем взаимодействия соответствующих гидроксидов металлов с алкилбензолсульфокислотой (АБСК). Структура и свойства полученных материалов исследованы с помощью ИК-Фурье спектроскопии, термогравиметрического анализа (ТГА) и элементного анализа. Методом ИК-спектроскопии подтверждено формирование целевых алкилбензолсульфонатов металлов, о чем свидетельствуют характерные изменения в области колебаний сульфонатной группы при сохранении сигналов алкильной и ароматической частей лиганда. ТГА-анализ образца АБСК-Al показал его многостадийное термическое разложение, но при этом достаточную термическую стабильность в диапазоне температур до ~250-300°C. Результаты элементного анализа для АБСК-Al в целом согласуются с теоретически рассчитанным составом, подтверждая успешное введение алюминия, хотя и с некоторыми отклонениями, возможно, связанными с условиями синтеза или чистотой образца. Работа демонстрирует успешный синтез целевых амфифильных комплексов металлов и предоставляет важные данные об их структуре, составе и термическом поведении, что является основой для дальнейшей оценки их потенциальной каталитической активности.

Ключевые слова: Алкилбензолсульфонаты, амфифильные катализаторы, ИК-Фурье спектроскопия, термогравиметрический анализ (ТГА), элементный анализ, термическая стабильность.

Annotatsiya. Ushbu ishda nikel(II), temir(III) va alyuminiy(III) alkilbenzol sulfonatlar asosida yangi amfifil katalizatorlarning sintezi va tavsifi tasvirlangan. Sintez tegishli metall gidroksidlarning alkil benzol sulfoksid kislotasi (ABSK) bilan o'zaro ta'siri orqali amalga oshirildi. Olingan materiallarning tuzilishi va xususiyatlari IQ-Furye spektroskopiyasi, termogravimetrik tahlil (tga) va elementar tahlil yordamida o'rganiladi. Ir spektroskopiyasi usuli bilan metallarning maqsadli alkilbenzol sulfonatlari hosil bo'lishi tasdiqlandi, bu ligandning alkil va

ISSN 3030-3907

aromatik qismlari signallarini saqlab turganda sulfonat guruhining tebranishlari sohasidagi xarakterli o'zgarishlar bilan tasdiqlanadi. ABSK-Al namunasining tga tahlili uning ko'p bosqichli termal parchalanishini, lekin ~250-300°C gacha bo'lgan harorat oralig'ida etarli termal barqarorlikni ko'rsatdi. ABSC-Al uchun elementar tahlil natijalari odatda nazariy jihatdan hisoblangan tarkibga mos keladi va alyuminiyning muvaffaqiyatli kiritilishini tasdiqlaydi, garchi sintez sharoitlari yoki namunaning tozaligi bilan bog'liq ba'zi og'ishlar bo'lsa ham. Ish maqsadli amfifil metall komplekslarining muvaffaqiyatli sintezini namoyish etadi va ularning tuzilishi, tarkibi va termal xatti-harakatlari to'g'risida muhim ma'lumotlarni taqdim etadi, bu ularning potentsial katalitik faolligini yanada baholash uchun asosdir.

Kalit so'zlar: Alkil benzol sulfonatlar, amfifil katalizatorlar, iq-Furye spektroskopiyasi, termogravimetrik tahlil (tga), elementar tahlil, termal barqarorlik.

Annotation. This paper describes the synthesis and characterization of new amphiphilic catalysts based on nickel(II), iron(III), and aluminum(III) alkylbenzenesulfonates. The synthesis was carried out by reacting the corresponding metal hydroxides with alkylbenzenesulfonic acid (ABSC). The structure and properties of the obtained materials were studied using IR Fourier spectroscopy, thermogravimetric analysis (TGA), and elemental analysis. The formation of target metal alkylbenzenesulfonates has been confirmed by IR spectroscopy, as evidenced by characteristic changes in the range of vibrations of the sulfonate group while maintaining the signals of the alkyl and aromatic parts of the ligand. TGA analysis of the ABSC-Al sample showed its multi-stage thermal decomposition, but at the same time sufficient thermal stability in the temperature range up to ~250-300°C. The results of the elemental analysis for ABSC-Al are generally consistent with the theoretically calculated composition, confirming the successful introduction of aluminum, although with some deviations, possibly related to the synthesis conditions or the purity of the sample. The work demonstrates the successful synthesis of target amphiphilic metal complexes and provides important data on their structure, composition, and thermal behavior, which is the basis for further evaluation of their potential catalytic activity.

