

Si-Cu контактная масса для катализа в производстве покрытий для нефтегазопроводов

А. С. Жилин^{1*}, О. И. Ребрин¹, М. А. Малых¹, М. С. Печурин¹,
И. М. Ковенский²

¹Уральский федеральный университет имени первого Президента России
Б. Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

²Тюменский индустриальный университет, Тюмень, Россия

*a.s.zhilin@urfu.ru

Аннотация. Получены и проанализированы две контактные массы на основе системы кремний-медь: 25%Cu-75%Si и 50%Cu-50%Si для катализа в производстве гидрофобных покрытий. Проведена оптимизация стандартной методики восстановления хлорида меди(I) с целью получения мелкодисперсных частиц меди, обладающих высокой каталитической активностью. Показано, что восстановление возможно непосредственно в контакте с кремнием, полученный средний диаметр частиц меди составляет 5–10 мкм в обеих контактных массах (25%Cu-75%Si и 50%Cu-50%Si). Металлографический анализ показал рыхлую морфологию поверхностей раздела фаз кремний-медь, что необходимо для усиления каталитической активности контактных масс. Локальным химическим анализом методом растровой электронной микроскопии установлено соотношение размера частиц исходных поликристаллов хлорида меди(I) и полученных частиц меди в результате восстановления на кремнии. Глубокое восстановление позволяет получать частицы размером до 5 мкм. Полученные результаты представляют интерес для производства покрытий на основе кремнийорганических соединений, снижающих трение при транспорте углеводородов.

Ключевые слова: медь, кремний, контактная масса, катализ, дисперсность, восстановление, металлография

Для цитирования: Si-Cu контактная масса для катализа в производстве покрытий для нефтегазопроводов / А. С. Жилин, О. И. Ребрин, М. А. Малых [и др.]. – DOI 10.31660/0445-0108-2023-5-46-54 // Известия высших учебных заведений. Нефть и газ. – 2023. – № 5. – С. 46–54.

Si-Cu contact mass for catalysis in coatings industry for oil and gas pipes

Aleksandr S. Zhilin^{1*}, Oleg I. Rebrin¹, Mikhail A. Malykh¹,
Mikhail S. Pechurin¹, Ilya M. Kovenskiy²

¹Ural Federal University, Ekaterinburg, Russia

²Industrial University of Tyumen, Tyumen, Russia

*a.s.zhilin@urfu.ru

Abstract. Two contact masses were obtained and analyzed for their catalytic properties in the production of hydrophobic coatings. These masses are based on the silicon-copper system and consist of 25%Cu-75%Si and 50%Cu-50%Si compositions. A standard method of copper(I) chloride reduction was optimized to obtain finely dispersed copper particles with high catalytic activity. It is shown that reduction is possible directly in contact with silicon, the resulting average diameter of copper particles is 5-10 microns in both contact masses (25%Cu-75%Si and 50%Cu-50%Si). A metallographic analysis revealed a loose morphology of the silicon-copper phase interfaces, which is necessary to enhance the catalytic activity of the contact masses. Local chemical analysis by scanning electron microscopy has established the ratio of the particle size of the initial polycrystals of copper chloride(I) and the resulting copper particles as a result of reduction on silicon. The process of deep reduction makes it possible to obtain particles up to 5 microns in size. These results provide useful insights into the formulation of coatings containing organosilicon compounds to reduce friction in hydrocarbon transport.

Keywords: copper, silicon, contact mass, catalysis, dispersion, reduction, metallography

For citation: Zhilin, A. S., Rebrin, O. I., Malykh, M. A., Pechurin, M. S., & Kovenskiy, I. M. (2023). Si-Cu contact mass for catalysis in coatings industry for oil and gas pipes. *Oil and Gas Studies*, (5), pp. 46-54. (In Russian). DOI: 10.31660/0445-0108-2023-5-46-54

Введение

Кремний-медные контактные массы имеют широкое применение как материалы в катализе нефтехимических производств [1]. В основном модифицирование кремнием каталитических систем проводится с целью создания развитой поверхности, не всегда обладающей каталитической активностью, как правило, сорбционной [2]. Однако в данной работе использование Si-Cu контактной массы предлагается для разработки покрытий на основе кремнийорганических соединений, обладающих одним из самых низких параметров поверхностного натяжения [3], что необходимо для увеличения пропускной способности труб различного диаметра нефтегазовой отрасли за счет снижения потерь сопротивления на трение при эксплуатации нефтегазопроводов.

