

УДК 542.943.6

ВЛИЯНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЫРЫХ НЕФТЕЙ

Р.А. Федоров¹, А.В. Акопян¹, И.С. Балакин², А.В. Анисимов^{1*}, Э.А. Караханов¹

(¹ кафедра химии нефти и органического катализа химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, ² кафедра геологии и геохимии горючих ископаемых геологического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова; *e-mail: sulfur45@mail.ru)

Исследовано влияние окислительных процессов на физико-химические параметры сырых нефтей. Определены физико-химические параметры нефти: кислотность отдельных фракций нефти, элементный состав, плотность и вязкость. Приведены данные ИК-спектров отдельных нефтяных фракций и сырой нефти.

Ключевые слова: нефть, окислительная обработка, физико-химические свойства.

Увеличение объемов добычи тяжелых высоковязких нефтей и растущие при этом затраты на транспорт и переработку требуют создания технологий предварительной обработки, которые смогут обеспечить снижение содержания серы, не затрагивая при этом физико-химических параметров нефти, такие как вязкость, плотность, элементный состав, кислотность, фракционный состав и т.д. [1, 7]. Находящиеся в нефти сероорганические соединения оказывают отрицательное воздействие на качество нефтепродуктов: понижается стабильность автомобильных бензинов, их восприимчивость к присадкам, увеличиваются способность к нагарообразованию и коррозионная агрессивность, а также уменьшается срок службы катализаторов, трубопроводов и технологического оборудования на нефтеперерабатывающих заводах [2-4].

В процессе окислительной обработки нефтяные серосодержащие соединения (сульфиды, тиофены и их бензопроизводные) окисляются сначала до сульфоксидов, а затем до сульфонов. Использование этого метода позволяет достичь низкого уровня содержания серы с удалением химически малоактивных производных бензотиофена и дибензотиофена в сырой нефти [5, 7] при весьма простом технологическом оформлении процесса [5, 7, 8]. С помощью окислительной обработки можно влиять на такие физико-химические параметры нефти как вязкость, элементный состав, кислотность фракций нефти и т. д. [8, 9].

Для транспортировки нефтей с повышенной вязкостью требуется увеличение мощности перекачивающих агрегатов, и в этом случае особенно важно уменьшение величины такого физико-химического параметра, как вязкость. Переработка вязкой нефти требует усовершен-

ствования технологических схем на всех стадиях, что приводит к увеличению затрат не только на ее транспорт, но также на добычу и переработку [9]. Основные характеристики, определяющие особенности технологических процессов, связанных с переработкой нефти повышенной вязкости, связаны со структурно-механическими свойствами, на которые большое влияние оказывает содержание в нефти высокомолекулярных соединений, в том числе асфальтенов. В малопарафинистых нефтях высокая вязкость нефти обусловлена присутствием асфальтенов [10, 11].

Кислотность нефти и нефтепродуктов зависит от содержания в них нафтеновых, карбоновых и гидроксикарбоновых кислот, фенолов и других соединений кислотного характера. Из перечисленных соединений нафтеновые кислоты играют доминирующую роль [12, 13]. Наряду с моноциклическими нафтеновыми кислотами в нефтях содержатся и полициклические кислоты с двумя и более циклами в молекуле. Жирные кислоты, фенолы и другие кислые вещества присутствуют в нефтях в незначительном количестве, однако их содержание сказывается на величине общей кислотности. На основании вышесказанного кислотность нефти и ее продуктов принято выражать не в содержании тех или иных кислых веществ, а в массе щелочи, отнесенной к единице массы или объема анализируемого нефтепродукта или нефти, которая идет на нейтрализацию всех кислых органических соединений [14, 15]. Присутствие органических кислот в нефтепродуктах крайне нежелательно, особенно это относится к низкомолекулярным жирным кислотам, обладающим большой коррозионной агрессивностью. Поэтому кислотность топлив и масел строго нормируется в соответствующих ГОСТах [16].

Цель данной работы – определение влияния процесса окислительной обработки на изменение физико-химических параметров сырой нефти.

Экспериментальная часть

В работе использовали легкую нефть Майорского месторождения (Оренбургская обл.) с содержанием серы 1,37 мас.% и тяжелую нефть с содержанием серы 1,24 мас.%, предоставленную Московским НПЗ. Основные физико-химические показатели сырых нефтей представлены в табл. 1.