Keywords: alkylbenzenesulfonates, amphiphilic catalysts, IR Fourier spectroscopy, thermogravimetric analysis (TGA), elemental analysis, thermal stability.

Введение

Современная энергетика и химическая промышленность сталкиваются с необходимостью эффективной переработки все более тяжелого и сложного углеводородного сырья. Тяжелые и сверхтяжелые нефти (ТСВН), а также

ISSN 3030-3907

природные битумы представляют собой огромный мировой ресурс [8], однако их вовлечение в переработку сопряжено со значительными трудностями [1]. Основные проблемы связаны с их аномально высокой вязкостью и сложным химическим составом, включающим высокое содержание смолисто-асфальтеновых веществ (САВ), серы, азота и металлов [10]. Эти факторы серьезно осложняют как добычу и трубопроводную транспортировку [9], так и традиционные процессы нефтепереработки [11].
Для преодоления этих вызовов разрабатываются различные технологии облагораживания ТСВН. Одним из перспективных направлений, особенно для применения непосредственно в пласте (*in-situ*) или на промысловых установках, является каталитический акватермолиз [2, 12]. Этот процесс заключается в воздействии на нефть водой или паром при повышенных температурах и давлениях в присутствии катализатора. Такие условия способствуют протеканию реакций крекинга, гидрогенолиза и гидрогетероатомолиза [13, 14], что приводит к деструкции крупных молекул САВ, снижению вязкости и улучшению качества нефти [11].

Ключевую роль в эффективности акватермолиза играет катализатор [2]. Учитывая гетерофазный характер системы, нефть-вода, особый интерес представляют катализаторы, способные эффективно функционировать на границе раздела фаз. В этом отношении амфифильные катализаторы, сочетающие в своей структуре гидрофобные и гидрофильные фрагменты, являются весьма привлекательными [3, 5]. Ожидается, что такие катализаторы будут концентрироваться на межфазной границе [4, 15], обеспечивая улучшенный контакт между активными центрами и молекулами нефтяных компонентов, особенно полярными САВ [10], которые также склонны к адсорбции на этой границе.

Среди потенциально активных каталитических центров ионы металлов, таких как Fe^{3+}, Al^{3+} и Ni^{2+}, хорошо известны своей способностью катализировать реакции разрыва связей С-С и С-гетероатом в различных процессах переработки углеводородов [7, 13]. Сочетание этих металлов с лигандом, обладающим амфифильными свойствами, например, алкилбензолсульфонат-анионом (АБСА), может привести к созданию эффективных катализаторов акватермолиза [5, 6]. Алкилбензолсульфонаты являются доступными поверхностно-активными веществами [3, 4], что делает их привлекательной основой для разработки каталитических систем.

Несмотря на перспективность данного подхода, описанного в литературе [5, 6, 15], необходимы детальные исследования, посвященные разработке воспроизводимых методик синтеза таких катализаторов и их

ISSN 3030-3907

всесторонней характеристике. Понимание структуры полученных соединений с помощью методов, таких как ИК-Фурье спектроскопия [7, 8], оценка их термической стабильности методом термогравиметрического анализа (ТГА) [9, 10], а также подтверждение элементного состава [11] являются критически важными этапами перед оценкой их каталитической активности. Исследования синтеза и свойств солей металлов с органическими кислотами (карбоксилатами, сульфонатами) являются активной областью химии [14], а изучение их термического поведения дает важную информацию об их стабильности и механизмах разложения [15].

Целью данной работы являлись синтез амфифильных катализаторов на основе алкилбензолсульфонатов никеля(II), железа(III) и алюминия(III) и их последующая структурная и термическая характеристика с использованием методов ИК-Фурье спектроскопии, термогравиметрического и элементного анализа.