Решение задачи создания материалов, обладающих минимальным поверхностным натяжением, возможно с активным внедрением кремнийсодержащих функциональных материалов [4]. Для их получения необходима кремний-медная (Si-Cu) контактная масса, представляющая собой механическую смесь мелкодисперсных частиц меди и кремния, в последующем участвующая в получении кремнийорганического субстрата *in situ*. По стандартным технологиям не удается добиться мелкодисперсного состояния, по этим причинам для каждой контактной массы, легированной медью с малым содержанием — от 5 и вплоть до 50 % по массе, необходимо проводить оптимизацию методики получения мелкодисперсного состояния.

Поиск решений по получению кремний-медных контактных масс представляет актуальную задачу химической технологии нефтехимических производств, позволяющую создавать материалы, в том числе покрытия,

обеспечивающие максимальную пропускную способность изделий (труб различного диаметра и других поверхностей скольжения) при эксплуатации нефтегазопроводов за счет уменьшения потерь сопротивления на трение. Увеличение объемов транспорта углеводородов неразрывно связано с активным внедрением в эксплуатацию труб больших диаметров нефтегазопроводов, что, в свою очередь, требует создания новых технологий и материалов для успешной эксплуатации этих нефтегазопроводов.

Объект и методы исследования

Целью работы являлась разработка методики получения двух контактных масс с разным содержанием меди: 25%Cu-75%Si и 50%Cu-50%Si. Образование мелкодисперсных частиц меди в контакте с кремнием достигалось при непосредственном восстановлении хлорида меди(I) на кремнии. Далее, проводилось смешивание полученного хлорида меди(I) с кремнием и восстановление в токе водорода.

Работы по получению контактных масс, а также металлографический анализ выполнялись на базе Уральского федерального университета имени первого Президента России Б. Н. Ельцина и Тюменского индустриального университета.

Результаты и их обсуждение

За основу для оптимизации синтеза хлорида меди(I) была выбрана методика [5].

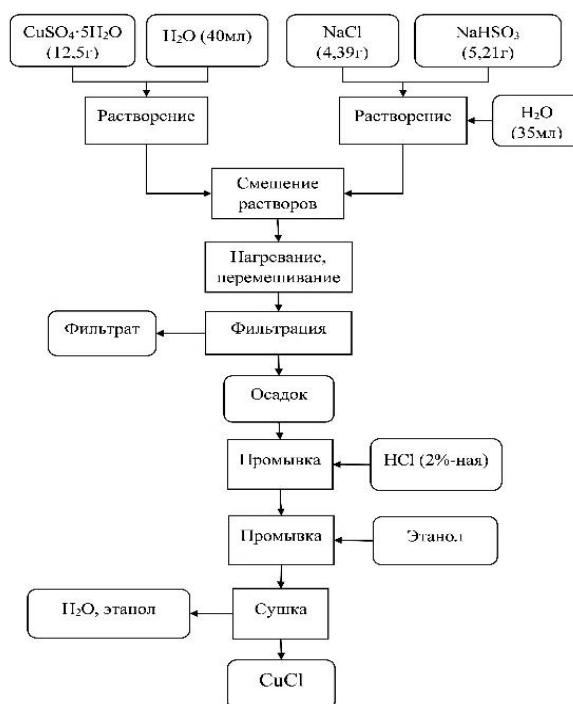


Рис. 1. Технологическая схема получения хлорида меди(I)

На первом этапе были приготовлены два раствора: раствор сульфата меди(II) и раствор хлорида натрия с гидросульфитом натрия в минимальном количестве воды. Смешивание растворов проводилось при интенсивном перемешивании, после раствор выдерживали при перемешивании до появления голубого цвета. Полученный осадок отфильтровывали и промывали этиловым спиртом с последующей сушкой. Полученный хлорид меди(I) использовали далее для получения механической смеси с кремнием. Технологическая схема получения приведена на рисунке 1.