В качестве окислителя применяли водные растворы пероксида водорода («Prime Chemicals Group»). Использовали муравьиную кислоту (88%-й водный раствор, «ч.д.а.», компонент-реактив) и олеиновую кислоту («х.ч.», Реахим), соль $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ («Aldrich Chemical»). Экстрагентом служил ацетон («ч.»), в качестве растворителя для определения массовой доли асфальтенов применяли *n*-гексан («ч.д.а.», «Экос-1»). Для определения кислотности нефтяных фракций использовали гидроксид калия («х.ч.»), янтарную кислоту («х.ч.»), этанол («ч.»), фенолфталеин и индикатор нитрозиновый желтый.

Определение содержания серы в образцах до и после обессеривания проводили на рентгеновском энергодисперсионном анализаторе серы «АСЭ-2 ОАО» (НПП «Буревестник») с относительной погрешностью не более 5%, диапазон определяемой концентрации составлял от 50 до 50000 ppm.

Обессеривание нефти проводили по нижеприведенной схеме. К 10 мл образца сырой нефти

добавляли необходимый объем окислительной композиции с учетом того, что мольные соотношения $\text{S} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{кислота} : \text{Mo}$ составляют от 1:1:0:0 до 1:4:1:0,02. Реакцию проводили при постоянном перемешивании при 20 °С в течение 2–6 ч. Реакционную смесь промывали водой (два раза по 10 мл) и обрабатывали 12 мл экстрагента, содержащего 20 об.% воды. Продукты окисления отделяли центрифугированием, сушили и анализировали на содержание серы.

Определение кинематической и динамической вязкости нефти проводили по методике ГОСТ 33-2016 с помощью стеклянного вискозиметра при комнатной температуре. Кислотность нефтяных фракций определяли по ГОСТ 5985-79, фракционный состав нефти – по результатам атмосферной разгонки, проведенной согласно ГОСТ 2177-99.

Элементный анализ нефти проводили на анализаторе компании «LECO» серии CHN628 для получения данных о содержании азота, углерода и водорода в органических соединениях.

ИК-спектры сырых нефтей регистрировали с помощью прибора «Nicolet IR200 FT-IR».

Определение асфальтенов в исходной и окисленной нефти проводили по следующей методике: 5–10 г образца растворяли в 40-кратном количестве *n*-гексана и оставляли в темноте на 18–20 ч для выпадения асфальтенов. По истечении этого времени раствор фильтровали, осадок промывали гексаном до исчезновения масляных пятен на фильтре до тех пор, пока стекающий с фильтра гексан не становился совершенно прозрачным. После этого осадок на фильтре растворяли в горячем бензоле, помещали его во взвешенную

Т а б л и ц а 1

Физико-химические показатели легкой и тяжелой нефтей

Показатель	Легкая нефть (Майорское месторождение)	Тяжелая нефть (Московский НПЗ)
Плотность, кг/м ³	864,5	930,7
Кинематическая вязкость, сСт	1,14	2,623
Динамическая вязкость, мПа·с	0,99	2,3
Содержание общей серы, ppm	13700	12400
Содержание меркаптанов, ppm	26	8
Содержание асфальто-смолистых веществ, мас.%	2,7	5,56
Содержание воды, об.%	0,6	0,1

колбу и отгоняли бензол до получения постоянной массы колбы с погрешностью 0,01% [17]. Содержание асфальтенов находили по формуле:

$$[Асф.] = 100 \cdot (a/A), \text{ мас.}\%,$$

где a – масса полученного осадка, A – навеска образца нефти.

Результаты и их обсуждение

Процесс окислительной обработки сырой нефти состоит из двух стадий:

- 1) окисление нефти с помощью окислительной композиции,
- 2) извлечение продуктов окисления из сырья.

Проведенные ранее исследования показали, что экстракция ацетоном – наиболее эффективный метод извлечения окисленных серосодержащих соединений [5]. Оптимальный состав окислительной композиции, молярные соотношения компонентов и условия окисления были подобраны в предыдущих исследованиях [5, 6].