Синтез катализатора. В рамках данного исследования был осуществлен синтез катализаторов, поскольку разработка и создание эффективных катализаторов является важным аспектом в области химической промышленности и катализа процессов. Было выбран ионы металлов, такие как Fe^{3+}, Al^{3+} и Ni^{2+}, имеют высокий потенциал для катализа различных химических реакций из-за их уникальных химических свойств и способности взаимодействовать с различными субстратами [16-20].

Процесс синтеза катализаторов начался с получения гидроксидов металлов из их солей осаждая с раствором гидроксида аммония, что является ключевым этапом, определяющим структуру и свойства конечного продукта. Далее, была проведена очистка гидроксидов от различных примесей, так чтобы конечные катализаторы обладали максимальной чистотой и эффективностью.

Важным шагом было взаимодействие очищенных и высушенных гидроксидов с алкилбензолсульфоновой кислотой (АБСК) в растворе толуола, процесс проводили при температуре 150°C в течение 3 часа. Далее из реакционной смеси отделили толуола с образовавший водой методом дистилляции и высушили в сушильном шкафе.

$$Me^{a+} + aNH_4OH \rightarrow Me(OH)_a \downarrow + aNH_4Cl$$

$$Me(OH)_a + aR - C_6H_4SO_3H \rightarrow Me(R - C_6H_4SO_3)_a + aH_2O$$

$R - C_{10} - C_{12}$; Me – металл (Ni^{2+}; Fe^{3+}; Al^{3+})

Характеристика и испытание катализаторов

ИК-Фурье спектроскопия. Для подтверждения структуры полученных соединений был проведен анализ методом ИК-Фурье спектроскопии. Спектр

ISSN 3030-3907

исходной алкилбензолсульфокислоты (АБСК) сравнивали со спектрами синтезированных металлсодержащих продуктов (пример для АБСК-Al на рис. 1). В спектрах катализаторов сохраняются полосы поглощения, характерные для алкильных цепей (валентные колебания C-H в CH_2 и CH_3 группах при ~2924 $см^{-1}$, ~2854 $см^{-1}$) и бензольного кольца (скелетные колебания ~1600 $см^{-1}$, ~1495 $см^{-1}$, ~1465 $см^{-1}$; деформационные колебания C-H в 1,4-замещенном кольце ~832 $см^{-1}$).

Существенные изменения наблюдаются в области колебаний сульфогруппы. Пики, соответствующие валентным колебаниям S=O в свободной АБСК (например, асимметричные ~1346 $см^{-1}$ и симметричные ~1164 $см^{-1}$), смещаются или исчезают в спектрах катализаторов. Появление новых или смещенных полос (например, в районе 1127 $см^{-1}$ для АБСК-Al), относящихся к колебаниям координированной сульфонатной группы (SO_3^-), свидетельствует об успешном связывании катиона металла (Al^{3+}, Fe^{3+} или Ni^{2+}) с лигандом через сульфогруппу, согласно предполагаемым реакциям синтеза:

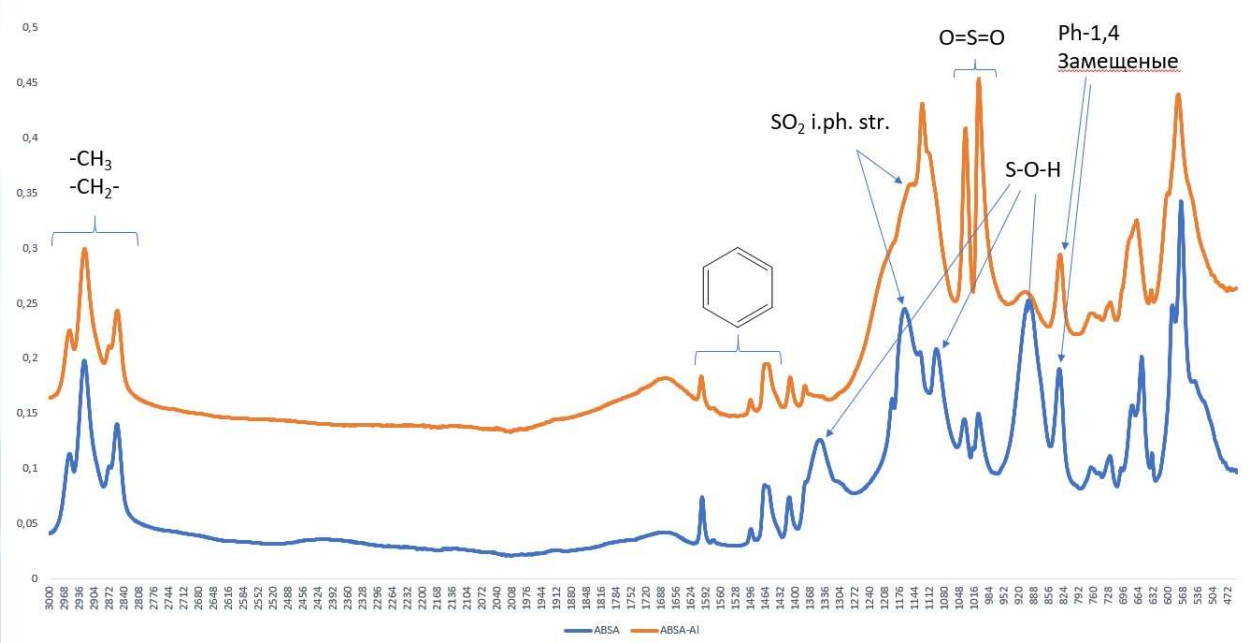


Рис 1. Сравнение спектры FTIR АБСК с синтезированного катализатором АБСК-Al

ISSN 3030-3907

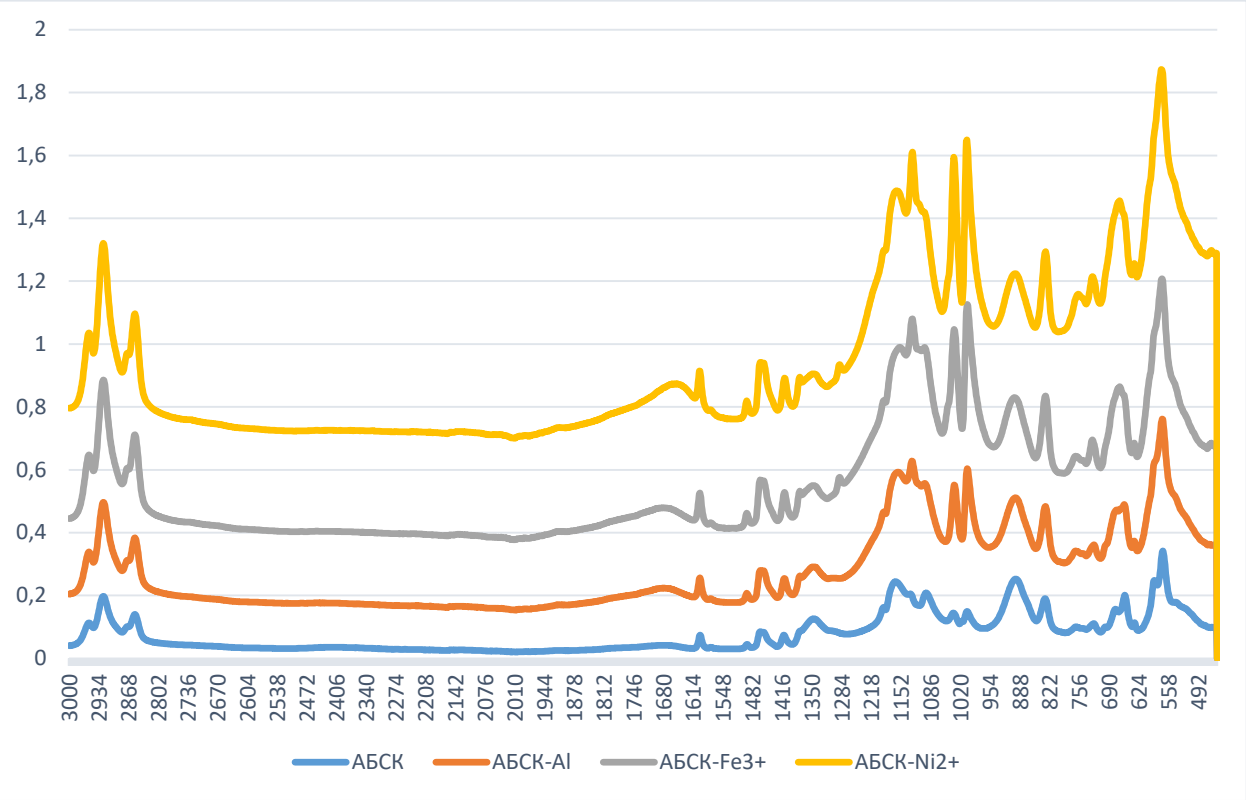


Рис 2. FTIR спектры синтезированных катализаторов

Совокупность данных ИК-спектроскопии (рис. 1 и рис. 2, на котором представлены спектры всех синтезированных катализаторов) подтверждает формирование целевых амфифильных алкилбензолсульфонатов металлов.

Термогравиметрический анализ (ТГА). Термическая стабильность синтезированного амфифильного катализатора АБСК-Al была изучена методом ТГА для оценки его пригодности к условиям акватермолиза. Анализ проводился путем регистрации потери массы образца при нагревании со скоростью 10 К/мин. Полученная термогравиметрическая кривая (рис 3) показывает, что термическое разложение АБСК-Al протекает в три основные стадии:

1. **Первая стадия:** Наблюдается потеря массы ~26% с максимальной скоростью разложения при 115°C, что, вероятно, связано с удалением адсорбированной или слабосвязанной воды и/или деструкцией наиболее лабильных фрагментов.
2. **Вторая стадия:** Потеря массы составляет ~22% с максимумом скорости при 242°C, что может соответствовать началу разложения органической части молекулы (алкильных цепей или бензольного кольца).
3. **Третья стадия:** Основная потеря массы (~43%) происходит при более высокой температуре, с пиком скорости деструкции при 481°C, что соответствует разложению сульфонатной группы и основной части органического лиганда.

ISSN 3030-3907

Результаты ТГА демонстрируют, что катализатор АБСК-Al сохраняет значительную часть своей массы до температур выше 250-300°C, типичных для процессов акватермолиза, что подтверждает его достаточную термическую устойчивость для применения в данном процессе.