Свежеполученный хлорид меди(I) в порошке кремния восстанавливали в токе водорода. Процесс восстановления состоял из нескольких этапов: 1) свежесоздаденный хлорид меди(I) смешивали с мелкодисперсным порошком кремния в фарфоровых чашках; 2) полученную смесь порошков разных составов засыпали в капилляры и нагревали; 3) капилляры соединялись с аппаратом Киппа, в котором по стандартной методике создавался ток водорода за счет реакции металлического цинка с соляной кислотой (рис. 2).

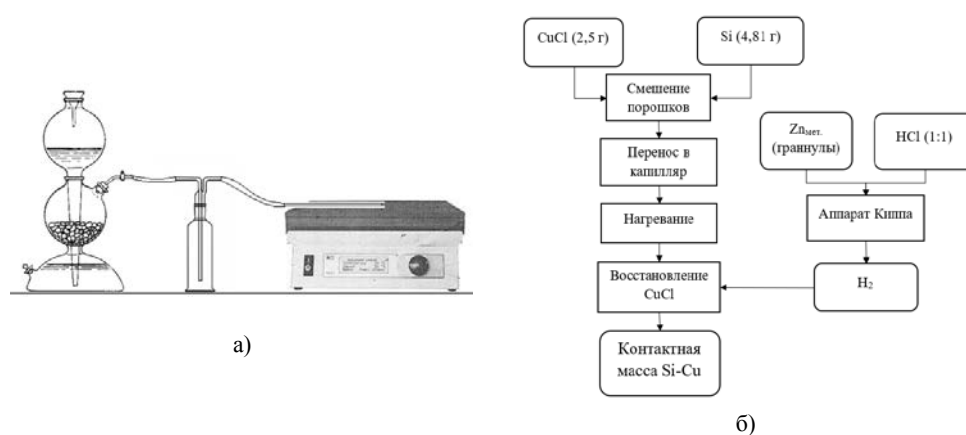


Рис. 2. **Восстановление контактной смеси в капилляре:**
а) общий вид установки; б) технологическая схема восстановления

Множество мелких частиц границ раздела фаз хлорида меди(I)/меди/кремния образуют развитую рыхлую поверхность (рис. 3 а, б), что положительно влияет на каталитические свойства контактной массы. Преимущественно поликристаллический характер частиц преобладает над аморфной составляющей фаз. Используемый для получения контактных масс хлорид меди(I) при последующем восстановлении не изменяет поликристаллическую морфологию фаз. По данным металлографии частицы меди находятся непосредственно в контакте с кремнием и равномерно распределены во всем объеме. Однородность смеси не требует гомогенизации с целью выравнивания химического состава.

На рисунке 3 в, г приведены изображения растровой электронной микроскопии для оценки локального химического состава и размера частиц: рис. 3 в: $\omega(\text{Cu}) = 12,26 \text{ \% масс.}$; $\omega(\text{Si}) = 82,19 \text{ \% масс.}$; $\omega(\text{Cl}) = 4,56 \text{ \% масс.}$;

рис. 3 г: $\omega(\text{Cu}) = 34,3 \text{ \% масс.}$; $\omega(\text{Si}) = 57,7 \text{ \% масс.}$; $\omega(\text{Cl}) = 12 \text{ \% масс.}$. Размер частиц меди варьируется в диапазоне 5–10 мкм, что доказывает возможность получения мелкодисперсных частиц каталитически активной меди диаметром 5 мкм. Исходный размер частиц хлорида меди(I) до восстановления составлял в среднем 10 мкм, размер частиц кремния в диапазоне 10–40 мкм.