Полученные данные (табл. 2, 3) показывают, что при ужесточении условий окисления значительно изменяются вязкость и содержание асфальтенов как в тяжелой, так и в легкой нефти. Увеличение массовой доли асфальтенов в окисленной нефти, скорее всего, связано с увеличением доли фракции нерастворимых асфальтенов, а

Т а б л и ц а 2

Изменение физико-химических показателей легкой нефти (20 °С, время реакции 2 ч, мольное соотношение S : H₂O₂ : HCOOH = 1:4:1; концентрация H₂O₂ равна 37 и 50 об. %; концентрация поверхностно-активного вещества (SPAN-85) равна 0,1 мас.%) [5]

Показатель	Исходная нефть	Окисленная нефть (концентрация H ₂ O ₂ равна 37%)	Окисленная нефть (концентрация H ₂ O ₂ равна 50%)
Плотность, кг/м ³	864,5	847	853
Кинематическая вязкость, сСт	1,14	1,25	2,47
Динамическая вязкость, мПа·с	0,99	1,04	2,09
Содержание общей серы, ppm	13700	6870	4821
Содержание меркаптанов, ppm	26	0	0
Содержание асфальто-смолистых веществ, мас.%	2,7	2,9	4,3
Содержание воды, об.%	0,6	0,4	0,4

Т а б л и ц а 3

Изменение физико-химических показателей тяжелой нефти (20 °С, время реакции 2 ч)

Показатель	Исходная нефть	Окисленная нефть	
		мягкие условия*	жесткие условия**
Плотность, кг/м ³	930	916	965
Кинематическая вязкость, сСт	2,623	2,3	2,97
Динамическая вязкость, мПа·с	2,3	2,093	2,09
Содержание общей серы, ppm	13700	9000	6700
Содержание меркаптанов, ppm	8	0	0
Содержание асфальто-смолистых веществ, мас.%	5,5	4,38	6,43
Содержание воды, об.%	0,1	0,4	0,4

*Мягкие условия – мольное соотношение S : H₂O₂ : олеиновая кислота : Мо = 1:1:1:0,02; концентрация H₂O₂ равна 10 об.%; **жесткие условия – мольное соотношение S : H₂O₂ : HCOOH : Мо = 1:4:1:0,02; концентрация H₂O₂ равна 50 об.%.

Т а б л и ц а 4

Элементный состав легкой нефти (20 °С, время реакции 2 ч, мольное соотношение S : H₂O₂ : HCOOH = 1:4:1; концентрация H₂O₂ равна 37 и 50 об.%; концентрация ПАВ (SPAN-85) равна 0,1 мас.%) [5]

Элемент (мас.%)	N	C	H	S	O
Исходная нефть	0,00	85,07	12,55	1,37	1,01
Окисленная нефть (H ₂ O ₂ 37 об.%)	0,00	84,77	12,63	0,71	1,89
Окисленная нефть (H ₂ O ₂ 50 об.%)	0,00	84,79	12,63	0,50	2,08

Т а б л и ц а 5

Элементный состав тяжелой нефти (20 °С, время реакции 2 ч)

Элемент (мас.%)	N	C	H	S	O
Исходная нефть	0,08	85,71	12,45	1,24	0,53
Окисленная нефть (мягкие условия)*	0,06	84,94	12,39	0,90	1,71
Окисленная нефть (жесткие условия)**	0,08	81,84	11,93	0,50	5,66

*Мягкие условия – мольное соотношение S : H₂O₂ : олеиновая кислота : Мо = 1:1:1:0,02; концентрация H₂O₂ равна 10 об.%; **жесткие условия – мольное соотношение S : H₂O₂ : HCOOH : Мо = 1:4:1:0,02; концентрация H₂O₂ равна 50 об.%.

Т а б л и ц а 6

Данные по кислотности фракций легкой нефти (20 °С, время реакции 2 ч, мольное соотношение S : H₂O₂ : HCOOH = 1:4:1, концентрация H₂O₂ равна 37 и 50 об.%, концентрация ПАВ (SPAN-85) равна 0,1 мас.%) [5]

Кислотность (мг КОН/100 мл)	Бензин	Дизель	Остаток
Исходная нефть	7,99	11,88	25
Окисленная нефть (H ₂ O ₂ 37 об.%)	13,78	32,18	41,4
Окисленная нефть (H ₂ O ₂ 50 об.%)	24,51	51,32	43,5