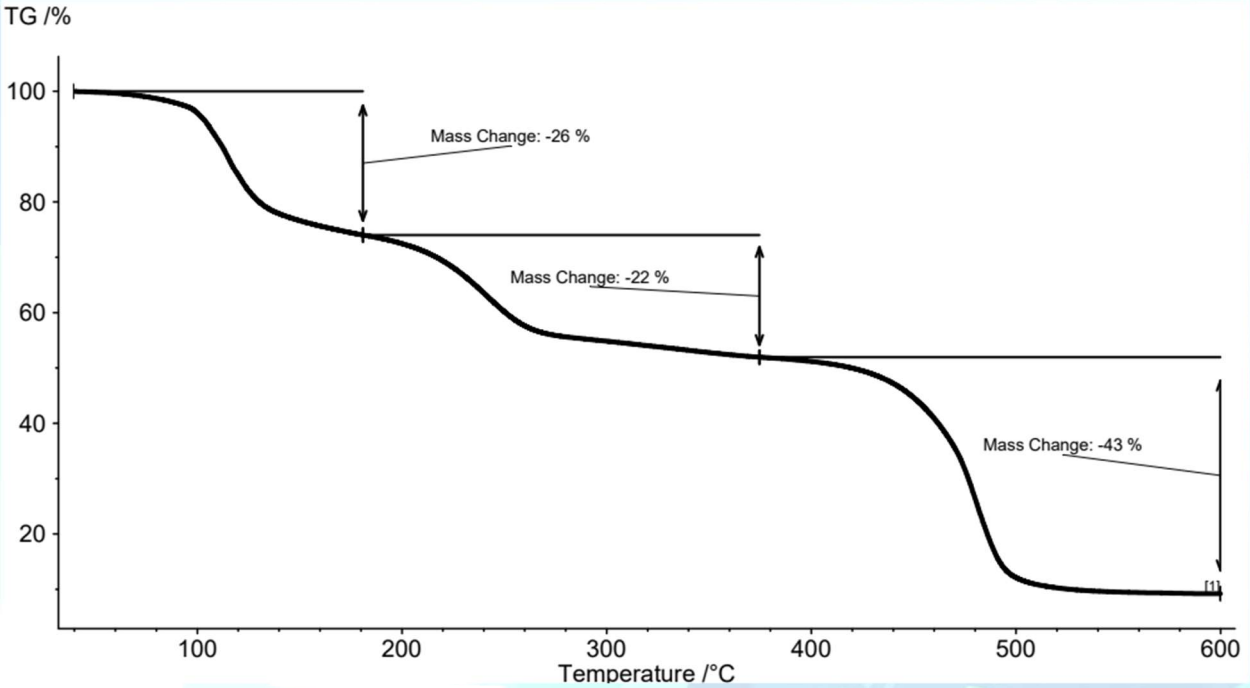


Рис 3. Результаты термогравиметрического анализа АБСК-Al.

Элементный анализ. Для подтверждения элементного состава синтезированного катализатора АБСК-Al и количественной оценки содержания ключевых элементов (C, H, S, O, Al) был проведен элементный анализ с использованием методов CHNS-O анализа и ICP-MS (для алюминия). Экспериментальные результаты сравнивались с теоретически рассчитанными значениями для предполагаемой структуры алкилбензолсульфоната алюминия (Таблица 1).

Таблица 1

Элементный состав АБСК-Al

Подход	Элементы, % масс.					СУММА
	C	H	S	O	Al	
Экспериментальный	62.57	7.00	7.49	18.85	4.09	100
Теоретический	62.74	8.17	10.46	15.68	2.95	100

- Содержание углерода (62.57%) близко к теоретическому (62.74%), что подтверждает сохранение основной углеродной структуры лиганда.
- Содержание водорода (7.00%) и серы (7.49%) заметно ниже теоретических значений (8.17% и 10.46% соответственно). Это может указывать на неполное протекание реакции сульфирования исходного сырья, частичную

ISSN 3030-3907

деструкцию алкильных цепей или сульфогрупп в ходе синтеза, либо на нестехиометрическое соотношение лиганда и металла.

• Содержание кислорода (18.85%) и алюминия (4.09%) превышает теоретические значения (15.68% и 2.95% соответственно). Повышенное содержание кислорода может быть связано с наличием адсорбированной воды или образованием оксо- или гидроксоформ алюминия. Более высокое содержание алюминия может свидетельствовать о неполном удалении избытка прекурсора алюминия или образовании полимерных структур с мостиковыми атомами кислорода.

Несмотря на наблюдаемые отклонения экспериментальных данных от теоретических расчетов, результаты элементного анализа в целом подтверждают успешное введение алюминия в структуру алкилбензолсульфонатного лиганда и формирование целевого продукта АБСК-Al. Выявленные расхождения могут быть обусловлены особенностями проведенного синтеза, чистотой исходных реагентов и возможным присутствием адсорбированной влаги или побочных продуктов.

Таким образом, в рамках данной работы был успешно осуществлен синтез амфифильных катализаторов на основе алкилбензолсульфонатов никеля(II), железа(III) и алюминия(III) путем взаимодействия соответствующих гидроксидов металлов с алкилбензолсульфокислотой. Структура полученных соединений была подтверждена методом ИК-Фурье спектроскопии. Анализ спектров показал сохранение характерных полос поглощения алкильных цепей и бензольного кольца лиганда, а также существенные изменения в области колебаний сульфогруппы, что однозначно свидетельствует об успешной координации ионов металлов (Ni^{2+}, Fe^{3+}, Al^{3+}) с сульфонатными группами и формировании целевых металлсодержащих амфифилов. Исследование термической стабильности катализатора АБСК-Al методом ТГА продемонстрировало его многостадийное разложение при нагревании, однако показало достаточную устойчивость в температурном диапазоне (до ~250-300°C), актуальном для потенциального применения в процессах каталитического акватермолиза. Данные элементного анализа для образца АБСК-Al, несмотря на некоторые количественные расхождения с теоретическими расчетами, в целом подтвердили успешное введение алюминия в структуру алкилбензолсульфонатного лиганда и соответствие элементного состава предполагаемой формуле. Таким образом, поставленная цель работы – синтез и базовая физико-химическая характеристика (структура, термическая стабильность, элементный состав) амфифильных алкилбензолсульфонатов

ISSN 3030-3907

Ni(II), Fe(III) и Al(III) – была успешно достигнута. Полученные и охарактеризованные соединения представляют интерес для дальнейшего исследования их каталитической активности.