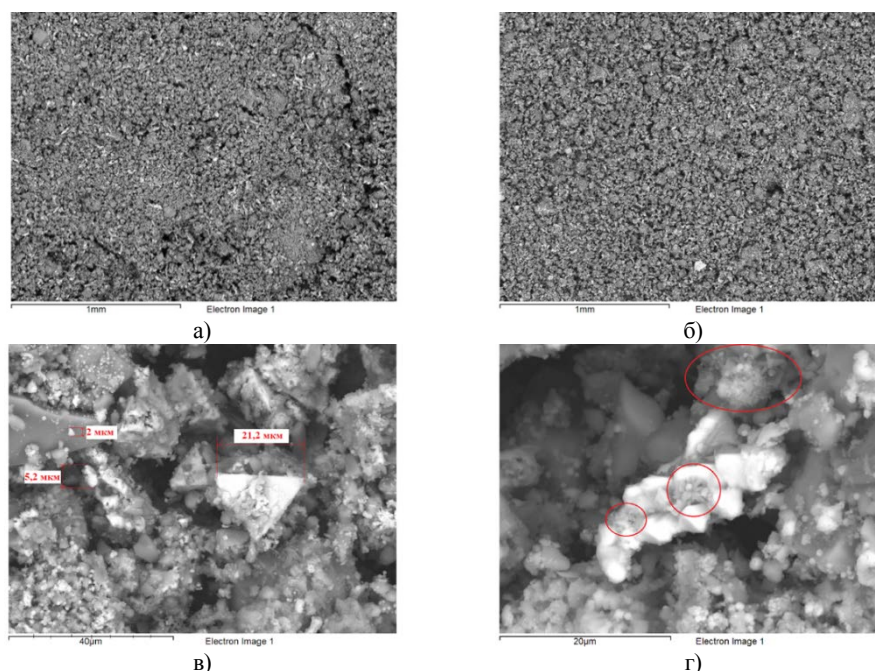


Рис. 3. Морфология структурных составляющих:
 а) контактная масса 25%Cu-75%Si; б) контактная масса 50%Cu-50%Si;
 в) хлорид меди(I)/медь/кремний; г) исходный хлорид меди(I)

Одним из вопросов последующих исследований является выявление способности к катализу частиц хлорида меди(I). Остаточное содержание хлорида меди(I) не должно препятствовать каталитической активности контактной массы, поскольку частицы меди распределены равномерно в структуре контактных масс, однако если каталитическая активность хлорида меди(I) в смеси с кремнием будет обладать приемлемой каталитической активностью, то восстановление до меди можно будет не проводить.

Особенность полученных контактных масс заключается в том, что, во-первых, восстановление проводилось одновременно в смеси с кремнием, и это гарантировало, что полученные частицы меди сразу становились связанными с поверхностью кремния, при этом размер частиц меди в контакте с кремнием оказался ниже, чем у хлорида меди(I) и инертного к восстановлению кремния. Во-вторых, распределение по объему контактной массы мелкодисперсных частиц меди соответствует гипотезе повышения каталитических свойств за счет равномерного распределения каталитически активных частиц во всем объеме твердой фазы. В-третьих, размер ча-

стиц в 5 мкм позволяет работать с разным количеством вещества, как малым, так и большим, на последующих стадиях получения кремнийорганических соединений. Эффективность превращений при большой загрузке напрямую зависит от площади реагирующих частиц и их распределения в объеме реагирующих фаз, таким образом, чем в более мелкодисперсном состоянии контактирующие частицы, тем выше скорости реакций.

Организация производства покрытий, снижающих трение скольжения, включает следующие производственно-технологические этапы: 1) получение каталитически активных многофазных смесей на основе Cu/Si, необходимых для синтеза кремнийорганических полисилоксанов; 2) получение материала покрытия на основе кремнийорганических производных полисилоксанов; 3) апробация технологии нанесения покрытия на внутреннюю поверхность трубы за счет напыления полученного кремнийорганического материала.

С производственно-технологической стороны можно охарактеризовать получение каталитически активных многофазных смесей на основе Cu/Si как работу участка предприятия, которым может являться в том числе лаборатория. В производственные процессы первого этапа входят подготовка сырья для синтеза каталитически активных смесей, операции восстановления меди(II) до меди(I), контроль качества полученных порошков с использованием металлографического анализа, подготовка полученных реакционных каталитических смесей для следующей стадии получения кремнийорганических покрытий.