Т а б л и ц а 7

Данные по кислотности фракций тяжелой нефти (20°С, время реакции 2 ч)

Кислотность (мг КОН/ 100 мл)	Бензин	Дизель	Остаток
Исходная нефть	–	7,68	51,68
Окисленная нефть (мягкие условия)*	6,27	21,5	54,5
Окисленная нефть (жесткие условия)**	12,55	52,88	49,68

*Мягкие условия – мольное соотношение S : H₂O₂ : олеиновая кислота : Мо = 1:1:1:0,02; концентрация H₂O₂ равна 10 об.%; **жесткие условия – мольное соотношение S : H₂O₂ : HCOOH : Мо = 1:4:1:0,02; концентрация H₂O₂ равна 50 об.%.

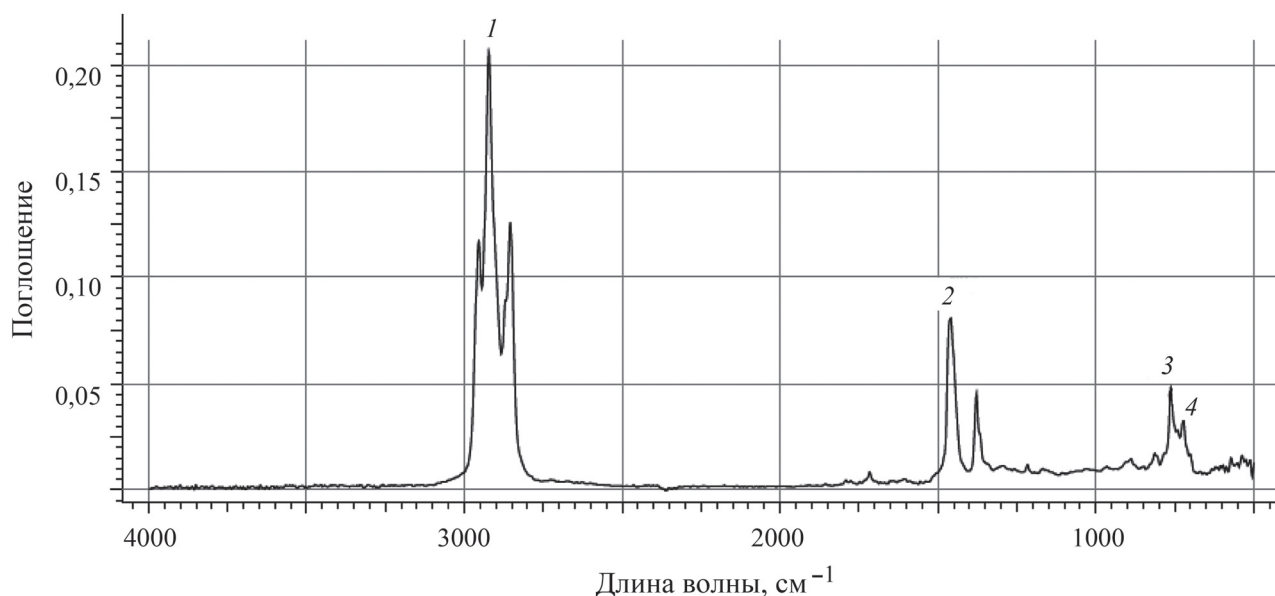


Рис. 1. ИК-спектр тяжелой нефти: 1, 2 – углеводороды нефти, 3 – тиофены, 4 – сульфиды