ЛИТЕРАТУРЫ

1. Speight J. G. Heavy oil recovery and upgrading. – Gulf Professional Publishing, 2019.
2. Gray M. R. Fundamentals of partial upgrading of bitumen //Energy & Fuels. – 2019. – Т. 33. – №. 8. – С. 6843-6856.
3. Rosen M. J., Kunjappu J. T. Surfactants and interfacial phenomena. – John Wiley & Sons, 2012.
4. Schramm L. L., Schramm L. L. (ed.). Surfactants: fundamentals and applications in the petroleum industry. – Cambridge university press, 2000.
5. Wang J. et al. Aquathermolysis of heavy crude oil with amphiphilic nickel and iron catalysts //Energy & fuels. – 2014. – Т. 28. – №. 12. – С. 7440-7447.
6. Hart A. et al. Downhole heavy crude oil upgrading using CAPRI: Effect of steam upon upgrading and coke formation //Energy & fuels. – 2014. – Т. 28. – №. 3. – С. 1811-1819.
7. Nakamoto K. Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds, part B: applications in coordination, organometallic, and bioinorganic chemistry. – John Wiley & Sons, 2009.
8. Meyer R. F., Attanasi E. D., Freeman P. A. Heavy oil and natural bitumen resources in geological basins of the world: Map showing klemme basin classification of sedimentary provinces reporting heavy oil or natural bitumen //US Geol. Surv. Open-File Rep. – 2007. – Т. 2007. – С. 1084.
9. Martínez-Palou R. et al. Transportation of heavy and extra-heavy crude oil by pipeline: A review //Journal of petroleum science and engineering. – 2011. – Т. 75. – №. 3-4. – С. 274-282.
10. Mullins O. C. et al. Asphaltenes, heavy oils, and petroleomics. – Springer Science & Business Media, 2007.
11. Gray M. R. Upgrading oilsands bitumen and heavy oil. – University of Alberta, 2015.
12. Speight J. G. Hydrogen Production Processes in Refining Technology. – CRC Press, 2024.
13. Ancheyta J. Modeling and simulation of catalytic reactors for petroleum refining. – John Wiley & Sons, 2011.
14. Sonnauer A., Stock N. Synthesis and characterization of 2-phosphonoethanesulfonic acid and a barium-

ISSN 3030-3907

hydrogenphosphonatoethanesulfonate—BaH (O3P–C2H4–SO3) //Journal of Solid State Chemistry. – 2008. – Т. 181. – №. 3. – С. 473-479.
15. Wang M. et al. The thermal stabilization behavior and mechanism of a metal organic framework with high thermal stability towards PVC //New Journal of Chemistry. – 2022. – Т. 46. – №. 30. – С. 14395-14403.
16. Al Mamari H. H. Iron: From Basic Chemistry to Modern CH Bond Functionalization Catalysts. – 2025.
17. Cornils B. et al. (ed.). Applied homogeneous catalysis with organometallic compounds: a comprehensive handbook in four volumes. – John Wiley & Sons, 2017.
18. Ancheyta J. Modeling and simulation of catalytic reactors for petroleum refining. – John Wiley & Sons, 2011.
19. Aliev F. et al. Development of New Amphiphilic Catalytic Steam Additives for Hydrothermal Enhanced Oil Recovery Techniques //Catalysts. – 2022. – Т. 12. – №. 8. – С. 921.
20. Ахунов А. синтез амфифильных катализаторов и их применение в процессе акватермолиза высоковязкой нефти //Issue 3 of 2024 (145/2). – 2024. – Т. 3. – №. 155. – С. 5-11.

ISSN 3030-3907