Второй этап организации производства включает работу участка или, так же как и в первом случае, работу лаборатории по получению кремнийорганических материалов. В производственные процессы второго этапа входят непосредственно синтез кремнийорганического субстрата, последующая очистка и выделение в виде, допустимом к использованию. В основе технологии получения кремнийорганического субстрата лежат процессы гидролиза галогенидов, кремнийсодержащих соединений в присутствии галогеналканов и алифатических спиртов. Конечной целью является получение производных полисилоксана или полисилоксанов, в структуре которых есть как полярные связи, обусловленные наличием кислорода, так и неполярные участки от алкильных заместителей. Конечный продукт в виде суспензии или жидкой фазы в очищенном состоянии поступает на третий этап производства.

Третий этап производства представляет собой участок по нанесению покрытий на поверхности из стали, обработанные адгезионными покрытиями для лучшего сцепления материалов, снижающих трение скольжения. За основу технологии нанесения предлагается использовать термическое напыление кремнийорганических материалов, как правило, имеющих сравнительно низкие температуры кипения и, как следствие, легко переводимых в газовую фазу, находясь в растворах или суспензиях с пропиленгликолем или другими спиртами, легко испаряющимися при нагревании. Технология термического распыления позволяет создавать мобильные

переносные комплексы для нанесения покрытий, что, в свою очередь, позволяет апробировать технологию на трубах разных диаметров. Стационарный участок третьего этапа производства включает работу с трубами малых диаметров, а также любые лабораторные работы и сопровождение разработки мобильных устройств напыления.

Рост интереса к покрытиям внутренних поверхностей труб нефтегазопроводов, снижающих сопротивление при транспорте углеводородов, то есть при эксплуатации нефтегазопроводов, вызван постоянным увеличением объемов потребления углеводородов всеми отраслями промышленности, в особенности металлургией, машиностроением и приборостроением, как на внутреннем рынке, так и на мировом. Металлургическая промышленность активно разрабатывает и внедряет в эксплуатацию трубы больших диаметров для транспорта углеводородов на большие расстояния в сложных климатических условиях. В этой связи подготовка труб при строительстве нефтегазопроводов является ключевой стадией перед запуском нефтегазопроводов в работу для их успешной последующей эксплуатации. Использование новых материалов и технологий, в особенности совместимых с возможностью как стационарного, так и нестационарного способа обработки внутренних поверхностей труб, позволит сделать транспорт углеводородов в большей степени эффективным за счет минимизации потерь на сопротивление трения скольжения.

Выводы

В результате работы получены две кремний-медные контактные массы с разным содержанием меди: 25%Cu-75%Si и 50%Cu-50%Si. Разработана методика получения мелкодисперсных частиц меди в контакте с кремнием. Металлографический анализ показал рыхлую поверхность поликристаллических структур. Растровой электронной микроскопией установлены следующие размеры частиц: исходный хлорид меди(I) для получения контактных масс имел диаметр частиц 10 мкм, частицы меди находились в распределении от 5 до 10 мкм. Малый размер полученных частиц меди и равномерное распределение в объеме контактной смеси являются структурными особенностями строения полученных контактных масс, что позволяет предложить их использовать в катализе для получения кремнийорганических материалов покрытий поверхностей скольжения, особенно актуальных в транспорте углеводородов при эксплуатации нефтегазопроводов.

Список источников

1. Jones, R. G. Silicon-containing polymers : the science and technology of their synthesis and applications / R. G. Jones, W. Ando, J. Chojnowski. – Springer Science & Business Media, 2013. – URL: <https://doi.org/10.1007/978-94-011-3939-7>. – Text : electronic.