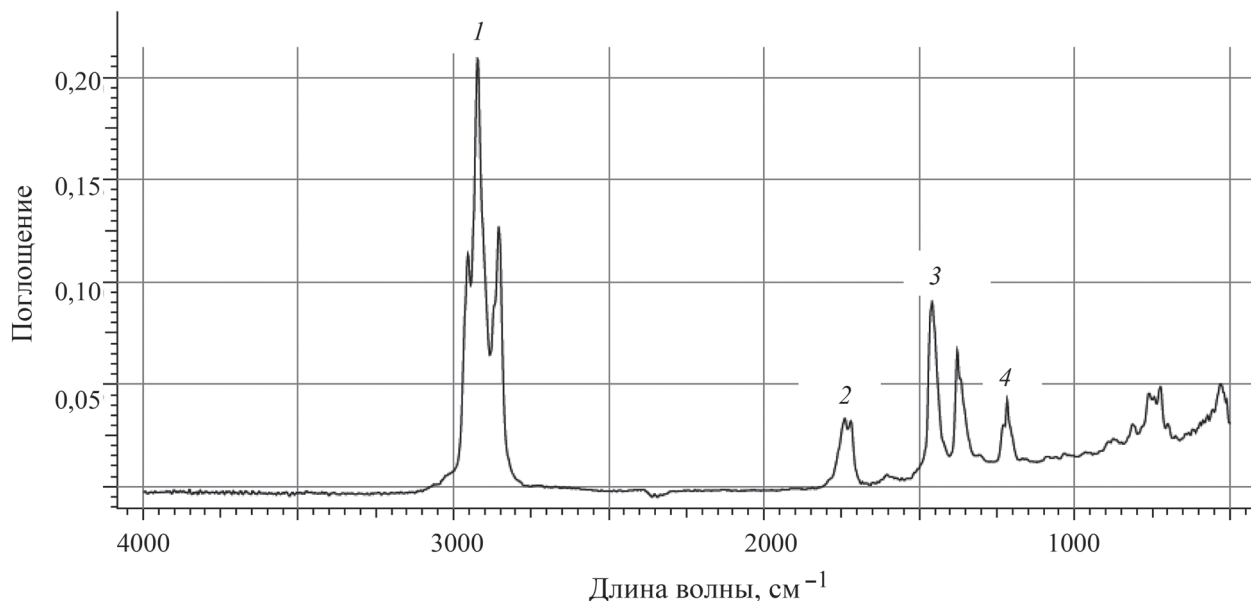


Рис. 2. ИК-спектр тяжелой нефти, окисленной в мягких условиях: 1, 3 – углеводороды нефти, 2 – карбоксильная группа, 4 – сульфоны (20 °С, время реакции 2 ч; мольное соотношение S : H₂O₂ : олеиновая кислота : Мо = 1:1:1:0,02; концентрация H₂O₂ равна 10 об.%)

также за счет флокуляции растворимых асфальтенов в процессе окислительной обработки, а увеличение вязкости в свою очередь коррелирует с увеличением содержания асфальтенов. Важный аргумент в пользу изменения качественных характеристик продукта – данные по элементному составу сырых и окисленных нефтей.

Полученные данные (табл. 4, 5) свидетельствуют о том, что при окислительной обработке как легкой, так и тяжелой нефти увеличивается доля кислорода. Это связано с побочными реакциями окисления, использованием в окислитель-

ной композиции карбоновых кислот и уменьшением доли серы. Для подтверждения данных по увеличению кислорода (табл. 4, 5) проведены измерения кислотностей фракций сырых и окисленных нефтей.

Полученные данные (табл. 6, 7) свидетельствуют о том, что при окислительной обработке сырых нефтей увеличивается кислотность нефтяных фракций, а это, в свою очередь, коррелирует с данными по увеличению доли кислорода в нефти, которая подвергалась окислительной обработке. Увеличение кислотности, также как и увеличение

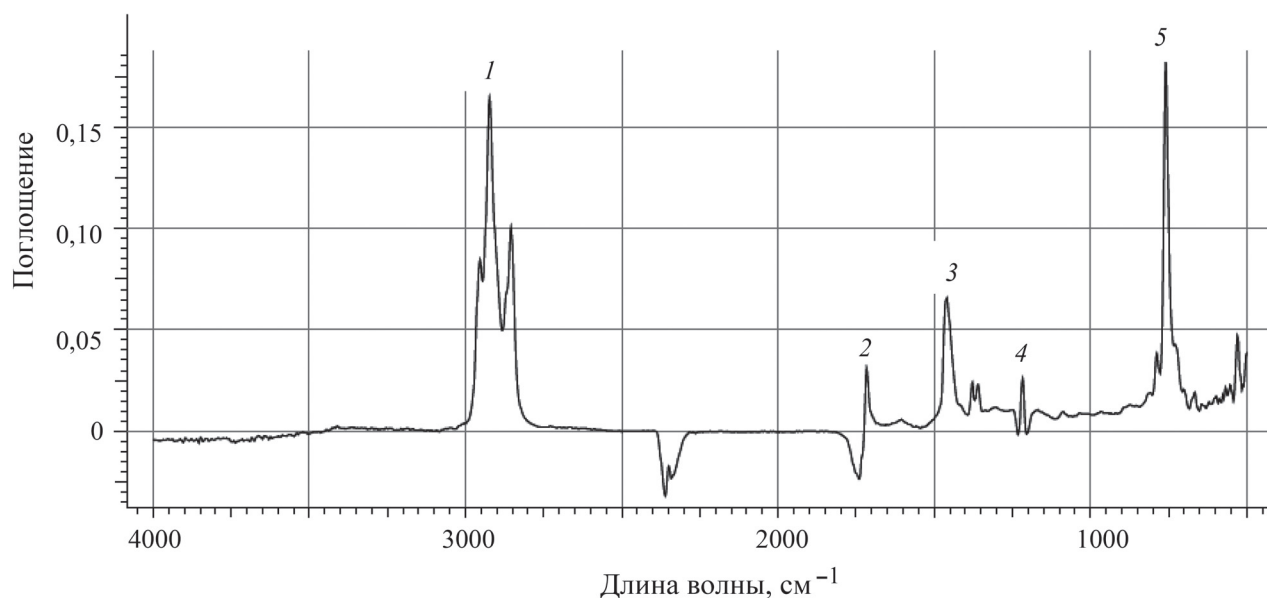


Рис. 3. ИК-спектр тяжелой нефти, окисленной в жестких условиях: 1, 3 – углеводороды нефти, 2 – карбоксильная группа, 4 – сульфоны, 5 – сульфоксиды (20 °С, время реакции 2 ч; мольное соотношение S : H₂O₂ : HCOOH : MoO₄ = 1:4:1:200; концентрация H₂O₂ равна 50 об.%)

доли кислорода в нефтях, обусловлено образованием карбоксильных групп за счет окисления алкильных групп в ароматических соединениях и использованием в окислительных композициях карбоновых кислот. Наличие карбоксильных групп в молекулах соединений, составляющих исследованные образцы нефтей, было подтверждено данными ИК-спектроскопии (рис. 1–3).

Характерные для –COOH-групп полосы в области 1770 см⁻¹ обнаружены в образцах нефти, окисленных как в мягких, так и в жестких условиях. Кроме того, в спектрах можно обнаружить полосы, характерные для SO- и SO₂-групп (750 и 1220 см⁻¹ соответственно), которые образуются при окислении сероорганических соединений [18].

Полученные результаты свидетельствуют о том, что при окислительной обработке сырых нефтей в молекулах их компонентов образуются карбоксильные группы, а также происходит окисление серосодержащих соединений до сульфонов

и сульфоксидов. Данные ИК-спектров находятся в согласии с результатами определения элементного состава и кислотности нефтяных фракций, полученными ранее (табл. 4–7).

Таким образом, окислительная обработка оказывает значительное влияние на физико-химические параметры легких и тяжелых сырых нефтей (вязкость, элементный состав, кислотность фракций), а также на изменение химического состава нефтей и их фракций.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса РФ на 2014–2020 гг.», Мероприятие 1.3. Соглашение о предоставлении Субсидии 14.607.21.0173 от 26.09.2017 г., уникальный идентификатор прикладных научных исследований RFMEFI60717X0173.

Конфликта интересов нет.

Дополнительных материалов нет.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Javadli R., de Klerk A. // Petrochem. Res. 2012. N 1. P. 3.
- Shang H., Zhang H. // J. Industrial and Engineering Chem. 2013. Vol. 19. P. 1426.
- Campos-Martin J.M., Capel-Sanchez M.C., Perez-Prezas P., Fierro J.L. // J. Chem. Technol. Biotechnol. 2010. Vol. 85. P. 879.
- Rana M.S., Samano V.A. // Fuel. 2007. Vol. 86. P. 1216.
- Акопян А.В., Федоров Р.А., Анисимов А.В. и др. // Нефтехимия. 2017. Т. 57. № 6. С. 754 (Акопян А.В., Федоров Р.А., Анисимов А.В. et al. // Petrol. Chemistry. 2018. Vol. 58. N 1. P. 13).
- Акопян А.В., Иванов Е.В., Поликарпова П.Д. и др. // Нефтехимия. 2015. Т. 55. № 5. С. 426 (Акопян А.В., Иванов Е.В., Поликарпова П.Д. et al. // Petrol. Chemistry. 2015. Vol. 55. N 7. P. 571).
- Акопян А.В., Федоров Р.А., Андреев Б.В. и др. // Журнал