2. Wang, D. Catalytic Systems for the Cross-Linking of Organosilicon Polymers / D. Wang, J. Klein, E. Mejía. – DOI 10.1002/asia.201700304. – Direct text // Chemistry – An Asian Journal. – 2017. – Vol. 12, Issue 11. – P. 1180–1197.
3. Recent Advances in Rochow-Müller Process Research : Driving to Molecular Catalysis and to a More Sustainable Silicone Industry / Y. Zhang, J. Li, H. Liu [et al.]. – DOI 10.1002/cctc.201900385. – Direct text // ChemCatChem. – 2019. – Vol. 11, Issue 12. – P. 2757–2779.
4. Preparation, Properties and Application of Polysiloxane Based on Dynamic Covalent Bonds / H. Su, B. Wang, L. Wang [et al.]. – Direct text // Polymeric Materials Science and Engineering. – 2021. – Vol. 37, Issue 9. – P. 165–174.
5. Карякин, Ю. В. Чистые химические вещества / Ю. В. Карякин, И. И. Ангелов. – 4-е изд., перераб. и доп. – Москва : Химия, 1974. – 408 с. – Текст : непосредственный.

References

1. Jones, R. G., Ando, W., & Chojnowski, J. (2013). Silicon-containing polymers: the science and technology of their synthesis and applications. Springer Science & Business Media. (In English). Available at: <https://doi.org/10.1007/978-94-011-3939-7>
2. Wang, D., Klein, J., & Mejía, E. (2017). Catalytic Systems for the Cross-Linking of Organosilicon Polymers. Chemistry - An Asian Journal, 12(11), pp. 1180-1197. (In English). DOI: 10.1002/asia.201700304
3. Zhang, Y., Li, J., Liu, H., Ji, Y., Zhong, Z., & Su., F. (2019). Recent Advances in Rochow-Müller Process Research: Driving to Molecular Catalysis and to a More Sustainable Silicone Industry. ChemCatChem, 11(12), pp. 2757-2779. (In English). DOI: 10.1002/cctc.201900385
4. Su, H., Wang, B., Wang, L., Jing, X., Bian, Ch., & Wang, Sh. (2021). Preparation, Properties and Application of Polysiloxane Based on Dynamic Covalent Bonds. Polymeric Materials Science and Engineering, 37(9), pp. 165-174. (In English).
5. Karyakin, Yu. V., & Angelov, I. I. (1974). Chistye khimicheskie veshchestva. 4th edition, revised and expanded. Moscow, Khimiya Publ., 408 p. (In Russian).

Информация об авторах/Information about the authors

Жилин Александр Сергеевич, кандидат технических наук, доцент кафедры физико-химических методов анализа, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург, a.s.zhilin@urfu.ru.

Ребрин Олег Иринархович, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой физико-химических методов анализа, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург

Aleksandr S. Zhilin, Candidate of Engineering, Associate Professor at the Department of Physical and Chemical Analysis, Ural Federal University, Ekaterinburg, a.s.zhilin@urfu.ru

Oleg I. Rebrin, Doctor of Chemistry, Professor Head of the Department of Physical and Chemical Analysis, Ural Federal University, Ekaterinburg

Малых Михаил Александрович,
студент кафедры редких металлов и
наноматериалов, Уральский федера-
льный университет имени первого
Президента России Б. Н. Ельцина,
г. Екатеринбург

Печурин Михаил Сергеевич,
студент кафедры физико-химических
методов анализа, Уральский федера-
льный университет имени первого
Президента России Б. Н. Ельцина,
г. Екатеринбург

Ковенский Илья Моисеевич,
доктор технических наук, профессор
кафедры материаловедения и
технологии конструкционных ма-
териалов, Тюменский индустриальный
университет, г. Тюмень, ORCID:
<https://orcid.org/0000-0003-3241-8084>

Mikhail A. Malykh, Student at the
Department of Rare Metals and Nano-
materials, Ural Federal University,
Ekaterinburg

Mikhail S. Pechurin, Student at the
Department of Physical and Chemical
Analysis, Ural Federal University,
Ekaterinburg

Ilya M. Kovenskiy, Doctor of En-
gineering, Professor at the Department
of Material Science and Technology of
Structural Materials, Industrial Universi-
ty of Tyumen, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3241-8084>

Статья поступила в редакцию 25.09.2023; одобрена после рецензирования
06.10.2023; принята к публикации 10.10.2023.

The article was submitted 25.09.2023; approved after reviewing 06.10.2023; accepted
for publication 10.10.2023.