- прикладной химии. 2018. Т. 91. № 4. С. 100 (*Akopyan A.V., Fedorov R.A., Andreev B.V. et al. // Russian Journal of Applied Chemistry. 2018. Vol. 91. N 4. P. 529.*)
8. *Jiang Z., Lu H., Zhang Y., Li C. // Chin. J. Catal. 2011. Vol. 32. Is. 5. P. 70.*
 9. *Dehkordi A.M., Kiaei Z., Sobati M.A. // Fuel Process. Technol. 2009. Vol. 90. P. 435.*
 10. *Ilyin S., Arinina M., Polyakova M. // Journal of Petroleum Science and Engineering. 2016. Vol. 147. P. 211.*
 11. *Wu. C., Lei G-L., Yao C-j. et al. // Journal of Fuel Chemistry and Technology. 2010. Vol. 38. P. 684.*
 12. *Борисов И.М., Газизова З.Ш., Шаяхметова Г.Р. и др. // Нефтехимия. 2015. Т. 55. № 3. С. 236 (Borisov I.M., Gazizova Z.Sh., Shayakhmetova G.V. et al. // Petrol. Chemistry. 2015. Vol. 55. N 3. P. 224).*
 13. *Рахманов Э. В., Тараканова А. В., Валиева Т. и др. // Нефтехимия. 2014. Т. 54. № 1. С. 49 (Rakhmanov E.V., Tarakanova A.V., Valieva T. et al. // Petrol. Chemistry. 2014. Vol. 54. N 1. P. 48).*
 14. *Gobara H.M., Nessim M.I., Zaky M.T. et al. // Catal. Letters. 2014. Vol. 144. N 6. P. 1043.*
 15. *Chavez-Miyauchi T. E., Zamudio-Rivera L. S., Barba-Lopez V. // Energy & Fuels. 2013. Vol. 27. P. 1994.*
 16. ГОСТ 5985-79. Нефтепродукты. Метод определения кислотности и кислотного числа.
 17. *Zhu L., Wang Y., Wang S. // Journal of Petroleum Science and Engineering. 2018. Vol. 163. P. 37.*
 18. *Преч Э., Бюльманн Ф., Аффельтер К. // Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных (Structure Determination of Organic Compounds. Tables of Spectral Data) / Пер. с англ. Б.Н. Тарасевича. М., 2006. С. 251.*

Поступила в редакцию 23.01.2018

Получена после доработки 05.02.2019

Принята к публикации 06.02.2019

OXIDATIVE TREATMENT EFFECT ON THE PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF CRUDE OIL

R.A. Fedorov¹, A.V. Akopyan¹, I.S. Balakin², A.V. Anisimov¹, E.A. Karakhanov¹

*(Lomonosov Moscow State University ¹Chemistry faculty, department of petrochemistry; ²Geological faculty, department of geology and geochemistry of combustible minerals; *e-mail: sulfur45@mail.ru)*

The effect of oxidative processes on the physicochemical parameters of crude oils is evaluated. The physicochemical parameters of the crude oil have been determined, among which: the acidity of the individual oil fractions, the elemental composition, density and viscosity, and data on the IR spectra of the oil fractions and crude oil are presented.

Key words: oil, oxidative processing, physicochemical properties.

Сведения об авторах: *Федоров Роман Александрович* – аспирант кафедры химии нефти и органического катализа химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова (romafedorof@yandex.ru); *Акопян Аргам Виликович* – ст. науч. сотр. кафедры химии нефти и органического катализа химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, канд. хим. наук (arvchem@yandex.ru); *Балакин Игорь Сергеевич* – студент геологического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова (igor.balakin.1996@mail.ru); *Анисимов Александр Владимирович* – профессор кафедры химии нефти и органического катализа химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, докт. хим. наук (sulfur45@mail.ru); *Караханов Эдуард Аветисович* – зав. кафедрой химии нефти и органического катализа химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, докт. хим. наук.